

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Владимирский государственный университет  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Н. А. ОРЛИН

# НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химия d-элементов

Учебное пособие



Владимир 2012

УДС 546  
ББК 24.1  
О-66

Рецензенты:

Доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой химии  
Владимирского государственного гуманитарного университета  
*Н. П. Ларионов*

Кандидат химических наук, доцент кафедры химии Владимирского государственного гуманитарного университета  
*С. Ю. Морев*

Печатается по решению редакционно-издательского совета ВлГУ

**Орлин, Н. А.**

Неорганическая химия. Химия d-элементов : учеб. пособие /  
О-66 Н.А. Орлин ; Владим. гос. ун-т имени Александра Григорьевича и  
Николая Григорьевича Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ,  
2012. – 100 с.  
ISBN 978-5-9984-0270-8

Содержит материал по химии d-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева и их основных соединений.

Предназначено для студентов 1-го курса очной формы обучения специальности 020100 – химия (бакалавриат). Может быть использовано студентами других специальностей, изучающими раздел неорганической химии в курсе общей химии.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Библиогр.: 16 назв.

УДК 546  
ББК 24.1

ISBN 978-5-9984-0270-8

© ВлГУ, 2012

## Оглавление

Предисловие.....	5
Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ (Sc, Y, La, Ac) .....	7
§ 1.1. Общая характеристика .....	7
§ 1.2. Нахождение в природе .....	7
§ 1.3. Способы получения .....	8
§ 1.4. Физические свойства .....	8
§ 1.5. Химические свойства .....	8
§ 1.6. Характеристика химических соединений .....	10
§ 1.7. Применение .....	12
Вопросы для самопроверки .....	12
Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ТИТАНА (Ti, Zr, Hf, Rf) .....	13
§ 2.1. Общая характеристика .....	13
§ 2.2. Нахождение в природе .....	14
§ 2.3. Способы получения .....	14
§ 2.4. Физические свойства .....	14
§ 2.5. Химические свойства .....	15
§ 2.6. Характеристика химических соединений .....	17
§ 2.7. Применение .....	20
Вопросы для самопроверки .....	21
Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ (V, Nb, Ta, Db) .....	22
§ 3.1. Общая характеристика .....	22
§ 3.2. Нахождение в природе .....	22
§ 3.3. Способы получения .....	23
§ 3.4. Физические свойства .....	23
§ 3.5. Химические свойства .....	24
§ 3.6. Характеристика химических соединений.....	25
§ 3.7. Применение .....	30
Вопросы для проверки .....	30
Глава 4. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ХРОМА (Cr, Mo, W, Sg) .....	32
§ 4.1. Общая характеристика .....	32
§ 4.2. Нахождение в природе .....	33
§ 4.3. Способы получения .....	34
§ 4.4. Физические свойства .....	34
§ 4.5. Химические свойства .....	35
§ 4.6. Характеристика химических соединений .....	37
§ 4.7. Применение .....	44
Вопросы для самопроверки .....	46
Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА (Mn, Tc, Re) .....	46
§ 5.1. Общая характеристика .....	46
§ 5.2. Нахождение в природе .....	47
§ 5.3. Способы получения .....	47

§ 5.4. Физические свойства .....	48
§ 5.5. Химические свойства .....	48
§ 5.6. Характеристика химических соединений .....	50
§ 5.7. Применение .....	55
Вопросы для самопроверки .....	55
Глава 6. ЭЛЕМЕНТЫ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА (Fe, Co, Ni) .....	56
§ 6.1. Общая характеристика .....	56
§ 6.2. Нахождение в природе .....	57
§ 6.3. Способы получения .....	58
§ 6.4. Физические свойства .....	58
§ 6.5. Химические свойства .....	59
§ 6.6. Характеристика химических соединений .....	60
§ 6.7. Применение .....	68
Вопросы для самопроверки .....	69
Глава 7. ЭЛЕМЕНТЫ СЕМЕЙСТВА РУТЕНИЯ И ОСМИЯ (Ru, Rh, Pd, Os, Yr, Pt) .....	70
§ 7.1. Общая характеристика .....	70
§ 7.2. Нахождение в природе .....	71
§ 7.3. Способы получения .....	72
§ 7.4. Физические свойства .....	72
§ 7.5. Химические свойства .....	73
§ 7.6. Характеристика химических соединений .....	74
§ 7.7. Применение .....	76
Вопросы для самопроверки .....	76
Глава 8. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЕДИ (Cu, Ag, Au) .....	77
§ 8.1. Общая характеристика .....	77
§ 8.2. Нахождение в природе .....	78
§ 8.3. Способы получения .....	78
§ 8.4. Физические свойства .....	79
§ 8.5. Химические свойства .....	79
§ 8.6. Характеристика химических соединений .....	81
§ 8.7. Применение .....	87
Вопросы для самопроверки .....	88
Глава 9. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА (Zn, Cd, Hg) .....	88
§ 9.1. Общая характеристика .....	88
§ 9.2. Нахождение в природе .....	89
§ 9.3. Способы получения .....	89
§ 9.4. Физические свойства .....	90
§ 9.5. Химические свойства .....	91
§ 9.6. Характеристика химических соединений .....	93
§ 9.7. Применение .....	96
Вопросы для самопроверки .....	97
Рекомендательный библиографический список .....	98

## Предисловие

К элементам побочных подгрупп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева относятся так называемые d-элементы. В атомах этих элементов последние электроны заполняют d-подуровень предвнешнего квантового уровня.

Так как на d-подуровне максимально может разместиться 10 электронов, то в каждом большом периоде может находиться на более десяти d-элементов. Полностью заполненными d-элементами являются периоды IV, V, VI. Седьмой период начинается с актиния, и далее идут элементы, полученные при помощи ядерных реакций. Их период жизни небольшой, свойства не изучены, поэтому в данном пособии они не рассматриваются.

Все d-элементы являются металлами. В пределах d-подуровня у данных металлов радиусы атомов меняются незначительно (d-сжатие составляет всего 0,3 Å, это приводит к тому, что свойства металлов в горизонтальном ряду близки. Главным образом различие в химических свойствах элементов обусловлены разным количеством электронов на d-подуровне.

У элементов в вертикальных столбцах, т.е. в подуровнях, одинаковое число электронов на внешнем (s-) и предпоследнем (d-) квантовых подуровнях и незначительное изменение в радиусах атомов обуславливает идентичность свойств элементов и однотипных соединений.

Изложение материала по рассмотрению свойств d-элементов идет в порядке накопления электронов на d-подуровне. Но это не значит, что изучение свойств d-элементов нужно проводить в такой последовательности. Каждая глава является самостоятельной и представляет собой законченный фрагмент химии данной подгруппы химических элементов и их соединений.

При изучении химии d-элементов целесообразно ещё раз повторить теоретический материал общей химии, особенно теорию строения атомов

и химической связи. Этот материал изложен в трех частях учебного пособия «Общая и неорганическая химия», авторов Н.А. Орлина и В.А. Кузурман, изданных чуть раньше.

Материал каждой главы построен по идентичным параграфам: общая характеристика элементов; нахождение в природе; способы получения; физические свойства; химические свойства; характеристика наиболее типичных соединений элементов данной подгруппы; области применения. Каждая глава заканчивается вопросами для самопроверки. Такое расположение материала логически оправдано.

## Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ (Sc, Y, La, Ac)

### § 1.1. Общая характеристика

В III – V группу (подгруппу скандия) входят скандий Sc, иттрий Y, лантан La и актиний Ac. Эти четыре элемента относятся к группе d-элементов. За лантаном следуют 14 элементов под названием «лантаноиды», а за актинием – 14 элементов, названных «актиноидами». Лантаноиды и актиноиды относятся к группе f-элементов, так как у них последние электроны заполняют f-подуровень. Электронные конфигурации внешних подуровней атомов Sc, Y, La и Ac могут быть изображены общей формулой  $(n - 1)d^n s^2$ . (Здесь n – номер периода, d и s – соответствующие подуровни).

Как видно из данной электронной формулы, у элементов скандия, иттрия, лантана и актиния начинает заполняться d-подуровень. Это первые элементы в каждом периоде, с которых начинается d-ряд. У данных элементов имеется по 3 валентных электрона  $d^1 s^2$ , следовательно, в химических соединениях максимальная валентность равна трём. Этим данные элементы похожи на алюминий.

Содержание элементов в земной коре составляет (массовые %): Sc =  $6 \cdot 10^{-4}$ , Y =  $2,8 \cdot 10^{-3}$ , La =  $1,8 \cdot 10^{-3}$ , Ac =  $6 \cdot 10^{-10}$ .

Скандий открыт в 1879 г. Л. Нильсоном, иттрий – в 1794 г. Ю. Гадолином, лантан – в 1839 г. К. Мосандером, актиний – в 1899 г. А. Дебверном.

### § 1.2. Нахождение в природе

Обычно первых три элемента (Sc, Y, La) встречаются в рудах совместно с элементами группы лантаноидов, цирконием, гафнием, торием и др. Содержание актиния в урановых рудах составляет около 0,06 мг на 1 т урана. Основными природными соединениями являются следующий минералы:

Скандия – Sc<sub>2</sub> [ Si<sub>2</sub> O<sub>7</sub> ] – тортвейтит, Sc ( PO<sub>4</sub> ) · 2H<sub>2</sub>O – стереттит;

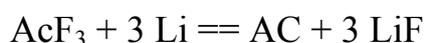
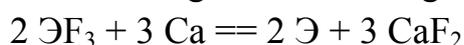
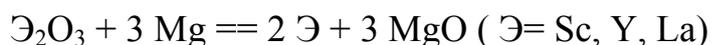
Иттрия –  $YPO_4$  – ксенотим,  $Y_2[Si_2O_7]$  – толенит,  $Be_2Y_2FeSi_2O_{10}$  – гадолинит;

Лантана –  $(Ce, La, Tm, Y)PO_4$  – моноцит,  $(Ce, La)CO_3 \cdot F$  – бастнезит.

Актиний присутствует в минералах урана и торне.

### § 1.3. Способы получения

Обычно эти металлы получают либо электролизом расплавов галогенидов, либо металлотермическим восстановлением из фторидов или оксидов:



Актиний получают искусственным путем в ядерных реакторах.

### § 1.4. Физические свойства

Все металлы подгруппы скандия внешне похожи. В компактном виде имеют серебристо-белый цвет. Скандий и иттрий являются легкими металлами, их плотность меньше  $5 \text{ г/см}^3$ . У скандия она равна  $2.99 \text{ г/см}^3$ , а у иттрия –  $4.47 \text{ г/см}^3$ . Плотность лантана  $6.15 \text{ г/см}^3$  и актиния  $10.1 \text{ г/см}^3$ . Они уже в группе тяжелых металлов. Что касается температуры плавления, то только у лантана она ниже  $1000^\circ\text{C}$  (а именно  $921^\circ\text{C}$ ). У остальных металлов  $t_{\text{пл.}}$  выше  $1000^\circ\text{C}$ :  $t_{\text{пл.}} Sc = 1541^\circ\text{C}$ ,  $Y = 1522^\circ\text{C}$ ,  $Ac = 1050^\circ\text{C}$ . Электропроводность металлов низкая. Относительная электропроводность (за единицу взята электропроводность ртути Hg – 1) скандия 1.5, иттрия – 1.45, лантана – 1.7. (Для сравнения: электропроводность меди, в этих единицах равна 57.5).

### § 1.5. Химические свойства

Скандий, иттрий, лантан, актиний являются весьма активными металлами. По химической активности они уступают только щелочными и щелочноземельными металлам.

Рассмариваемые элементы являются очень активными металлами, по многим свойствам напоминают магний и кальций. В соединении степень окисления +3.

### *Взаимодействие с простыми веществами*

С водородом металлы реагируют при температуре 300 – 400 °С, образуя гидриды состава ЭН<sub>3</sub>



С галогенами металлы образуют галогениды, которые можно выразить общей формулой ЭГ<sub>3</sub> ( где Э = Sc, Y, La, Al; Г = F, Cl, Br, J):



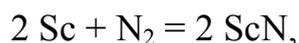
При температуре выше 200 °С металлы активно окисляются кислородом. Оксиды имеют химическую формулу Э<sub>2</sub>О<sub>3</sub>:



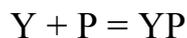
Взаимодействие с серой приводит к образованию сульфидов состава S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( реже ЭS ):



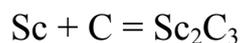
С азотом при высоких температурах ( t ≈ 1000 °С ) образуются нитриды ЭN:



с фосфором – фосфида ЭР:



При высоких температурах реакций с углеродом приводят к образованию карбидов, состав которых в зависимости от соотношения металла и углерода может быть разным ЭС, Э<sub>2</sub>С<sub>3</sub>, ЭС<sub>2</sub>:



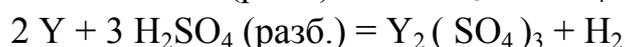
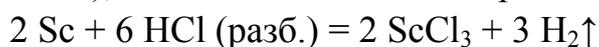
В расплавленном состоянии данные металлы при смешивании друг с другом и с другими металлами образуют сплавы. (Сплавы – это твердые смеси, состоящие из атомов исходных металлов и, возможно, из интерметаллических соединений).

### *Реакции с важнейшими реагентами*

Скандий, лантан, иттрий в холодной воде пассивируются, но с горячей водой реагируют, вытесняя водород:



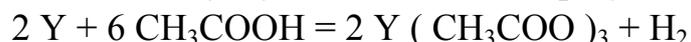
Со щелочами не взаимодействуют, легко растворяются в кислотах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( разб., конц.), HNO<sub>3</sub> – любой концентрации:





В плавиковой кислоте HF и в смеси  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  металлы пассивируются.

При взаимодействии с уксусной кислотой образуются ацетаты:

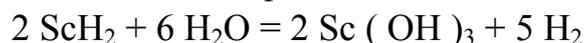


## § 1.6. Характеристика химических соединений

Практически во всех соединениях элементы подгруппы скандия проявляют степень окисления +3. Однако в ряде бинарных соединений с бором, углеродом, кремнием, азотом, фосфором, серой состав не соответствует стехиометрии:  $\text{ScN}$ ,  $\text{LaC}_2$ ,  $\text{Sc}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Sc}_3\text{Si}_5$ ,  $\text{ScSi}_2$  и т.д. Эти соединения тугоплавкие, часто обладают металлическими свойствами. Устойчивость бинарных соединений от Sc до Ac растет.

Соединения с водородом – гидриды – имеют состав:  $\text{ЭH}_2$  (при недостатке водорода) или  $\text{ЭH}_3$  (при избытке). Гидриды – твердые вещества, обладают электропроводностью.

Гидрид  $\text{ЭH}_2$  окисляется кислородом и взаимодействуют с водой:



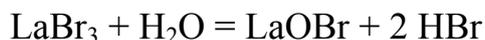
### *Галогениды*

Галогениды металлов подгруппы скандия получают либо прямым взаимодействием металлов с галогенами, либо растворением металлов в галоген-водородных кислотах. Все галогениды при обычных условиях – твердые вещества с высокими температурами плавления (от 700 до 1400 °C).

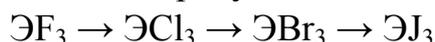
Фториды – самые устойчивые из галогенидов. Они негигроскопичны и нерастворимы в воде. Хлориды, бромиды и иодиды при растворении подвергаются гидролизу:



При нагревании гидролиз идет с образованием оксогалогенидов:



Устойчивость галогенидов в ряду



убывает  $\text{ScCl}_3$  – хлорид скандия (III), белый летучий порошок, расплывается на воздухе. Кроме реакций гидролиза, взаимодействует со щелочами, образует комплексы.





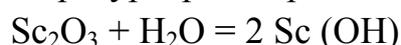
Хлорид скандия используют для получения из сплава электролизом чистого металла.



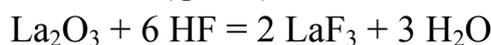
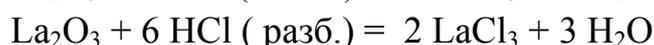
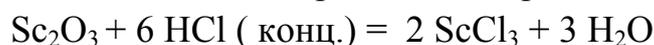
### Оксиды

Практически все оксиды соответствуют основной степени окисления элементов +3. Они представляют собой белые кристаллические вещества, в прокаленном виде растворяются в воде и щелочах, протекает растворение.

При повышении температуры растворимость усиливается:



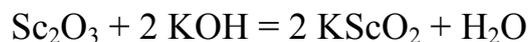
Взаимодействие с кислотами приводит к образованию солей:



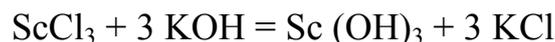
В направлении  $\text{Sc}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ac}_2\text{O}_3$

Происходит усиление основных свойств оксидов.

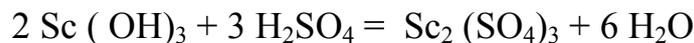
Оксид скандия  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  проявляет признаки амфотерности: при сплавлении с гидроксидами щелочных элементов образуются диоксоскандиоты:



Гидроксиды  $\text{Э (OH)}_3$  выподают в виде белых слизистых осадков при добавлении к водным растворам солей скандия, иттрия и лютеция водных растворов гидроксида щелочных элементов:



При взаимодействии гидроксидов с кислотами образуются соли:



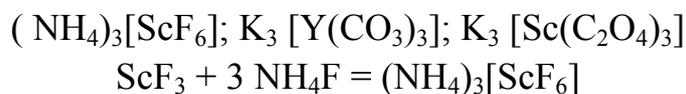
Соли элементов подгруппы скандия образуются либо при непосредственном взаимодействии элементов с кислотами, либо по реакциям оксидов или гидроксидов с кислотами.

Сульфаты  $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$  получают при взаимодействии  $\text{Э}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Э(OH)}_3$  и  $\text{Э}_2(\text{CO}_3)_3$  с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

При этом образуются кристаллогидраты:  $\text{Sc}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_4) \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ . Сульфаты хорошо растворимы в воде.

Нитраты  $\text{Э(NO}_3)_3$  получают действием  $\text{HNO}_3$  на металлы или их оксиды. Высшие кристаллогидраты имеют состав  $\text{Э(NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . При нагревании нитраты превращаются в основные соли, а затем в оксиды.

К малорастворимым солям элементов подгруппы скандия относятся карбонаты, фосфаты, фториды и оксалаты. Они бесцветные кристаллические вещества, способные к образованию комплексов при избытке лигандов:



Сульфаты элементов при избытке сульфат-ионов тоже образуют комплексы:



## § 1.7. Применение

Скандий, иттрий и лантан применяются в качестве лигирующих добавок при получении специальных сплавов, стойких к высоким температурам и коррозии. Так как скандий сочетает в себе высокую теплостойкость, легкость, прочность и значительную химическую и коррозионную стойкость, то он является конструктивным материалом в авиации, ракетостроении и космической технике.

Оксиды  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  применяются в производстве огнеупорной керамики, ферритов, лазерных материалов, люминофоров, а также в качестве катализаторов в различных химических процессах. Оксид  $La_2O_3$  идет на изготовление лазурей и оптических стекол. Оксиды  $Y_2O_3$  и  $La_2O_3$  используются в качестве основных компонентов высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

Биологическая роль элементов подгруппы скандия не выявлена. Есть предположения что Sc и Y могут быть канцерогенноопасными. Соединения актиния ядовиты, работа с ними опасна, так как они являются альфа-излучателями.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать электронные формулы атомов элементов подгруппы скандия.
2. Выявить валентные электроны и написать для них значения четырех квантовых чисел.
3. Привести примеры соединений, в которых элементы встречаются в природе.
4. Какими способами элементы получают в чистом виде? Написать уравнения соответствующих реакций.

5. Дать характеристики физических свойств металлов подгруппы скандия.
6. Привести примеры реакций взаимодействия скандия и иттрия с элементарными веществами.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия скандия, иттрия, лантана с кислотами.
8. Дать характеристику бинарных соединений скандия.
9. Описать свойства хлорида скандия (+3). Написать соответствующие уравнения реакций.
10. Дать характеристику оксидов скандия, иттрия и лантана.
11. Привести примеры солей и комплексных соединений, назвать способы их получения и свойства.
12. Перечислить области применения Sc, Y, La и их соединений.

## **Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ТИТАНА (Ti, Zr, Hf, Rf)**

### **§ 2.1. Общая характеристика**

Электронная конфигурация внешнего квантового уровня элементов IV – V группы может быть изображена общей электронной формулой  $(n-1)d^2ns^2$ . Для титана, циркония, гафния наиболее характерной степенью окисления является +4. В ряду Ti – Zr – Hf устойчивость соединений с высшей степенью окисления возрастает. У титана, наряду со степенью окисления +4 ( $TiO_2$ ) встречаются соединения со степенью окисления +2 ( $TiO$ ,  $TiF_2$ ) и со степенью окисления +3 ( $Ti_2O_3$ ,  $TiF_3$ ). Основные соединения циркония и гафния содержат эти элементы в степени окисления +4 ( $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ). Резерфордий как элемент получен недавно искусственным путем, свойства его соединений еще не изучены.

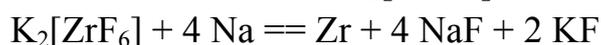
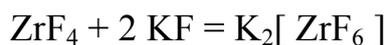
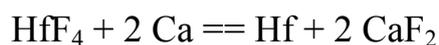
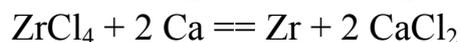
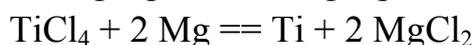
Титан был открыт в 1791 г. английским химиком У. Грегором, и независимо от него в 1795 г. немецкий химик М. Клапрот открыл этот элемент в  $TiO_2$  и назвал его титаном. Цирконий тоже открыт М. Клапротом в 1789 г. и назван так от названия минерала  $ZrSiO_4$  – циркон (золотистый). Гафний выделен в 1922 г. из цирконового руды, синтезирован в 1964 г. советскими учеными и был назван курчатовием. Затем этот элемент был получен в США. Комиссия IUPAC назвала этот элемент резерфордием.

## § 2.2. Нахождение в природе

Титан является довольно распространенным элементом в земной коре. Его основные минералы – рутил  $TiO_2$ , ильменит  $FeTiO_3$  и перовскит  $CaTiO_3$ . Цирконий и гафний относятся к группе рассеянных элементов. Наиболее важными минералами циркония являются циркон  $ZrSiO_4$  и баддалеит  $ZrO_2$ . Гафний самостоятельных минералов не имеет, он всегда сопутствует цирконию в виде притеси.

## § 2.3. Способы получения

Данные металлы получают металлотермическим восстановлением восстановлением хлоридов, фторидов или фторидных комплексов:



Полученные металлотермическим методом металлы могут содержать примеси, ухудшающие их свойства. Такие черновые металлы очищают от примесей йодидным методом – методом транспортных реакций. Сначала металл взаимодействует с йодом, затем тетраиодид металла (в вакууме) разлагают на чистый металл с выделением йода.

## § 2.4. Физические свойства

Титан, цирконий, гафний в компактном виде, т.е. в виде слитков, являются твердыми серебристо-белого цвета металлами. Они имеют хорошие показатели: высокую пластичность, ковкость, хорошо поддаются механической обработке.

Металлы, очищенные от примесей, характеризуются высокой коррозионной стойкостью, благодаря образованию на их поверхности плотной защитной пленки из диоксида металла ( $MeO_2$ ).

Температурные показатели следующие:

	$T_{\text{плавления}}, ^\circ C$	$T_{\text{кип}}, ^\circ C$
Ti.....	1640	3287
Zr.....	1852	4377
Hf.....	2227	4602

Электропроводность, если брать электропроводность ртути за 1,  $Ti = 1$ ,  $Zr = 2$ ,  $Hf = 3$ .

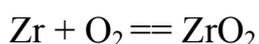
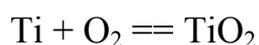
Плотность ( $г/см^3$ )  $Ti = 4,54$  (титан относится к группе легких металлов);  $Zr = 6,51$ ;  $Hf = 13,31$  – к группе тяжелых металлов.

## § 2.5. Химические свойства

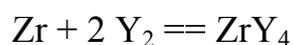
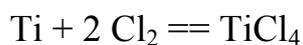
В компактном виде титан, ещё в большей степени цирконий и гафний при обычных условиях являются весьма химически инертными металлам. Об этом свидетельствует памятник покорителям космоса в Москве, сделанный из титана. Он стоит более полусотни лет, не окисляется и блестит. Причиной химической инертности металлов является оксидная пленка, которой они покрыты. Она очень плотная, компактная и стойкая в условиях атмосферы. При нагревании оксидная защита металлов начинает разрушаться и их активность также возрастает. Химическая активность металлов также возрастает при увеличении степени дисперсности. Измельченные в порошок металлы всегда более активные, чем в компактном виде. В порошкообразном состоянии металлы пирофорны.

### *Взаимодействие с простыми веществами*

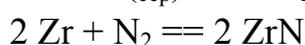
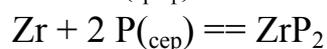
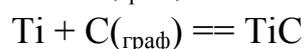
При температуре красного каления металлы сгорают в кислороде, образуя диоксиды  $ЭO_2$ :



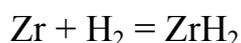
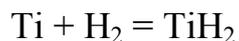
Примерно при таких же температурах взаимодействуют с галогенами и серой, образуя галогениды  $ЭГ_2$ , и сульфиды  $ЭС_2$ :



При температурах 800 – 2000 °С металлы взаимодействуют с фосфором, азотом, углеродом, образуя фосфиды, нитриды, карбиды, соединения с переменным составом ( $Э_xP_y$ ,  $Э_xN_y$ ,  $ЭС_{1-x}$ ), т.е. нестехиометрические соединения:



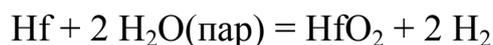
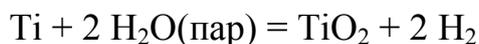
С водородом металлы при температуре выше 300 °С образуют гидриды, главным образом состава ЭН<sub>2</sub>:



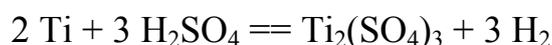
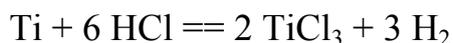
### *Реакции с важнейшими реагентами*

Все металлы имеют отрицательные стандартные потенциалы. Их значения следующие: Это значит, что данные металлы способны вытеснять водород из воды и кислот. Однако оксидная пленка на поверхности металлов тормозит протекание реакции. Титан, цирконий и гафний химически устойчивы во многих агрессивных средах.

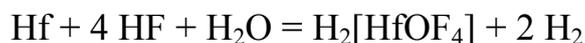
Вытеснение водорода из воды возможно только при температуре 800 °С для титана, 300 °С для циркония и гафния



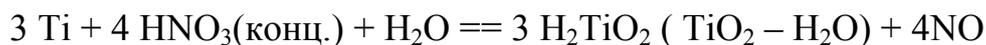
Титан при нагреве взаимодействует с соляной и разбавленной серной кислотами ( Zr и Hf – не взаимодействуют):



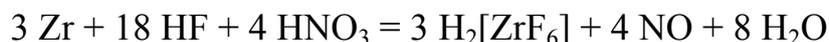
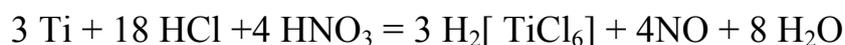
Цирконий и гафний реагируют с плавиковой кислотой:



Очень медленно титан растворяется в разбавленной и концентрированной азотной кислоте, так как реакции препятствует образование на поверхности металла слоя титановой кислоты:



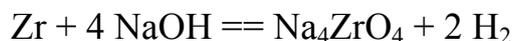
Все металлы активно взаимодействуют со смесями кислот: царской водкой (HCl + HNO<sub>3</sub>) и смесью HF + HNO<sub>3</sub>:



Порошкообразный титан медленно растворяется в концентрированных растворах щелочи:

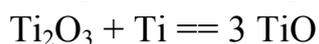
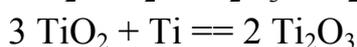
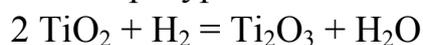


При сплавлении взаимодействие металлов приводит к образованию солей ортокислот (H<sub>4</sub>ЭО<sub>4</sub>)



## § 2.6. Характеристика химических соединений

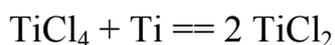
Соединения с низшими степенями окисления металлов +2, +3 характерны только для титана. Среди них прежде всего нужно отметить оксиды. Они могут быть получены восстановлением  $\text{TiO}_2$  водородом, углеродом или металлом при высоких температурах:



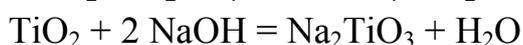
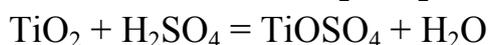
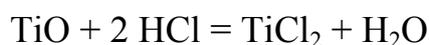
$\text{Ti}_2\text{O}_3$  – темно-фиолетовые кристаллы, тугоплавкие, химически инертные.  $\text{TiO}$  – кристаллы бронзового цвета, по структуре напоминают  $\text{NaCl}$ , растворяются в горячей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Хлорид титана  $\text{TiCl}_2$  можно получить из  $\text{TiCl}_4$  восстановлением металлическим титаном:



С ростом степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства оксидов. Так,  $\text{TiO}$  проявляет основные свойства, а  $\text{TiO}_2$  – уже амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств:



С увеличением степени окисления элемента усиливается тенденция к комплексообразованию.

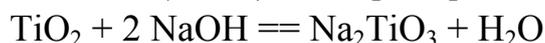
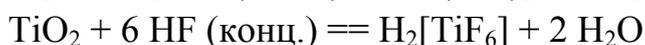
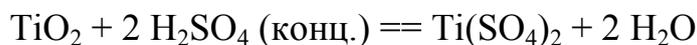
В комплексах  $\text{Ti}^{4+}$  наиболее характерны координационные числа (к.ч.) 6, реже 4. (например,  $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ). В комплексах  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$ , кроме к.ч. 6, более характерны координационные числа 7 и 8 (например,  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{ZrF}_6]^{4-}$ ).

### *Оксиды*

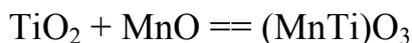
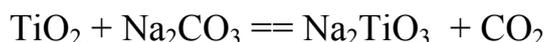
Оксиды в степени окисления металлов +4 можно изобразить общей формулой  $\text{ЭO}_2$ , их иногда называют диоксидами.  $\text{ЭO}_2$  – белые кристаллические вещества, практически нерастворимые в воде, щелочах и разбавленных кислотах.

$\text{TiO}_2$  – оксид титана (IV), диоксид титана. Белый порошок, при нагревании желтеет, но термически устойчив. Из раствора осаждается в виде гидрата  $\text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , который обезвоживается до  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ :  $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

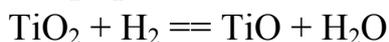
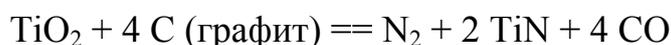
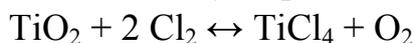
TiO<sub>2</sub> весьма химически стоек, особенно если его прокалить. Он не реагирует ни с водой, ни с разбавленными кислотами, щелочами. Однако разлагается горячими растворами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF, концентрированными щелочами:



При высоких температурах реагирует с карбонатами и оксидами металлов.



Взаимодействует с галогенами, углеродом, водородом:



Диоксиды циркония ZrO<sub>2</sub> и гафния HfO<sub>2</sub> проявляют идентичные свойства.

### *Галогениды*

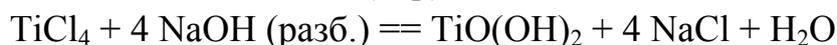
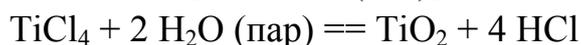
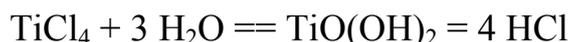
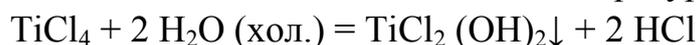
Все галогениды при обычных условиях являются твердыми веществами. Исключение имеет TiCl<sub>4</sub>, он жидкий.

Тетрагалогениды ЭГ<sub>4</sub> обычно получают нагреванием диоксидов с углем в атмосфере галогена:



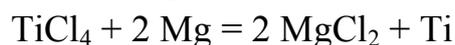
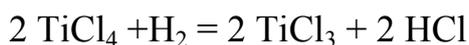
Тетрагалогениды являются летучими веществами, они химически активные соединения. Наиболее широкое применение имеет TiCl<sub>4</sub>. TiCl<sub>4</sub> – хлорид титана (IV), тетрахлорид.

TiCl<sub>4</sub> – низкоящая жидкость, во влажном воздухе разлагается (дымит). Достаточно реакционное соединение: реагирует с водой, щелочами, раствором аммиака. Реакция с водой зависит от температуры:



Выступая в качестве окислителя, TiCl<sub>4</sub> восстанавливается типичными восстановителями:





Вступает в реакции комплексообразования:



Тетраиодиды при высоких температурах (1000 – 1400 °С) распадаются на йод и металл, поэтому их используют для получения чистых металлов.

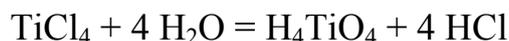
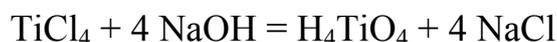
### *Гидроксиды и соли*

Гидроксидами Ti, Zr, Hf называют их гидратированные диоксиды, которые представляют формулой  $\text{ЭO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . При значении  $x = 2$  получается тетрагидроксид  $\text{Э}(\text{OH})_4$ .

Так как гидроксиды проявляют кислотные свойства, то их обычно представляют как кислоты  $\text{H}_4\text{ЭO}_4$ .

Из гидроксидов известна студнеобразная ортотитановая кислота  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ . Кроме ортокислоты известна также более инертная метатитановая кислота  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ .

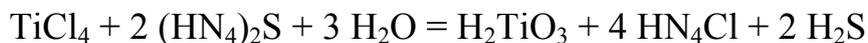
Ортотитановая кислота образуется действием на соединения  $\text{Ti}^{4+}$  либо растворов щелочей, либо карбонатов щелочных металлов. Она также образуется при гидролизе  $\text{TiCl}_4$ :



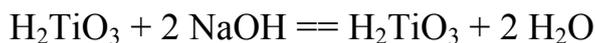
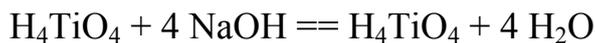
Метатитановая кислота выделяется при нагревании ортотитановой кислоты:



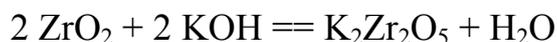
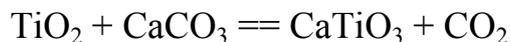
Её можно также получить при взаимодействии  $\text{TiCl}_4$  с различными гидролизующими реагентами в растворе:



$\text{H}_4\text{TiO}_4$  и  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  – очень слабые кислоты. Ортотитановая кислота растворяется в неорганических кислотах:



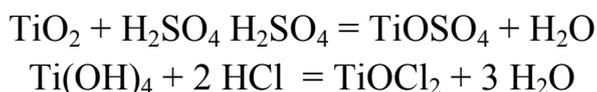
Титанаты, цирконаты и гафнаты обычно получают сплавлением со щелочами или карбонатами:



( $K_2Zr_2O_5$  – дицирконат калия).

Титанаты, цирконаты и гафнаты щелочных металлов растворяются в воде, другие - в воде нерастворимы, но разлагаются кислотами.

При взаимодействии оксидов или гидроксидов титана, циркония и гафния с кислотами образуются не средние соли, а соответствующие оксо-соли:



Данные оксосоли содержат катион  $TiO^{2+}$ , который называется титанил- катион. Соответственно в реакциях образуются сульфат титанила  $TiOSO_4$  и хлорид титанила  $TiOCl_2$ .

Аналогические катионы существуют и у циркония  $ZrO^{2+}$  - цирконил-катион и у гафния  $HfO^{2+}$  - гафнил-катион.

## § 2.7. Применение

Металлические титан, цирконий и гафний имеют широкое применение в качестве лигирующих добавок к сталям для повышения их прочности, коррозионной стойкости и твердости.

Титан является очень важным конструкционным материалом для современной техники. Титан и его сплавы отличаются легкостью, прочностью, тугоплавкостью и химической стойкостью при обычных температурах, поэтому используются в самолето- и ракетостроении.

Цирконий и гафний – незаменимые конструкционные материалы в ядерных реакторах.

Высокая прочность титана и его инертность к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, делают его незаменимым материалом для протезирования (протезы костей, орматура искусственного клапона сердца и др.).

Из карбидов и нитридов титана и циркония, обладающих высокой твердостью, изготавливают резцы, сверла, шлифовальные материалы. Борид  $TiB_2$  идет на изготовления турбин.

Большое применение имеет  $TiO_2$ . Белила на основе  $TiO_2$  характеризуются высокой светостойкостью и прочностью.  $TiO_2$  – пигмент для пластмасс, эмалей, добавка к керамике. Кристаллический  $TiO_2$  (рутил) идет на изготовления ювелирных изделий.  $TiO_2$  и соли используют в качестве катализаторов.

Соли титана применяют в качестве протравы тканей, кожи как дубильные вещества,  $\text{BaTiO}_2$  используют для изготовления электрических конденсаторов.

$\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrSiO}_4$  применяют в производстве огнеупоров для печей, труб и тиглей.

Мелкодисперсные титан и  $\text{TiO}_2$ , содержащиеся в воздухе, вызывают отек легких. При отравлении соединениями циркония и гафния появляются сильные боли в области головы и сердца. Попадание на кожу нагретого  $\text{TiCl}_4$  вызывает сильные ожоги. Гексафтороцирконаты являются ядами токсического действия.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать электронные формулы атомов титана, циркония и гафния.
2. Указать, на каких подуровнях находятся валентные электроны у атома титана. Написать значение четырех квантовых чисел для валентных электронов атома титана.
3. Назвать способы получения металлов в свободном виде.
4. Какие физические свойства характерны для титана, циркония и гафния?
5. Написать уравнения реакций взаимодействия титана с простыми веществами.
6. Написать уравнения реакций взаимодействия титана с кислотами.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия циркония со смесью кислот  $\text{HF} + \text{HNO}_3$ .
8. Цирконий при сплавлении взаимодействует со щелочами. Написать уравнение реакций.
9. привести пример соединений титана со степенями окисления +2 и +3.
10. Дать краткую характеристику оксидов титана  $\text{TiO}$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .
11. Написать уравнения реакций взаимодействия  $\text{TiO}_2$  с кислотами и щелочами.
12. Дать краткую характеристику диоксида титана  $\text{TiO}_2$ .
13. Дать краткую характеристику  $\text{TiCl}_4$ .
14. Написать уравнения реакций взаимодействия  $\text{TiCl}_4$  с активными восстановителями, щелочами, уравнение гидролиза.
15. Дать характеристику гидроксидов титана.
16. Написать уравнения реакций получения ортотитановой и метатитановой кислот.

17. Привести пример солей: титанатов, цирконатов и гафнатов.
18. Написать формулы ионов: титаната, цирконата и гафната.
19. Перечислить области применения титана, циркония, гафния и их соединений.

## Глава 3. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ (V, Nb, Ta, Db)

### § 3.1. Общая характеристика

Электронная конфигурация внешнего квантового уровня элементов V – В группы (подгруппы ванадия) имеет вид  $(n-1)d^3ns^2$ . У атома ниобия происходит перескок электрона с s-подуровня на d-подуровень, поэтому конфигурация внешнего квантового уровня ниобия  $4d^45s^1$ . Следовательно, элементы подгруппы ванадия имеют пять валентных электронов.

Ванадий в химических соединениях имеет степени окисления +2, +3, +4 и +5. Для ниобия и тантала наиболее характерны соединения со степенью окисления +5.

Ванадий открыт в 1830 г. шведским химиком Н.Г. Сефстемом. Авторство открытия ниобия принадлежит английскому химику Ч. Хатчетту (1801 г.), а тантал в 1802 г. открыл шведский химик А.Г. Экеберг. Последний элемент из подгруппы ванадия – дубний – получен искусственно при ядерных реакциях в Дубне группой ученых под руководством Г.Н. Флерова.

### § 3.2. Нахождение в природе

Содержание в земной коре составляют в весовых процентах: ванадия –  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , ниобия –  $2,4 \cdot 10^{-3}$  и тантала –  $2,1 \cdot 10^{-4}$ . Все они относятся к группе рассеянных элементов. Обычно данные элементы встречаются в природе в виде небольших примесей в рудах других элементов, но имеют и свои минералы. Так, у ванадия известно более 65 минералов. Важнейшими минералами, содержащими V, Nb, Ta, являются:

Патронит  $VS_{2-2,5}$ ;

Ванадит  $3 Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ ;

Колумбит  $Fe(NbO_3)_2$ ;

Танталит  $Fe(TaO_3)_2$ ;

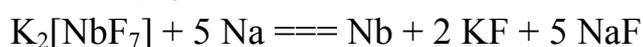
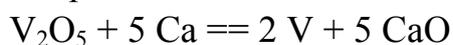
Лопарит (Na, Ce, Ca) (Nb, Ta, Ti)O<sub>3</sub>;

Пирохлор (Na, Ca ...)<sub>2</sub> (Nb, Ta ...)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(F, OH).

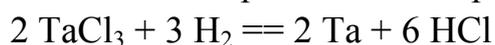
Однако основными источниками получения, например ванадия, являются бурые железняки и титано-магнетиты.

### § 3.3. Способы получения

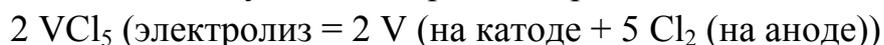
Перед получением ванадия, ниобия и тантала природное сырье сначала обогащают до необходимых концентраций, затем полученные концентраты переводят в оксидную форму V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> или в комплексные фториды типа K<sub>2</sub>[NbF<sub>7</sub>]. Из полученных соединений металлы восстанавливают металлотермическими методами:



Если в качестве исходного соединения брать галогенид металла, то в этом случае восстановление можно проводить водородом:



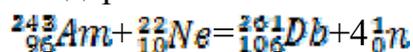
Металлы можно получать электролизом расплавов:



Очистка металлов от примесей проводится зонной плавкой или йодидным методом, по которому сначала получают йодиды металлов, а затем их разлагают при более высоких температурах:



Дубний Db получают ядерным синтезом:



### § 3.4. Физические свойства

Ванадий, ниобий и тантал – тугоплавкие металлы серо-стального цвета. Их температуры плавления (°C): V (1920); Nb (2470); Ta (3000). В чистом состоянии они хорошо поддаются механической обработке. Ковкость металлов возрастает от V к Ta. В частности, химически чистый ванадий мягок (режется ножом), а неочищенный – очень твердый, тверже стали. В вакуумных камерах при высоких температурах жидкий ванадий малолетуч; тантал – незначительно, а ниобий сильно распыляется. Все металлы парамагнитны. Они относятся к группе тяжелых металлов. Их плотность (г/см<sup>3</sup>) при 25 °C равна V (6,11), Nb (8,57), Ta (16,65).

Электропроводность металлов характеризуется следующими показателями: V (4,4), Nb (6,4), Ta (6,4) по сравнению с электропроводностью ртути, электропроводность которой принимают за 1. (В этой шкале электропроводность меди равна 57,5).

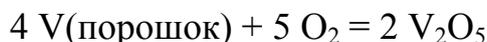
### § 3.5. Химические свойства

Стандартные электродные потенциалы металлов имеют отрицательные значения:  $\varphi^\circ V^{5+}/V = -0,25$  В;  $\varphi^\circ Nb^{5+}/Nb = -0,65$  В;  $\varphi^\circ Ta^{5+}/Ta = -0,81$  В.

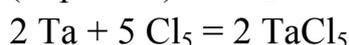
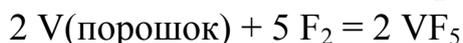
Это значит, что они должны бы быть достаточно активными веществами. Однако в обычных условиях V и особенно Nb и Ta отличаются большой стойкостью. Причиной стойкости является наличие у металлов плотной защитной оксидной пленки. Однако при нагревании или накаливании порошкообразных металлов их химическая активность возрастает.

#### *Взаимодействие с простыми веществами*

При высоких температурах (выше 500 °С) V, Nb, Ta взаимодействуют с кислородом, серой, галогенами, азотом, углеродом. При этом образуют оксиды, в которых металл имеет степень окисления +5:



В галогенидах высшая валентность металла равна 5:



Кроме пятивалентных галогенидов, могут образовываться галогены с нижней валентностью элементов: ЭГ<sub>3</sub>, ЭГ<sub>4</sub>.

Сульфиды, карбиды, нитриды V, Nb, Ta имеют переменный состав. Эти соединения нестехиометрические, т.е. не соответствующие валентности:



С водородом металлы образуют твердые растворы внедрения (гидриды переменного состава).

С другими металлами V, Nb, Ta образуют сплавы. В зависимости от соотношения сплавляемых металлов могут образовываться интерметаллические соединения.

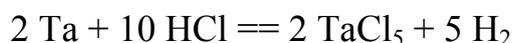
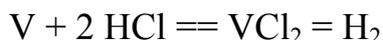
### *Реакции с важнейшими реагентами*

Хотя металлы имеют отрицательные стандартные электронные потенциалы, однако они устойчивы в воде и в разбавленной серной кислоте. Причиной их устойчивости являются оксидные пленки, которыми покрыты металлы и которые не растворяются в этих реагентах.

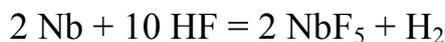
В концентрированной серной кислоте при нагревании растворяется только ванадий:  $V + 3 H_2SO_{4(\text{конц})} == VOSO_4 + 2 SO_2 + 3 H_2O$

Образующееся соединение  $VOSO_4$  называется сульфатом ванадила. (Здесь ион  $VO^{2+}$  называется ванадил-катион)

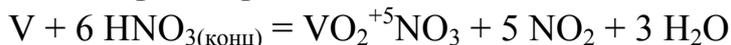
В HCl растворяются V и Ta:



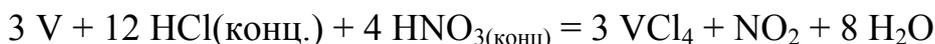
В HF не растворяются все три металла:



В разбавленной азотной кислоте металлы не растворяются. В концентрированной  $HNO_3$  растворяется только ванадий:



Все металлы активно взаимодействуют со смесями кислот ( $HCl + HNO_3$  или  $HF + HNO_3$ ):



При сплавлении в присутствии окислителя металлы образуют соли.



### **§ 3.6. Характеристика химических соединений**

В химических соединениях V, Nb, Ta проявляют разные степени окисления (от +2 до +5). Устойчивость и химическая активность соединений зависят от степени окисления элемента.

Соединения можно разделить на несколько следующих групп:

А) группа бинарных соединений (состоящих из двух элементов). Отдельно в этой группе выделяются галогениды и оксиды.

Б) группа кислородосодержащих анионных соединений – гидроксиды и соли.

В) комплексные соединения.

В бинарных соединениях реализуются все степени окисления. Однако наиболее устойчивыми являются соединения с высшей степенью окис-

ления элементов +5. При этом устойчивость соединений возрастает от ванадия к танталу. Это значит, что соединения ванадия в высшей степени окисления более активны, чем такие соединения ниобия и тантала. И, наоборот, соединения низших степеней окисления элементов менее стабильны. Их стабильность уменьшается от V к Ta.

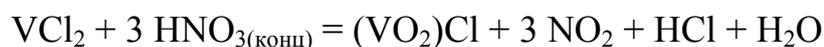
Соединения с водородом (гидриды) имеют нестехиометрический состав. Они являются твердыми растворами внедрения, в которых молекулы водорода внедряются в междоузельное пространство металлов.

Гидриды ( $\text{ЭH}_n$ ) – хрупкие металлоподобные порошки черного цвета, химически устойчивы.

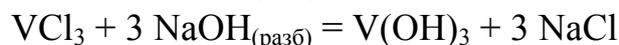
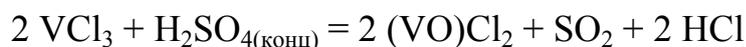
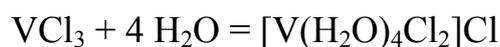
Бинарные соединения V, Nb, Ta с другими неметаллами – нитриды, карбиды, сульфиды, фосфиды, бориды и другие – имеют тоже нестехиометрические составы. Они отличаются значительной твердостью, коррозионной стойкостью, жаропрочностью и химической инертностью.

*Галогениды.* Ванадий имеет ряд галогенидов со степенями окисления V (+2, +3, +4, +5). Среди них наиболее известные:

$\text{VCl}_2$  – светло-зеленый дихлорид. В крупных кристаллах имеет черный цвет. Хорошо растворяется в воде, реагирует со щелочами, является сильным восстановителем:



$\text{VCl}_3$  – фиолетовый трихлорид, гигроскопичный, реагирует с водой, кислотами – окислителями, щелочами, проявляет сильные восстановительные свойства:

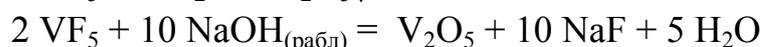
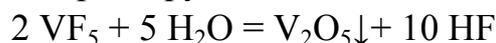


$\text{VCl}_4$  – тетрахлорид ванадия. Этот хлорид ванадия представляет собой тяжелую, вязкую летучую темно-красную жидкость. Реагирует с водой, концентрированными кислотами, щелочами:

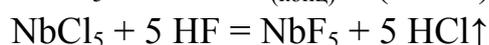
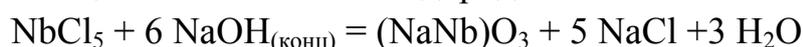


$\text{VCl}_5$  практически не существует. Известны фториды ванадия  $\text{VF}_3$ ,  $\text{VF}_4$  и  $\text{VF}_5$ .

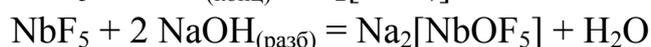
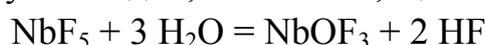
$\text{VF}_5$  – пентафторид ванадия. Агрегатное состояние зависит от условий хранения: либо это белое твердое вещество, либо бесцветная вязкая жидкость. Энергично реагирует с водой, щелочами:



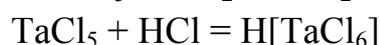
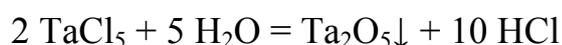
$\text{NbCl}_5$  – пентахлорид ниобия. При обычных условиях находится в твердом агрегатном состоянии, светло-желтого цвета, при нагревании становится темно-желтым. Легкоплавкое вещество, термически устойчивое. Растворяется в щелочах и галогеноводородных кислотах:



$\text{NbF}_5$  – пентафторид ниобия – белый, термически устойчивый фторид, реагирует с водой, кислотами, щелочами:



$\text{TaCl}_5$  – пентахлорид тантала. Белый легкоплавкий хлорид, но термически устойчивый. Реагирует с водой, галогеноводородными кислотами, щелочами:



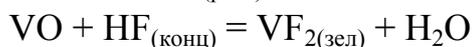
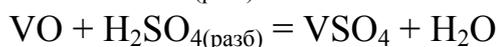
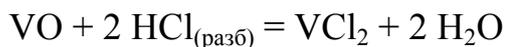
Для галогенидов ванадия (как и для других его соединений одинакового типа) характерна богатая цветовая гамма:  $\text{VCl}_4$  – коричневый,  $\text{VCl}_3$  – розовый,  $\text{VCl}_2$  – зеленый;  $\text{VF}_4$  – желтый,  $\text{VF}_3$  – зеленый,  $\text{VF}_2$  – фиолетовый и т.д.

### Оксиды

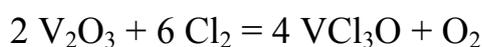
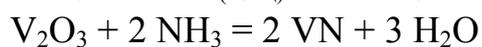
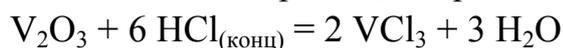
Оксиды ванадия, ниобия или тантала – твердые тугоплавкие вещества, практически нерастворимые в воде. При непосредственном окислении металла образуются высшие оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_5$  (только у ванадия образуется  $\text{VO}_2$ ). Оксиды других степеней окисления металлов могут быть получены косвенным путем – процессом последовательного восстановления пентаоксидов.  $\text{Э}_2\text{O}_5$  или других соответствующих соединений.

Все три металла имеют оксиды, соответствующие степеням их окисления +2, +3, +4 и +5. Наиболее термодинамически устойчивыми являются пентаоксиды, хотя оксиды и других степеней окисления металлов тоже устойчивы, но в меньшей степени.

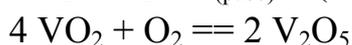
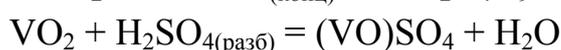
VO – оксид ванадия (II) темно-серого цвета, проявляет основные свойства, поэтому со щелочами не реагирует, взаимодействует с кислотами:



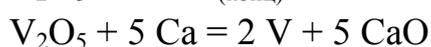
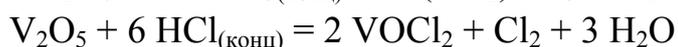
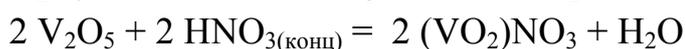
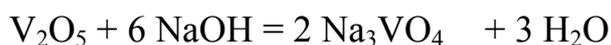
V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид ванадия (III) вещество черного цвета. Проявляет амфотерные свойства с преобладанием основных, взаимодействует с кислотами, аммиаком, окисляется кислородом, хлором:



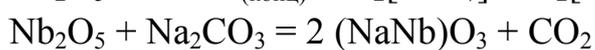
VO<sub>2</sub> – оксид ванадия (IV) сине-черного цвета, амфотерный, реагирует со щелочами и кислотами, окисляется кислородом:



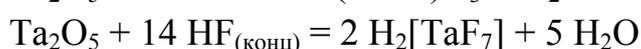
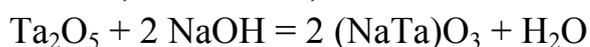
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид ванадия (V). В порошкообразном виде оранжевый, а в кристаллическом – красно-коричневый. Проявляет амфотерные свойства с преобразованием кислотных. Взаимодействует со щелочами и кислотами, проявляет окислительные свойства, восстанавливается водородом и металлами.

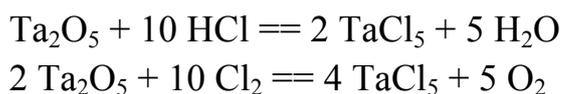


Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид ниобия (V), порошок белого цвета. Взаимодействует с HF конц., щелочами и карбонатами щелочных металлов при спекании. После прокаливании становится химически пассивным.



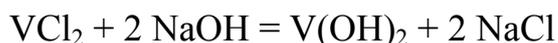
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оксид тантала (V) так же, как и пентаоксид ниобия белого цвета, при прокаливании теряет химическую активность. Взаимодействует со щелочами, кислотами, галогенами:





### *Гидроксиды, кислоты и соли*

Низшим степеням окисления +2 и +3 соответствуют гидроксиды  $\text{Э}(\text{OH})_2$  и  $\text{Э}(\text{OH})_3$ . Они получают путем обработки щелочами солей этих элементов:

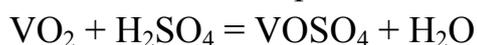


Особенностью хлородосодержащих соединений элементов подгруппы ванадия со степенью окисления +4 является их амфотерный характер. Так,  $\text{VO}_2$  нерастворимый в воде, активно взаимодействует со щелочами, образуя оксованадоты или ванадиты:



Ванадиты – соли невыделенной в свободном виде кислоты  $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$ .  $\text{VO}_2$  легко взаимодействует с кислотами, образуя производные оксованадила.

Ион  $\text{VO}^{2+}$  очень прочный, выступает как катион, образуя соли:



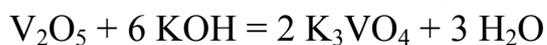
$\text{VOSO}_4$  – сульфат ванадила.

Степени окисления +5 соответствуют несколько кислот, которые в свободном состоянии неустойчивы, это гидратированные оксиды типа  $\text{Э}_2\text{O}_5 \times \text{H}_2\text{O}$ . Среди этих кислот наиболее известны мета- и ортокислоты:  $\text{H}_3\text{VO}_4$  – ортованадиевая кислота и  $\text{HVO}_3$  – метаванадиевая кислота.

Для ниобия:  $\text{H}_3\text{NbO}_4$  – ортониобиевая кислота,  $\text{HNbO}_3$  – метаниобиевая кислота. Для тантала:  $\text{H}_3\text{TaO}_4$  – ортотанталовая кислота,  $\text{HTaO}_3$  – метатанталовая кислота.

Соли этих кислот называются орто- и мета-ванадатами, орто- и метатанталатами, орто- и метаниобатами.

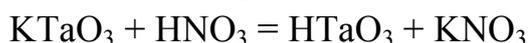
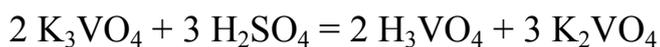
Ванадаты ( V ) обычно получают обработкой оксидов щелочами:



При различных соотношениях  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{KOH}$  образуются либо  $\text{KTaO}_3$  – метатанталат калия, либо  $\text{K}_3\text{TaO}_4$  – ортотанталат калия. Могут образовываться соли типа  $\text{K}_5\text{TaO}_5$ .

Соли метаметанталаты  $\text{KTaO}_3$  и  $\text{NaTaO}_3$  плохо растворимы в воде, устойчивы к действию кислот.

При действии кислот на ниобаты и танталаты выделяют гидроксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , т.е. соответствующие орто- и метакислоты:



Устойчивость соединений ванадия, ниобия, тантала в степени окисления +5 в ряду V – Nb – Ta увеличивается.

#### *Комплексные соединения*

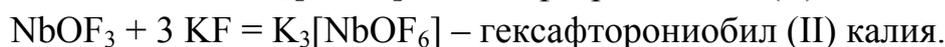
Известен ряд комплексных соединений у ванадия, ниобия и тантала.

Для ванадия в низших степенях окисления комплексы имеют состав  $\text{K}_2[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]$  и  $\text{K}[\text{V}(\text{SO}_4)_2]$

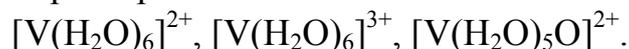
Фториды и хлориды ванадия, ниобия и тантала высшей степени окисления с соответствующими галогенидами щелочных металлов образуют следующие комплексы:



Оксогоалогениды тоже способны образовывать комплексы:



Для ванадия характерны аквакатионные комплексы



В галогенидных и оксогоалогенидных комплексах координационное число ванадия равно 6, ниобия и тантала 6, 7 и 8:  $[\text{VF}_6]^-$ ,  $[\text{NbCl}_6]^-$ ,  $[\text{VOF}_4]^-$ ,  $[\text{NbCl}_4\text{O}]^-$ ,  $[\text{TaOF}_4]^-$ ,  $[\text{NbF}_7]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_7]^{2-}$ ,  $[\text{TaF}_8]^{3-}$ ,  $[\text{NbCl}_5\text{O}]^{2-}$ ,  $[\text{NbOF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{TaOF}_6]^{3-}$ .

Получены также пероксидные комплексы V, Nb, Ta, например  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{O}_2)_2]^-$ ,  $[\text{NbO}(\text{O}_2)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ .

### **§ 3.7. Применение**

Значительная часть добавляемого ванадия (около 95 %) используется в металлургической промышленности в форме феррованадия в производстве сталей и сплавов. Присадки ванадия 0,1 – 0,2 % придают сталям вязкость и ударопрочность. Сплав ниобия с танталом в отношении 1:9 используется в ракетостроении и космической технике, так как он сохраняет свои свойства при высоких температурах вплоть до 2500 °С.

Характерной особенностью ниобия является его тугоплавкость, жаропрочность, коррозионная устойчивость и способность поглощать газы.

Эти свойства металла позволяют применять его в производстве химической аппаратуры, нефтяных и газовых труб и деталей различных приборов.

Присутствие ниобия улучшает свойства хромоникелевой стали.

Высокая тугоплавкость тантала, его сопротивляемость механическим и химическим воздействиям позволяют применять металл в производстве специальной химической аппаратуры.

Высокая химическая инертность тантала позволила его использовать для изготовления игл шприцов, зажимов для кровеносных сосудов, нитей для сшивания тканей. Так как тантал не разрушает живую ткань, то его используют в костной хирургии.

Соединения ванадия используются в качестве катализаторов в химической промышленности при производстве серной кислоты, анилиновых красителей, фталевого ангидрида и других соединений. Соли ванадиевой кислоты (например,  $\text{NaVO}_3$  и др.) используются в качестве инсектофунгицидов в сельском хозяйстве и антисептиков в терапии. Ванадиевые кислоты применяются как красители в производстве стекла и керамики.

Соединения ванадия ядовиты. Ядовитость грибов бледная поганка связана с содержанием в них соединения ванадия. С другой стороны, ванадий выступает в роли биокатализаторов в биохимических реакциях.

Ванадий - один из микроэлементов, который необходим для всех живых существ. Соединения ванадия приводят у лучшего усвоению растениями азота и лучшему накоплению биомассы.

Микроколичества ванадия необходимы для жизнедеятельности животных. Его дефицит замедляет рост и воспроизводство молодняка.

Большое содержание ванадия в воздухе (более  $0,1 \text{ мг/м}^3$ ) опасно для человека: его присутствие в воздухе вызывает сухость во рту, кашель, насморк. При хроническом отравлении снижается содержание эритроцитов и гемоглобина в крови. Оксид ванадия  $\text{V}_2\text{O}_5$  поражает конъюнктивы глаз, приводит к расстройству зрения.

$\text{Ta}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_3[\text{TaF}_6]$  – катализаторы. Метатанталаты используются в производстве специальных керамических изделий.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать электронные формулы атомов ванадия, ниобия и тантала.
2. Определить валентные электроны атомов V, Nb, Ta.
3. В каких источниках в природе находятся V, Nb и Ta?

4. Назвать способы получения металлов из руд. Написать уравнения соответствующих реакций.
5. Описать физические свойства металлов.
6. Какова химическая активность ванадия, ниобия и тантала?
7. Написать уравнения реакций, протекающих при взаимодействии V, Nb, Ta с простыми веществами.
8. Написать уравнения реакций с важнейшими реагентами.
9. Дать характеристику бинарных соединений ванадия.
10. Охарактеризовать свойства галогенидов ванадия +2, +3, +4 и +5.
11. Дать характеристику основных оксидов ванадия.
12. Дать характеристику высших оксидов ниобия и тантала.
13. Назвать основные гидроксиды ванадия, ниобия и тантала. Какими свойствами они обладают?
14. Привести примеры соединений с катионами ванадил-катион, ниобил-катион и тантатил-катион.
15. Описать свойства орто- и метаванадатов, ниобатов и танталатов.
16. Привести реакции получения комплексных соединений V, Nb, Ta.
17. Перечислить области применения ванадия, ниобия и тантала, а также их соединений.

## Глава 4. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ХРОМА (Cr, Mo, W, Sg)

### § 4.1. Общая характеристика

В VI-B группу (подгруппу хрома) входят четыре элемента: хром Cr, молибден Mo, вольфрам W и сиборгий Sg. Хром и молибден имеют сходную электронную конфигурацию внешних квантовых уровней. У этих элементов образуется устойчивый, наполовину заполненный d-подуровень ( $d^5$ ), обусловленный перескоком одного электрона с s-подуровня на d-подуровень. В связи с этим электронная конфигурация имеет вид  $(n-1)d^5ns^1$ . У вольфрама и сиборгия перескока электрона не наблюдается, так как радиусы этих атомов большие и энергии s- и d-подуровней значительно различаются, поэтому перескок электрона затруднен. Электронная структура этих элементов  $(n-1)d^4ns^2$ .

Находясь в шестой группе, элементы имеют высшую валентность, равную номеру группы – шесть. В соединениях элементы хром, молибден и вольфрам проявляют переменные положительные степени окисления:

Cr – 2, 3, 4, (5), 6

Mo – (2), 3, 4, 5, 6

W – 2, (3), 4, 5, 6

Здесь взяты в скобки малотипичные степени окисления элементов и, наоборот, подчеркнутые – наиболее типичные. Причем, у хрома устойчивая степень окисления +3 реализуется во многих устойчивых соединениях, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и др. Степень окисления +6 для хрома менее устойчивая, так как соединения с этой степенью окисления являются активными окислителями ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ). Для молибдена и вольфрама степень окисления +6 наряду со степенью окисления +4 является наиболее характерной.

Хром открыт в 1797 г. Л. Н. Вокленом, французским химиком; молибден – в 1778 г., вольфрам – в 1781 г., открыты К. Шеелем, шведским химиком. Сиборгий получен путем ядерных реакций в 1974 г. американскими учеными под руководством А. Гиорсо и российскими физиками под руководством Г. Н. Флёрва.

Химическая активность металлов в ряду Cr – Mo – W понижается.

## § 4.2. Нахождение в природе

В земной коре содержание элементов (в мас. %) составляют: Cr –  $2 \cdot 10^{-2}$ ; Mo –  $5 \cdot 10^{-4}$ ; W –  $1 \cdot 10^{-4}$ .

В самородном состоянии они не встречаются. Важнейшим минералом хрома является хромистый железняк, или хромит,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Практический интерес имеет железный крон, или крокоит,  $\text{PbCrO}_4$ . Часто хром замещает алюминий в его минералах (хромистый турмалин, хромовый гранат и др.).

Молибден относится к группе рассеянных элементов. Его содержание в рудах обычно не превышает 1 – 2 %.

В промышленном отношении наибольший интерес представляют следующие минералы:

- молибденовый блеск, молибдений –  $\text{MoS}_2$ ;
- желтая свинцовая руда, вульфенит –  $\text{PbMoO}_4$ ;
- повелит –  $\text{CaMoO}_4$ .

Вольфрам встречается в природе в форме отдельных солей вольфрамовой кислоты или их изоморфных смесей:

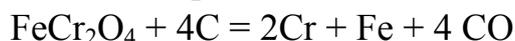
штольпита –  $\text{PbWO}_4$

шеелита –  $\text{CaWO}_4$

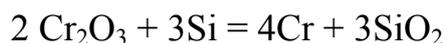
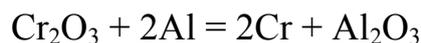
вольфрамита –  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$

### § 4.3. Способы получения

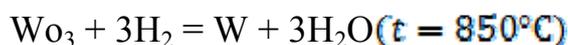
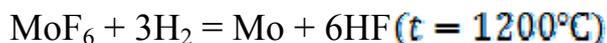
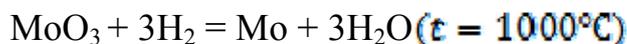
Cr, Mo и W в свободном виде получают из оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , выделенных из концентратов природного минерального сырья. Черновой хром в виде феррохрома получают из хромистого железняка путем восстановления его углем в электропечах:



Чистый хром образуется при восстановлении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюминием или кремнием:



Молибден и вольфрам получают восстановлением оксидов и фторидов водородом при высоких температурах:



Очень чистые металлы получают электролизом расплавов, однако при обнаружении примесей очистка происходит переплавкой металла в высоком вакууме.

### § 4.4. Физические свойства

В компактном виде хром, молибден и вольфрам – серовато-серебристые металлы с высокими температурами плавления:



Вольфрам является самым тугоплавким из известных металлов.

Хром очень твердый, остальные металлы значительно мягче. Следы примесей увеличивают их твердость и хрупкость.

Металлы относятся к группе тяжелых, плотность которых приведена ниже:



Все металлы парамагнитны, хорошо проводят электрический ток. Относительная электропроводность их равна (Hg – 1):

$$\text{Cr} - 6,5; \text{Mo} - 19,3; \text{W} - 17,6.$$

Механические свойства металлов зависят от наличия в них примесей. Чистые металлы пластичные, а содержащие даже небольшое количество примесей (азота, кислорода и другие) становятся хрупкими и ломкими.

#### § 4.5. Химические свойства

Стандартные электродные потенциалы металлов имеют отрицательные значения:

$$\varphi^{\circ}_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74 \text{ В}; \varphi^{\circ}_{\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}} = -0,2 \text{ В}; \varphi^{\circ}_{\text{W}^{3+}/\text{W}} = -0,11 \text{ В},$$

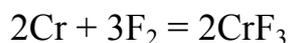
однако при обычных температурах все три металла устойчивы на воздухе. Причина такой устойчивости – оксидные пленки, которыми покрыты металлы. Примером являются хромированные изделия, которые на воздухе не тускнеют, ибо тонкая и прозрачная пленка оксида надежно защищает от окисления.

С повышением температуры и при удалении защитной оксидной пленки химическая активность металлов возрастает. Они становятся способными к взаимодействию со многими элементами. По большинству химических свойств молибден и вольфрам схожи между собой и несколько отличаются от хрома.

##### *Взаимодействие с простыми веществами*

При обычных условиях металлы с водородом не взаимодействуют, при нагревании поглощают водород, образуя твердые растворы.

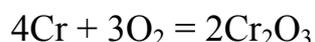
При температуре 20 – 25 °С металлы взаимодействуют только с фтором, образуя фториды:

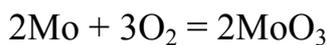


При нагревании реагируют с другими типичными неметаллами. С хлором порошкообразные металлы образуют следующие хлориды:

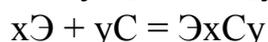
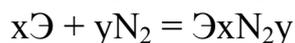


При прокаливании металлов на воздухе образуются оксид хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и триоксиды MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>:





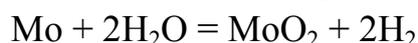
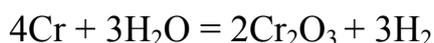
При взаимодействии с серой, азотом, фосфором, углеродом и другими неметаллами, образуются сульфиды, нитриды, фосфиды, карбиды и другие соединения. Реакции возможны только при высоких температурах. Образуются, как правило, нестехиометрические соединения – соединения переменного состава:



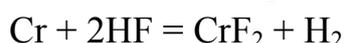
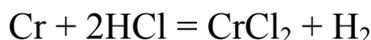
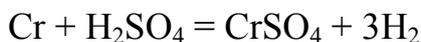
Хром, молибден, вольфрам при взаимодействии между собой в расплавленном состоянии и с другими металлами образуют сплавы.

### *Реакции с важнейшими реагентами*

Так как стандартные электродные потенциалы Cr, Mo и W имеют отрицательные значения, то металлы из водных растворов вытесняют водород при температуре красного колена:



С разбавленными кислотами HCl, HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> взаимодействует только хром:



С концентрированной серной кислотой реагируют Mo и W (хром в H<sub>2</sub>SO<sub>4(конц)</sub> пассивируется):



С азотной кислотой любой концентрации металлы не взаимодействуют, пассивируются.

Причиной является образование на поверхности оксидной пленки.

Все металлы растворяются в смеси кислот HNO<sub>3</sub> + HF, образуя комплексные соединения:



В «царской водке» растворяется только молибден:



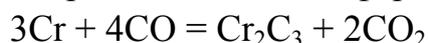
Все металлы устойчивы в щелочных растворах, но в присутствии окислителей (KNO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>) растворяются в расплавах щелочей:



## § 4.6. Характеристика химических соединений

Если в бинарных соединениях с галогенами и кислородом проявляются практически все степени окисления Cr, Mo и W, то при взаимодействии этих металлов с азотом, серой, углеродом, бором, кремнием и другими неметаллами образуются соединения нестехиометрического состава: нитриды, карбиды, бориды, силициды, которые имеют практическое применение в машиностроительной технологии и технике. Они являются металлообразными соединениями с высокими температурами плавления. Так, нитрид хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  имеет  $t_{\text{пл}} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Карбиды образуются либо при непосредственном взаимодействии металлов с углеродом, либо реакцией, в атмосфере CO:



Все карбиды – тугоплавкие и очень твердые. Карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  плавится при температуре  $1895 \text{ }^\circ\text{C}$ . Карбид молибдена  $\text{Mo}_2\text{C}$  имеет  $t_{\text{пл}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ , а другой карбид молибдена MoC имеет температуру плавления еще более высокую ( $t_{\text{пл}} = 2700 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Температура плавления карбида вольфрама  $\text{W}_2\text{C}$  достигает  $2730 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Бориды и силициды Cr, Mo, W, как и нитриды, и карбиды – металлоподобные нестехиометрические соединения переменного состава  $\text{E}_x \text{B}_y$ ,  $\text{E}_x \text{Si}_y$ . Они являются жаропрочными соединениями с характеристиками металлов. Наиболее типичные:

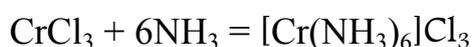
MoB ( $t_{\text{пл}} = 2350 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{MoB}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{MoSi}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 2030 \text{ }^\circ\text{C}$ ), WB ( $t_{\text{пл}} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{WSi}_2$  ( $t_{\text{пл}} = 2165 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### *Галогениды*

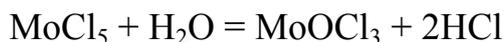
Ассортимент галогенидов широкий. Он охватывает степени окисления металлов +2, +3, +4, +5 и +6 и все четыре галогена: фтор, хлор, бром и йод.

Наибольшее значение из галогенов хрома, молибдена и вольфрама имеют фториды и хлориды. Большинство из них получают непосредственным воздействием галогена на металл, при этом хром образует ди-, три-, и тетрагалогениды, а молибден и вольфрам – также и высшие – пента- и гексагалогениды.

Галогениды низших степеней окисления являются сильными восстановителями и легко вступают в комплексообразование:



Галогениды элементов в высших степенях окисления являются летучими соединениями легкогидролизующимися в воде:

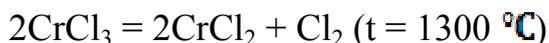


При этом образуются оксогалогениды. Они являются галогенидами катиона  $\text{MoO}^{3+}$ . Галогениды средних степеней окисления способны к реакциям диспропорционирования



$\text{CrCl}_3$  – хлорид хрома (III)

Тугоплавкий оксид  $\text{CrCl}_3$  фиолетово-красного цвета при прокаливании разлагается:

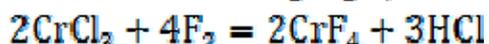
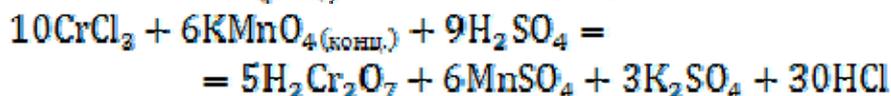
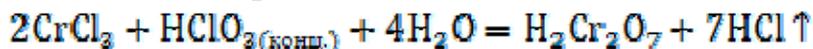


Хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом:

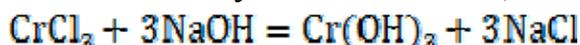


Из водных растворов выделяется в виде шестиводных кристаллогидратов  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Этот кристаллогидрат существует в виде ряда изомеров:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – серо-голубой;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – светло-зеленый;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – темно-зеленый.

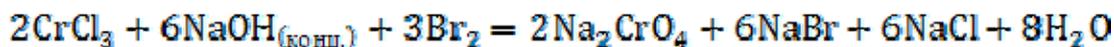
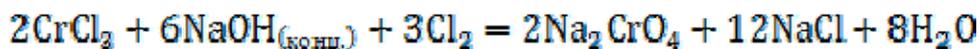
$\text{CrCl}_3$  – слабый восстановитель, в растворе окисляется хлорноватой кислотой ( $\text{HClO}_3$ ), перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ), галогенами ( $\text{F}_2$ ):



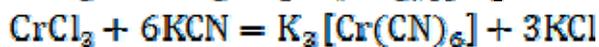
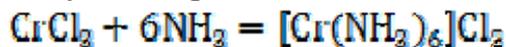
Взаимодействует со щелочами, аммиаком:



В присутствии щелочей  $\text{CrCl}_3$  окисляется галогеном с образованием солей:



Вступает в реакции комплексообразования:



*Оксиды*

Оксиды хрома, молибдена и вольфрама являются твердыми, термодинамически устойчивыми соединениями с различной окраской. В сле-

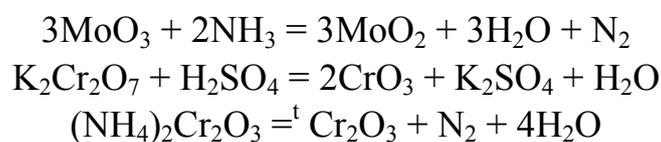
дующей таблице представлены оксиды элементов VI-B группы с указанием их цвета и направления увеличения их кислотных свойств.

Степень окисления	Cr	Mo	W
+6	CrO <sub>3</sub> темно-красный	MoO <sub>3</sub> белый	WO <sub>5</sub> желтый
+5	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> красный	Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> фиолетовый	W <sub>2</sub> O <sub>5</sub> коричневый
+4	CrO <sub>2</sub> черный	MoO <sub>2</sub> фиолетово-коричневый	WO <sub>2</sub> коричневый
+3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> зеленый	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> черный	—
+2	CrO черный	MoO черный	—

Наибольшей термостойкостью обладает Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Его температура плавления равна 2340 °С. Вторым оксидом по термостойкости является WO<sub>2</sub>. Его температура плавления составляет 1500 °С.

В ряду Cr – W термодинамическая устойчивость кислотных оксидов ЭО<sub>2</sub> растет.

При непосредственном взаимодействии металла с кислородом образуются только оксиды Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, и WO<sub>3</sub>. Остальные оксиды получают косвенным путем в результате различных химических процессов: восстановлением или окислением других оксидов, разложением кислородосодержащих соединений и так далее :



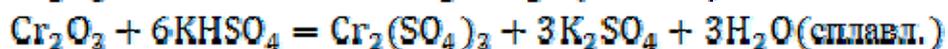
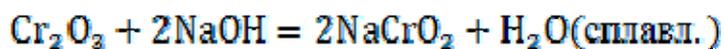
Низшие оксиды имеют основной характер и являются сильными восстановителями. Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств оксидов.

Если CrO – основной оксид, а Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – амфотерный оксид, то CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> – кислотные оксиды и сильные окислители.

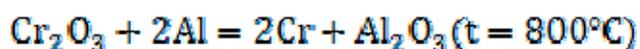
*Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид хрома(III)*

Он является самым устойчивым соединением хрома. Он амфотерен, однако из-за высокой энергии кристаллической решетки не реагирует ни с

водой, ни с растворами кислот и щелочей при обычных температурах. Амфотерные свойства реализуются при высокой температуре. При сплавлении со щелочами образуются хромиты, а при сплавлении с гидросульфатом калия ( $\text{KHSO}_4$ ) или дисульфатом калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) – сульфаты хрома (III):

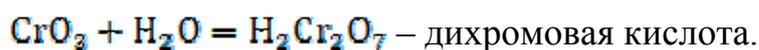


$\text{Cr}_2\text{O}_3$  восстанавливается активными металлами, окисляются сильными окислителями:



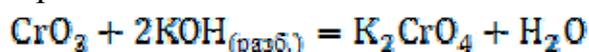
$\text{CrO}_3$  – оксид хрома (VI)

$\text{CrO}_3$  является ангидридом хромовой кислоты. Темно-красный продукт, низкоплавкий, гигроскопичный, термически неустойчивый. Проявляет кислотные свойства:

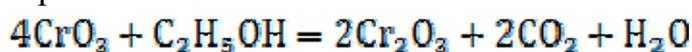


Дихромовая кислота в разбавленном растворе переходит в хромовую кислоту  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ .

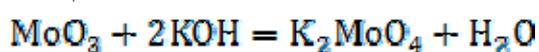
При взаимодействии со щелочами  $\text{CrO}_3$  образует соли хроматы:



Триоксид хрома – сильный окислитель. Этиловый спирт вспыхивает при соприкосновении с ним:



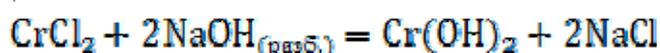
Оксиды шестивалентных молибдена и вольфрама  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  плохо растворимы в воде. Их кислотные свойства проявляются лишь при растворении в щелочах:



*Гидроксиды и их производные*

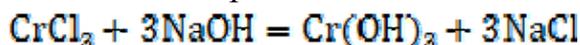
Хром имеет гидроксиды, соответствующие его степеням окисления +2, +3, +4 и +6. У молибдена существуют гидроксиды со степенью окисления +4 и +6, у вольфрама – только со степенью окисления +6.

Так, из гидроксидов типа  $\text{Э}(\text{OH})_2$  известен только малорастворимый гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , который образуется при действии на растворы солей  $\text{Cr}^{2+}$  щелочами:

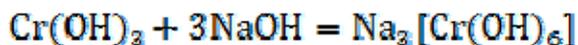
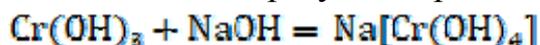


Гидроксиды  $\text{Mo}(\text{OH})_2$  и  $\text{W}(\text{OH})_2$  не выделены вследствие их окисления в воде.

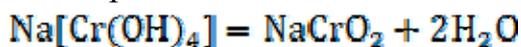
Гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  осаждается из растворов солей в виде студенистого зеленовато-серого осадка.



По своей химической природе  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  амфотерный. При взаимодействии со щелочами образует гидроксохромиты:

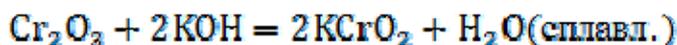


При прокаливании гидроксохромиты обезвоживаются и переходят в безводные хромиты:

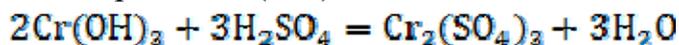


Хромиты являются солями невыделенной в свободном виде хромистой кислоты  $\text{HCrO}_2$ .

Хромиты образуются также путем сплавления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  с основными оксидами или щелочами:



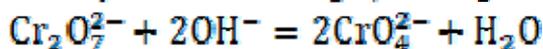
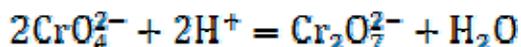
Растворение  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в кислотах даёт соли хрома (III):



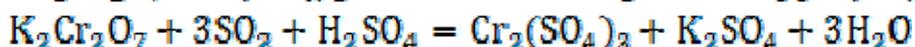
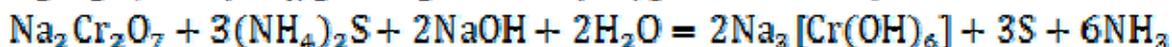
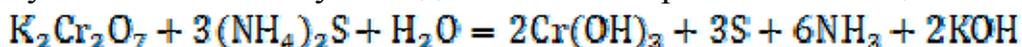
Наиболее известные гидроксиды  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$  – это прежде всего кислоты типа  $\text{H}_2\text{EO}_4$  и  $\text{H}_2\text{E}_2\text{O}_7$ .

Хромовая  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и дихромовая  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислоты – это кислоты средней силы. Они существуют только в водных растворах, но соли этих кислот – хроматы, имеющие желтую окраску (анион  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), и дихроматы, имеющие оранжевую окраску (анион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), выделены в кристаллическом виде.

Инертным является переход хромат-иона в дихромат-ион (и наоборот). Хромат-ион существует в щелочной среде, а дихромат-ион – в кислой.



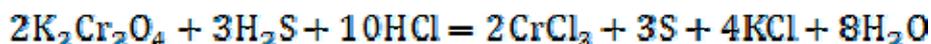
Хроматы и особенно дихроматы являются сильными окислителями, поэтому ими часто пользуются для окисления различных веществ:



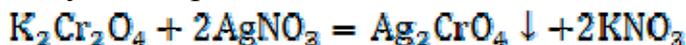
$\text{K}_2\text{CrO}_4$  – хромат калия

Кристаллы желтого цвета  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  при нагревании краснеют и плавятся.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  хорошо растворяется в воде, процесс сопровождается гидро-

лизом по аниону. На воздухе устойчив и устойчив в щелочной среде; в кислой среде превращается в дихромат:



Вступает в реакции ионного обмена:

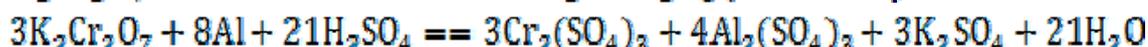
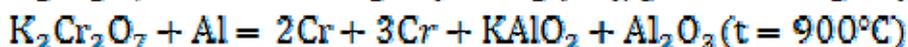


$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – дихромат калия

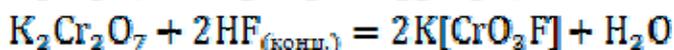
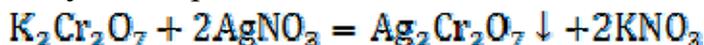
Иногда  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  называют калиевым хромпиком. Он представляет собой оранжево-красные кристаллы, которые плавятся без разложения, негигроскопичны. Дихромат калия хорошо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Устойчив в кислой среде, разлагается щелочами:



Является сильным окислителем в растворах и при спекании:



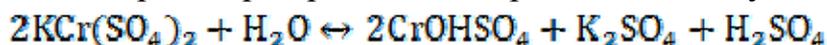
Вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:



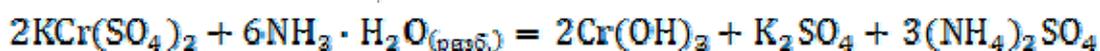
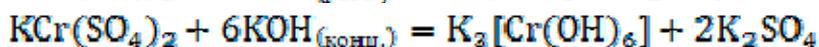
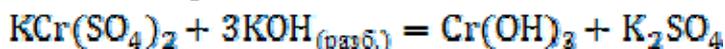
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – хромокалиевые квасцы

Имеют строение  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ .

Данный кристаллогидрат имеет темно-фиолетовую окраску, хорошо растворяется в воде. Безводный сульфат хрома (III) калия в воде растворяется плохо. В растворе протекает гидролиз по катоду  $\text{Cr}^{3+}$



Взаимодействует со щелочами, гидратом аммиака, вступает в реакции комплексообразования:



Проявляет как слабые окислительные, так и слабые восстановительные свойства:



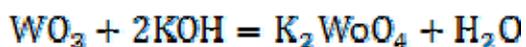
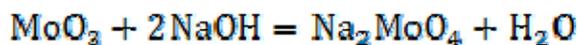
*Молибденовые и вольфрамовые кислоты и их соли*

Эти кислоты получают при обработке солей молибдатов и вольфратов (при нагреве) более сильными кислотами (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При

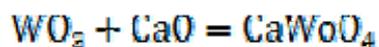
этом молибденовая кислота выделена в виде желтых кристаллов  $H_2MoO_4 \cdot H_2O$  или белых игл  $H_2MoO_4$ , вольфрамовая кислота, – в виде объемистого осадка  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  – белой вольфрамовой кислоты или желтой безводной  $H_2WO_4$ .

Порошкообразные безводные кислоты в воде не растворимы. Их сила в ряду  $H_2CrO_4 - H_2MoO_4 - H_2WO_4$  уменьшается.

Соли – молибдаты и вольфраматы – получают растворением в щелочах оксидов  $MoO_3$  и  $WO_3$



или взаимодействием с оксидами других металлов :



Для молибдена и вольфрама известны также соли изополикислот:

$Na_2Mo_2O_7$  – димолибдат натрия;

$Na_2Mo_3O_{10}$  – тримолибдат натрия;

$Na_2Mo_4O_{13}$  – тетрамолибдат натрия;

$Na_2W_2O_7$  – дивольфрамат натрия;

$Na_2W_3O_{10}$  – тривольфрамат натрия;

$Na_2Mo_4O_{13}$  – тетравольфрамат натрия.

При гидролизе  $MoCl_6$  и  $WCl_6$  образуются оксихлориды типа  $WOCl_4$  и  $WO_2Cl_2$  (хлорид вольфрамита).

#### *Комплексные соединения*

Ионы хрома, молибдена и вольфрама являются активными комплексообразователями. Они образуют комплексы разных составов: аквакомплексы, гидрокомплексы, аммиачные комплексы, галогениды и др. Основное координационное число комплексов хрома (к.ч.) – число 6. Для комплексов молибдена и вольфрама, кроме к.ч. = 6, встречаются комплексы с к.ч. = 7 и к.ч. = 8.

Каждый комплекс имеет свою характерную окраску:

$[Cr(NH_3)_6]Cl_2$  – хлорид гексаамминхрома (II) – фиолетовый;

$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$  – хлорид гексаамминхрома (III) – желтый;

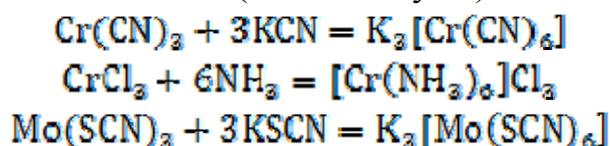
$[Cr(NH_3)_3Cl_3]$  – трихлор триаамминхрома (III) – зеленый;

$K[MoCl_6]$  – гексахлоромолибдат (V) калия – бледно – розовый;

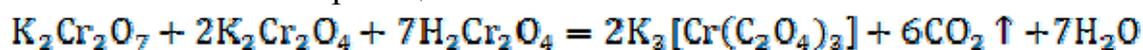
$K_3[Mo(SCN)_6]$  – гексароданомолибдат (III) калия – оранжево – красный;

$K_4[Mo(CN)_7]$  – гептацианомолибдат (III) калия – черный.

Комплексы образуются при непосредственном взаимодействии соединений хрома, молибдена, вольфрама с однокатионными другими соединениями, отдающими свои анионы (или молекулы) в качестве лигандов:



Комплексы могут образовываться и в результате окислительно-восстановительных реакций:

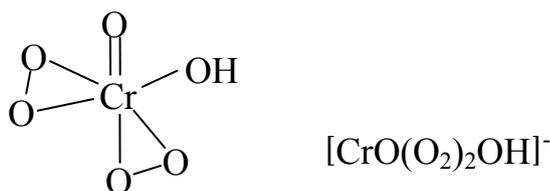


#### *Пероксидные соединения*

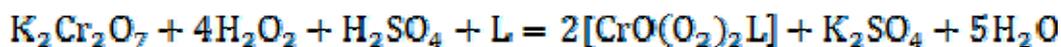
У хрома существуют разнообразные пероксидные соединения. Их считают комплексами с молекулами воды, эфира или гидроксгрупп:  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ ,  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{OH}]^-$  (где L – лиганд  $\text{H}_2\text{O}$  или эфир).

Сама молекула пероксида имеет вид оксида  $\text{CrO}_5$  или  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$  – дипероксидоксида хрома (VI).

Комплекс имеет геометрическую форму пентагональной пирамиды с атомами кислорода в вершине:



Голубой по цвету пероксид  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  образуется при действии пероксида водорода на дихромат калия в кислой среде в присутствии эфира (L).



Пероксидный комплекс  $[\text{CrO}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  в водном растворе неустоек, более устойчив в среде эфира.

## § 4.7. Применение

Важная область применения Cr, Mo и W – металлургия. Эти металлы используются в качестве важных лигирующих компонентов в производстве специальных сортов солей и сплавов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, износоустойчивостью, твердостью и жаропрочностью.

Введение в сталь 13 % хрома делает ее нержавеющей. Сплав, содержащий 80 % Ni и 20 % хрома – нихром, применяется в электронагревательных приборах.

Хром используется для хромирования различных изделий. Молибден и вольфрам – незаменимые металлы в электровакуумных приборах и лабораторных установках для создания высоких температур.

Вольфрам как самый тугоплавкий и нелетучий металл идет на изготовление нитей накала в электролампах, выпрямителей переменного тока и антикатодов рентгеновских трубок. Сверхтвердые сплавы («победит» и другие), из которых изготавливают сверла и резцы, обычно содержат 80 – 87 % W, 6 – 15 % Co и 5 – 7 % C. Эти сплавы в своей основе содержат карбиды вольфрама WC и W<sub>2</sub>C, по твердости почти не уступают алмазу.

Широкое применение имеют соединения Cr<sup>+6</sup> (окислители в различных органических синтезах, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2H<sub>2</sub>O – протрава при крашении, квасцы KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O – как дубитель кожи). Соединения Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbCrO<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> · CrO<sub>4</sub>, ZnCrO<sub>4</sub>, вольфрамовые бронзы служат пигментами лаков и красок. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – абразив как полирующее средство.

Для мытья посуды в лаборатории используют хромовую смесь, состоящую из K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, которую обычно называют «хромпиком».

Многие соединения Cr, Mo и W являются катализаторами различных химических процессов.

MoS<sub>2</sub> – полупроводниковый материал. Ферромагнитные свойства CrO<sub>2</sub> используются при изготовлении высококачественных магнитных лент видео- и стереомагнитофонов.

Хром обладает важными биогенными свойствами. Он является составной частью растительных и живых организмов, участвует в деятельности ферментов. При недостатке хрома замедляется рост животных.

Молибден является одним из важных микроэлементов. Он влияет на рост и развитие растений. Молибден входит в состав многих ферментов, осуществляющих окислительно-восстановительные превращения в клетках.

Растворимые соединения хрома ядовиты. Наибольшей токсичностью обладают соединения хрома +6. Пары хромовой кислоты служат причиной возникновения плеврита, поражают печень (церроз). Избыток молибдена вызывает подагру. WO<sub>3</sub> поражает верхние дыхательные пути, способствует появлению кожных дерматитов.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать элементарные формулы атомов Cr, Mo и W.
2. Определить валентные электроны и написать значения четырех квантовых чисел.
3. Назвать источники нахождения хрома, молибдена и вольфрама в природе.
4. Какими способами получают металлы в промышленности? Написать уравнения соответствующих реакций.
5. Описать физические свойства Cr, Mo, W.
6. Чем обусловлена химическая пассивность металлов?
7. Привести примеры взаимодействия хрома с простыми веществами.
8. Привести примеры реакций Cr, Mo, W с важнейшими реагентами.
9. Дать характеристику галогенидов и оксидов, подтвердив соответствующими реакциями.
10. Привести примеры гидроксидов Cr, Mo и W. Охарактеризовать их свойства.
11. Описать свойства  $K_2Cr_2O_7$ .
12. Дать характеристику  $K_2Cr_2O_7$ , подтвердив уравнениями реакций.
13. Привести примеры комплексных соединений Cr, Mo, W.
14. Охарактеризовать пероксидные соединения хрома.
15. Перечислить основные области применения Cr, Mo, W и их соединений.

## **Глава 5. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МАРГАНЦА (Mn, Tc, Re)**

### **§ 5.1. Общая характеристика**

Электронная конфигурация внешнего квантового уровня элементов может быть выражена общей электронной формулой  $(n-1)d^5ns^2$ . Находясь в седьмой группе, элементы проявляют высшую валентность VII (высшая степень окисления +7). Для Mn и Re характерны соединения, где степень окисления +2, +3, +4, +6 и +7 (степени окисления +1 и +5 малохарактерны). У технеция встречаются соединения, в которых его степень окисления +2, +4, +6 и +7.

Технеций по свойствам больше похож на рений, чем на марганец. Технеций получен из молибдена в процессе ядерных реакций К. Перье и Э. Серге в 1937 г., он мало изучен. Рений получен чуть раньше, в 1924 г. И. Нордаком и О. Бергом и изучен довольно хорошо. По свойствам он похож на платиновые металлы и вольфрам, между которыми он находится в таблице Д. И. Менделеева. Марганец, открытый еще ранее (в 1774 г. К. Шееле), изучен наиболее подробно.

## § 5.2. Нахождение в природе

Из этих трех элементов, наибольшее количество в земной коре имеется марганца ( $9 \cdot 10^{-2} \%$ ) рения –  $7 \cdot 10^{-8} \%$ , а технеций в земной коре встречается в ничтожных количествах, его получают искусственно с помощью ядерных реакций.

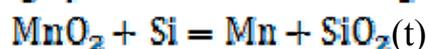
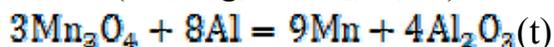
К важнейшим минералам марганца относятся его кислородные соединения и сульфиды:  $MnO_2$  – пиролюзит,  $Mn_2O_3$  – браунит,  $Mn_3O_4$  – гауманит,  $MnCO_3$  – родохрозит,  $MnS_2$  – гауэрит,  $MnS$  – марганцевый блеск.

Рений является типичным рассеянным элементом, его сульфид  $ReS_2$  обнаружен в молибденовых рудах и в сульфидах меди, то есть он содержится в виде небольших примесей в молибденовых и других рудах. Следы технеция встречаются в урановых рудах, но его извлечение оттуда затруднено.

## § 5.3. Способы получения

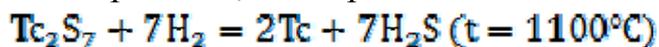
В промышленности марганец получают двумя методами: пирометаллургическим и электролитическим.

В пирометаллургическом методе марганец в свободном виде получают термическим восстановлением оксидов или галогенидов с помощью активных восстановителей (Na, Mg, Al,  $H_2$ , C, Si)

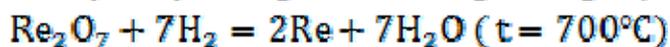
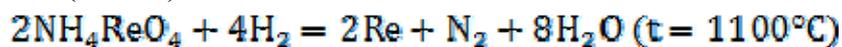


Более чистый марганец получают электролизом водного раствора сульфата марганца  $MnSO_4$  и сульфата аммония  $(NH_4)_2SO_4$ . Катодные осадки Mn переплавляют в индукционной печи в слитки, содержащие до 99,9 % марганца.

Соединения технеция  $Tc_2S_7$  или  $NH_4TcO_4$ , полученные из отходов атомной энергетики, подвергают восстановлению водородом:



Рений в свободном виде восстанавливают водородом из перрената аммония (калия) или оксидов



#### § 5.4. Физические свойства

Марганец в компактном виде внешне похож на железо, но более твердый и хрупкий, технеций и рений похожи на платину, а в порошкообразном виде они серые. Температуры плавления металлов следующие: Mn – 1244 °C; Tc – 2172 °C; Re – 3180 °C.

У марганца четыре аллотропические модификации, обладающие различными электропроводностями.

Рений весьма твердый, тяжелый, тугоплавкий и высококипящий металл. Но в тоже время, рений как металл тягуч и ковок.

Если брать электропроводность ртути за единицу, то электропроводность кубической модификации марганца равна 2,5 единицы, гексагонального технеция – 5,5 единицы, а гексагональной модификации рения – 5,1 единицы.

#### § 5.5. Химические свойства

Стандартные электродные потенциалы имеют следующие значения:

$$\varphi_{Mn^{2+}/Mn}^\circ = -1,18 \text{ В,}$$

$$\varphi_{Te^{2+}/Te}^\circ = +0,4 \text{ В,}$$

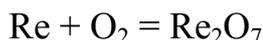
$$\varphi_{Re^{3+}/Re}^\circ = +0,3 \text{ В.}$$

В ряду напряжений марганец стоит намного левее водорода, а технеций и рений – правее. Отсюда следует, что марганец является самым активным из этой группы элементов. Mn, Te, Re взаимодействуют со многими реагентами, проявляя степень окисления от +2 до +7. Это взаимодействие особенно значительно усиливается при нагревании или измельчении. Химические свойства элементов зависят также от их чистоты.

### *Взаимодействие с простыми веществами*

Mn, Te, Re с водородом не реагируют, но довольно хорошо растворяют водород уже при относительно невысоких температурах, образуя при этом твердые растворы внедрения.

С кислородом при нагреве взаимодействуют все элементы, образуя оксиды. Марганец окисляется кислородом до степеней окисления +2, +3 и +4 (оксиды MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>). Технеций и рений образуют только оксиды состава Э<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:



Взаимодействие с серой при температуре приводит к образованию сульфидов MnS, MnS<sub>2</sub>, TeS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>.

Окисление галогенами при температуре 100 – 500 °С дает галогениды составов MnГ<sub>2</sub>, TeГ<sub>6</sub>, ReГ<sub>5</sub>, ReГ<sub>6</sub>.

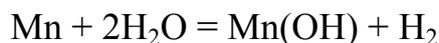
Взаимодействие с углеродом, фосфором приводит к образованию нестехиометрических карбидов и фосфидов, например:



С азотом взаимодействует только марганец, образуя тоже нестехиометрический нитрид. С металлами при сплавлении образуют сплавы и интерметаллические соединения в зависимости от процентного соотношения сплавляемых металлов.

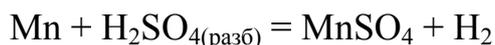
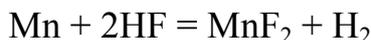
### *Реакции с важнейшими реагентами*

С H<sub>2</sub>O способен взаимодействовать только марганец. Так как стандартный электродный потенциал расположен левее водорода, то марганец может окисляться водородом, воды и кислот



Течение реакции особенно заметно при нагреве.

С кислотами HCl, HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4(разб)</sub> марганец тоже вытесняет водород из их состава:

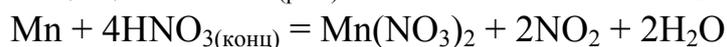
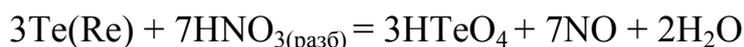


С концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> реагируют все металлы. В этом случае окислителем является ион SO<sub>4</sub><sup>4-</sup> кислоты:

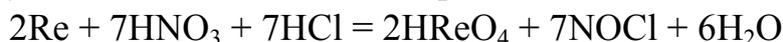


Азотная кислота окисляет металлы за счет иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:





Технеций и рений в концентрированной  $\text{HNO}_3$  не растворяются. Они взаимодействуют со смесью кислот («царской водкой»):



Рений активно окисляется пероксидом водорода:



Со щелочами взаимодействует тоже только рений:



Стандартный потенциал  $\varphi_{\text{ReO}_4^-/\text{Re}}^\circ = -0,58 \text{ В}$ , поэтому данная реакция идет с вытеснением водорода.

## § 5.6. Характеристика химических соединений

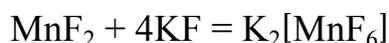
### *Галогениды*

Марганец образует галогениды только низших степеней окисления  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ . Они хорошо растворяются в воде. Их устойчивость падает от  $\text{Mn}^{2+}$  к  $\text{Mn}^{4+}$ . Некоторые галогениды существуют только в водном растворе.

У технеция и рения более устойчивыми являются галогениды высших степеней окисления:  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ;  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ . Многие из галогенидов технеция и рения летучие, растворимы в органических растворителях. В воде диспропорционируют:



Способны к реакциям комплексообразования с галогенидами других металлов:



Галогениды способны взаимодействовать со щелочами, образуя соли:

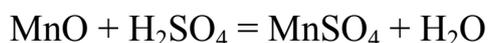


### *Оксиды*

Марганец образует пять оксидов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ). У технеция два оксида ( $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Te}_2\text{O}_7$ ). Рений с кислородом может образовывать оксиды со всеми степенями окисления элемента.

Все оксиды марганца при обычных условиях твердые вещества, не растворимые в воде. Оксид  $Mn_2O_7$  – жидкость.

Оксид марганца  $MnO$  имеет основной характер. Амфотерными являются оксиды  $Mn_2O_3$  (с преобладанием основных свойств),  $MnO_2$  (с преобладанием кислотных свойств). Оксид  $Mn_2O_7$  – кислотный, основной оксид  $MnO$  растворяется в кислотах:



Амфотерные способны растворяться и в кислотах, и в щелочах.

Устойчивость оксидов  $ЭO$ ,  $Э_2O_3$ ,  $ЭO_2$  в ряду  $Mn - Re$  уменьшается, а устойчивость оксидов  $Э_2O_5$ ,  $ЭO_3$ ,  $Э_2O_7$ , наоборот, увеличивается.

Оксиды со степенями окисления +3, +4 являются активными окислителями.



Но при действии более сильных окислителей они сами могут окисляться:

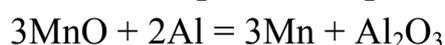
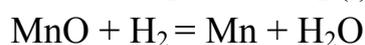
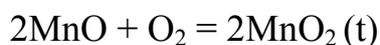
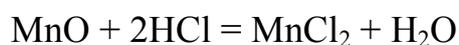


Низшие оксиды марганца тугоплавкие и нелетучие. Высшие оксиды, наоборот, легкоплавкие и летучие. Низшие оксиды  $Mn$  обладают восстановительными свойствами, а высшие – окислительными, низшие оксиды имеют основной характер, а высшие – кислотный.  $MnO_2$  – наиболее устойчивый из оксидов марганца, он проявляет амфотерные свойства.

Оксиды  $Re$  по своему характеру похожи на оксиды марганца.

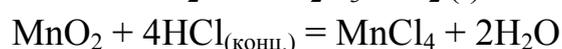
#### *Оксид марганца (II) $MnO$*

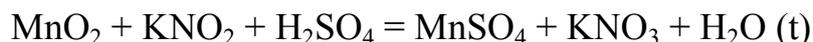
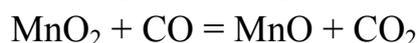
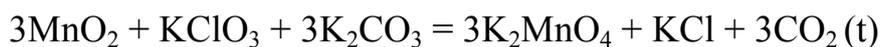
Имеет зеленовато-серый цвет, термически устойчив, проявляет основные свойства. С водой практически не реагирует, взаимодействует с кислотами, окисляется кислородом, восстанавливается водородом и активными металлами:



#### *Оксид марганца (IV) $MnO_2$*

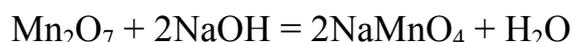
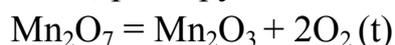
Черный порошок с коричневым оттенком. При нагревании разлагается. Растворяется в концентрированных кислотах. Проявляет окислительно-восстановительные свойства:





*Оксид марганца (VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$*

Его еще называют марганцевым ангидридом. Темная маслянистая жидкость (в отраженном свете – зеленая, в проходящем – красная), гидроксичен, термически неустойчив, способен взрываться при перемешивании. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами:

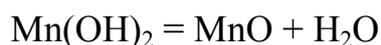


Является сильным окислителем:

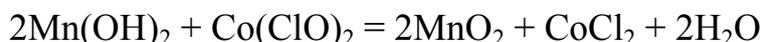
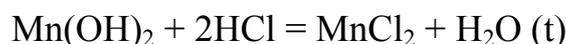


*Гидроксид марганца (II)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$*

Белое с розоватым оттенком вещество. В воде не растворяется, при нагревании разлагается:



Проявляет основные свойства, в окислительно-восстановительных реакциях выступает восстановителем:

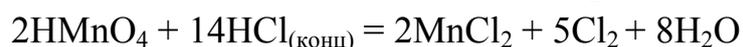
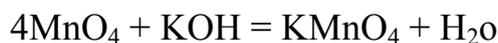
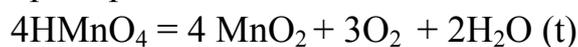


С концентрированными щелочами способен образовывать комплексы:



*Марганцовая кислота  $\text{HMnO}_4$*

В свободном виде не выделена. Существует только в виде водного раствора и имеет фиолетовый цвет. Является сильной кислотой и сильным окислителем, при нагреве разлагается:

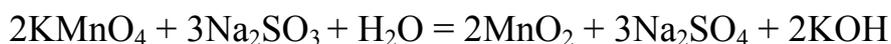


*Перманганат калия  $\text{KMnO}_4$*

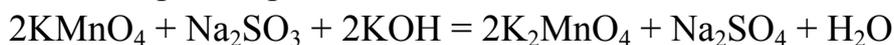
Темно-фиолетовые кристаллы, почти черные. Хорошо растворимы в воде. Является сильным окислителем. Степень восстановления марганца зависит от pH среды. В кислой среде  $\text{KMnO}_4$  восстанавливается до соли двухвалентного марганца:



В нейтральной и слабощелочной средах пермангонат калия восстанавливается до оксида марганца  $MnO_2$ , который выпадает в осадок в виде бурых хлопьев:



В сильнощелочной среде  $KMnO_4$  восстанавливается до манганата калия  $K_2MnO_4$ , в котором марганец имеет степень окисления +6:

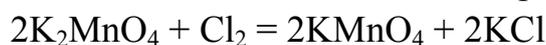


*Манганат калия  $K_2MnO_4$*

Вещество неустойчивое, в растворе имеет ярко-зеленый цвет. Как и марганцовистая кислота  $H_2MnO_4$ , манганат калия – очень неустойчивое соединение. Под влиянием кислоты или воды легко разлагается:



Сильные окислители окисляют манганаты в перманганаты

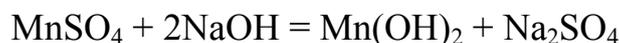


*Сульфат марганца (II)  $MnSO_4$*

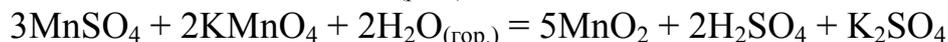
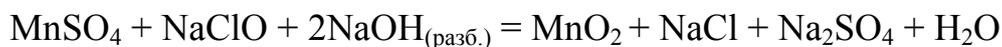
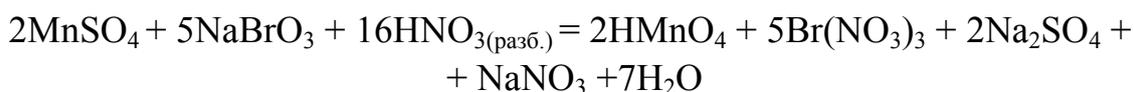
Эта соль – порошок белого цвета, а в виде кристаллогидрата – красно-розового. Вещество хорошо растворяется в воде, процесс растворения сопровождается гидролизом:



При прокаливании плавится и разлагается. Взаимодействует со щелочами и растворами аммиака:



Является слабым восстановителем и как восстановитель реагирует с типичными окислителями:

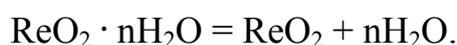
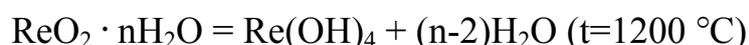


*Оксид рения (IV)  $ReO_2$*

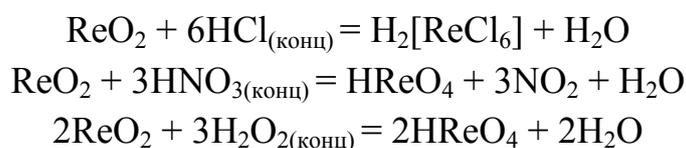
$ReO_2$  серо-черного цвета, нелетучий, при прокаливании разлагается:



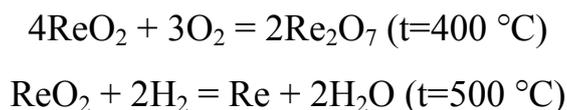
Из растворов осаждается в виде коричневого кристаллогидрата  $ReO_2 \cdot nH_2O$ , который при высушивании переходит в  $Re(OH)_4$ , а при более высокой  $t$  – в  $ReO_2$ :



ReO<sub>2</sub> с водой, разбавленными кислотами, раствором аммиака не реагирует. Вступает в реакции с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, щелочами:



Окисляется также кислородом, галогенами, восстанавливается водородом:



#### *Оксид рения (VI) ReO<sub>3</sub>*

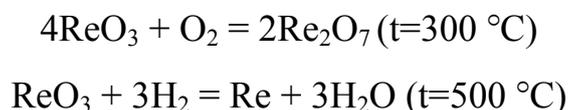
ReO<sub>3</sub> – оксид темно-красного цвета, в обычных условиях нелетучий, при нагревании сначала плавится, а затем разлагается:



С водой и разбавленными кислотами не реагирует. Взаимодействует с концентрированной азотной кислотой:

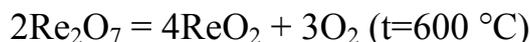


Способен окисляться кислородом, галогенами и восстанавливаться водородом:

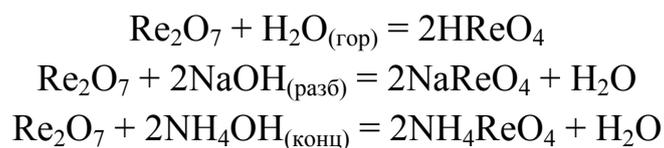


#### *Оксид рения (VII) Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*

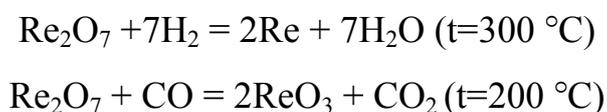
Оксид данной степени окисления имеет светло-желтый цвет, при нагревании темнеет и разлагается:



Является кислотным оксидом, реагирует с водой, щелочами, раствором аммиака:



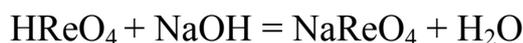
Восстанавливается водородом, оксидом углерода:



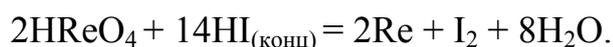
### *Ренийевая кислота HReO<sub>4</sub>*

В свободном виде кислота не выделена, существует только в растворе (максимальная концентрация 70 %). При выпаривании раствора образуется светло-желтая «твердая ренийевая кислота» состава H<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, которая термически неустойчивая.

HReO<sub>4</sub> является сильной кислотой, вступает во взаимодействие со щелочами, раствором аммиака:



Проявляет слабые окислительные свойства:



## § 5.7. Применение

Марганец в качестве самостоятельного конструкционного материала не используется. Его применяют для улучшения свойств стали и получения специальных сталей. Так как марганец обладает большим сродством к кислороду, его используют в виде ферромарганца при плавке стали как раскислитель (для удаления свободного кислорода). Марганец с серой образует тугоплавкие соединения, это устраняет вредное влияние на сталь в процессе кристаллизации. В цветной металлургии марганец применяется для получения бронз и специальных латуней. Введение марганца в сплавы с медью и никелем, например, сплав манганит (содержащий 12 % Mn), придает ему высокое электрическое сопротивление.

В качестве сильных окислителей используют оксид марганца (IV), перманганат калия и кальция.

Применение рения основано на его химической инертности, хороших механических свойствах и тугоплавкости. Сплав рения с платиной используют в термопарах (Pt – PtRe).

Из рения изготавливают нити электроламп.

Соединения Re – катализаторы.

NaTcO<sub>4</sub> – очень эффективный ингибитор коррозии.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать электронные формулы атомов марганца, технеция и рения.
2. Указать, на каких подуровнях находятся валентные электроны. Написать значения четырех квантовых чисел для валентных электронов атома марганца.

3. Привести примеры важнейших минералов марганца.
4. Какими способами получают в чистом виде марганец, технеций и рений?
5. Охарактеризовать физические свойства металлов.
6. Написать уравнения реакций при взаимодействии элементов с простыми веществами.
7. Написать уравнения реакций, протекающих при растворении марганца и рения в кислотах, «царской водке» и щелочах.
8. Дать характеристику галогенидов Mn и Re.
9. Написать формулы оксидов марганца, технеция и рения, уравнения реакций с данными оксидами.
10. Дать характеристику  $\text{HMnO}_4$  и  $\text{KMnO}_4$ . Написать уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ .
11. Какими свойствами обладают  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{MnO}_2$ ?
12. Назвать области применения Mn, Te, Re и их соединений.

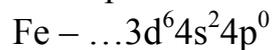
## Глава 6. ЭЛЕМЕНТЫ СЕМЕЙСТВА ЖЕЛЕЗА (Fe, Co, Ni)

### § 6.1. Общая характеристика

В восьмой группе d-элементы состоят из трех триад: 1) железо, кобальт, никель (семейство железа); 2) рутений, родий, палладий (семейство рутения); 3) осмий, иридий, платина (семейство осмия). Две последние триады (семейство рутения и семейство осмия) объединяют в одну группу под названием платиновые элементы (платиновые металлы).

В соответствии с делением групп на подгруппы элементы, имеющие одинаковое число электронов на внешнем и предпоследнем квантовых уровнях, называются полными электронными аналогами. Такими электронными аналогами являются: подгруппа железа (Fe, Ru, Os), подгруппа кобальта (Co, Rh, Ir) и подгруппа никеля (Ni, Pd, Pt). С одной стороны, можно было рассматривать свойства элементов по подгруппам полных электронных аналогов, однако в подгруппу входят очень отличающиеся по свойствам элементы, поэтому целесообразнее их свойства рассматривать по триадам: семейство железа и платиновых металлов.

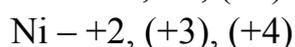
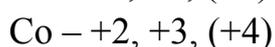
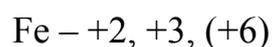
Элементы триады железа отличаются друг от друга наличием числа электронов на d-подуровне и внешнем s-подуровне, следовательно содержится следующее количество электронов:



При возбуждении атома железа один из парных электронов четвертого уровня из s-подуровня переходит на свободный p-подуровень. Таким образом на двух внешних уровнях оказывается 6 неспаренных электронов, определяющих максимальную степень окисления железа, равную +6.

Атомы кобальта и никеля имеют аналогичное строение. Только у них число парных электронов на d-подуровне в два и три раза больше, чем у атома железа.

В связи с этим железо, кобальт и никель в соединении проявляют следующие степени окисления:



В скобках приведены малотипичные степени окисления элементов.

Химическая активность металлов уменьшается от железа к никелю.

## § 6.2. Нахождение в природе

Железо относится к наиболее распространенным элементам. Содержание других элементов в земной коре значительно меньше. Вот эти значения, вес. % : Fe – 5,0; Co –  $4 \cdot 10^{-3}$ ; Ni –  $8 \cdot 10^{-3}$

Основными минералами железа являются как кислородосодержащие, так и сульфидные и силикатные соединения:

Магнитный железняк (магнетит) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Красный железняк (гематит) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Бурый железняк (лимонит) –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Железный колчедан (пирит) –  $\text{FeS}_2$

Магнитный шпат (пирротин) –  $m\text{FeS} \cdot n\text{Fe}_2\text{S}_3$

Фаялит –  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

Наиболее характерными минералами кобальта являются:

Кобальтпирит –  $(\text{Co}, \text{Fe}) \text{S}_2$

Кобальтовый блеск (кобальтин) –  $\text{CoAsS}$

Скуттерудит –  $\text{CoAs}_3$

Никель содержится в следующих минералах:

Волокнистый колчедан (миллерит) –  $\text{NiS}$

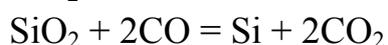
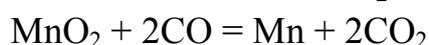
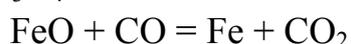
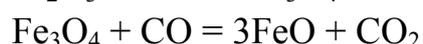
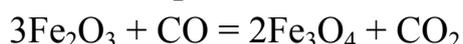
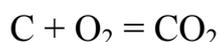
Красный никелевый колчедан (никелин) –  $\text{NiAs}$

Никелевый блеск (горедорфит) –  $\text{NiAsS}$

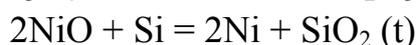
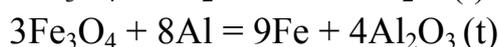
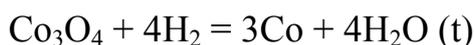
Полидимит –  $\text{Ni}_3\text{S}_4$ .

### § 6.3. Способы получения

В промышленности железо выплавляют из оксидных руд путем их прокаливанием с коксом. При этом получается чугун, содержащий 93 – 95 % железа, 2 – 4 % углерода и примеси кремния, серы, фосфора и марганца. Химизм этого процесса можно представить следующими уравнениями реакций:

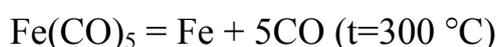


Fe, Co и Ni в свободном (достаточно чистом) виде получают термическим восстановлением их оксидов водородом, алюминием, кремнием и другими восстановителями:



Чистые металлы можно получать и другими способами:

– разложением карбониллов:



– электролизом водных растворов солей железа, кобальта и никеля:



### § 6.4. Физические свойства

Все металлы в компактном виде серебристо-серого цвета (кобальт с небольшой голубизной). Они относятся к группе тяжелых металлов. Их плотность ( $\text{г/см}^3$ ) имеет следующие значения:

Fe – 7,87; Co – 8,84; Ni – 8,9. Металлы тугоплавкие. Их температуры плавления следующие:

$$\text{Fe} - 1535 \text{ }^\circ\text{C}, \text{Co} - 1493 \text{ }^\circ\text{C}, \text{Ni} - 1453 \text{ }^\circ\text{C}$$

Относительная электропроводность по сравнению со ртутью (Hg = 1) равна:

$$\text{Fe} - 10, \text{Co} - 13,6, \text{Ni} - 10,6$$

Железо, кобальт и никель – достаточно ковкие металлы. Чистое железо мягче серебра и золота, но тверже алюминия. Кобальт тверже никеля и стали. Металлы ферромагнитны. Их ферромагнитные свойства сохраняются до высоких температур.

$$\text{Fe до } 760 \text{ }^\circ\text{C}, \text{Co до } 1075 \text{ }^\circ\text{C}, \text{Ni до } 362 \text{ }^\circ\text{C}.$$

### § 6.5. Химические свойства

Железо, кобальт и никель относятся к металлам средней химической активности, причем в ряду Fe – Ni она понижается. Их стандартные электродные потенциалы имеют следующие значения:

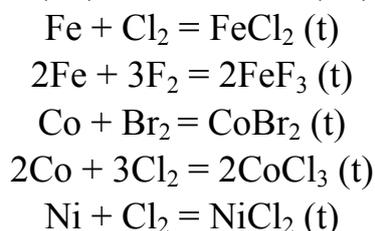
$$\psi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0,44 \text{ В}; \psi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^\ominus = -0,277 \text{ В}; \psi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^\ominus = -0,25 \text{ В}.$$

*Взаимодействие с простыми веществами*

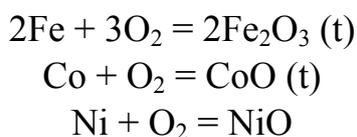
Железо, кобальт, никель при нагревании взаимодействуют со многими неметаллами. Особенно легко процесс взаимодействия протекает во влажном воздухе и если металлы находятся в измельченном состоянии.

С водородом металлы образуют твердые растворы. Водород в металлах растворяется, поэтому гидриды имеют переменный состав (например, FeH, FeH<sub>2</sub>, FeH<sub>3</sub>, FeH<sub>6</sub>).

Взаимодействие с галогенами приводит к образованию галогенидов Fe (+2), Fe (+3), Co (+2), Co (+3), а Ni только (+2):



При взаимодействии с кислородом Fe, Co, Ni образуют как простые оксиды ЭО и Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и смешанные Э<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:



Причем оксиды Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металлоустойчивы.

Смешанные оксиды  $\text{Э}_3\text{O}_4$  состоят из оксидов (+2) и (+3):



С серой и фосфором образуют сульфиды и фосфиды нестехиометрического состава. Например, кобальт может давать сульфиды следующих составов:  $\text{Co}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CoS}_2$ .

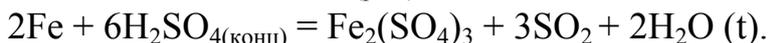
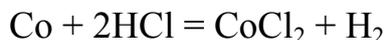
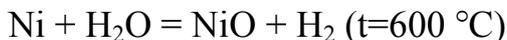
С азотом металлы непосредственно не вступают в реакцию, но косвенным путем можно получать нитриды. Например, нитриды кобальта  $\text{Co}_3\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ,  $\text{CoN}$  – малоустойчивые соединения. При сплавлении с углеродом образуются карбиды, состав которых трактуется как твердые растворы  $(\text{Fe, Co})_2\text{C}$ ,  $\text{Э}_3\text{C}$ :



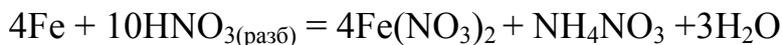
Данные металлы в расплавленном состоянии взаимодействуют между собой и с другими металлами, образуют сплавы.

#### *Реакции с важнейшими реагентами*

Имея стандартные электродные потенциалы с отрицательными значениями, тем не менее при обычных условиях Fe, Co, Ni являются малоактивными металлами и особенно Co и Ni. Причиной этого является защитная оксидная пленка. Однако при нагреве их активность резко возрастает и металлы способны вытеснить водород из воды и разбавленных кислот:



С азотной кислотой в разбавленном состоянии реагируют все металлы, а в концентрированной – пассивируются:



Со щелочами данные металлы не взаимодействуют.

## **§ 6.6. Характеристика химических соединений**

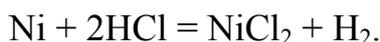
### *Бинарные соединения*

К ним относятся гидриды, карбиды, сульфиды, силициды, нитриды и другие, состоящие из Fe, Co, Ni и атомов неметаллов. В бинарных соединениях все три металла проявляют две степени окисления +2, +3, причем у некоторых бинарных соединений нестехиометрического состава нельзя

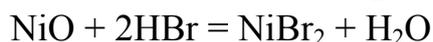
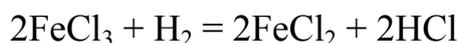
точно определить степень окисления. Что касается степени окисления +2 и +3, то у железа более устойчивые соединения со степенями окисления +3, а у никеля, наоборот, +2. У кобальта соединения со степенью окисления +2 и +3 примерно одинаково устойчивы, но для бинарных соединений более характерны соединения  $\text{Co}^{2+}$ .

### Галогениды

Галогениды железа, кобальта и никеля образуются либо при непосредственном взаимодействии металла с галогенами, либо при растворении в галогеноводородных кислотах:



Галогениды можно получать косвенным путем – при термическом разложении более сложных соединений или в результате других химических процессов:



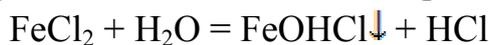
Большинство галогенидов хорошо растворимы в воде. Процесс растворения сопровождается гидролизом:



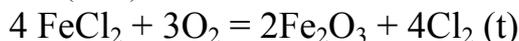
Дигалогениды проявляют восстановительные свойства, а тригалогениды – активные окислители.

### *FeCl<sub>2</sub> – хлорид железа (II)*

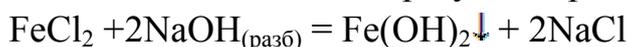
Безводный дихлорид белый, а кристаллогидрат  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  зеленого цвета. Хорошо растворяется в холодной воде с процессом гидролиза:



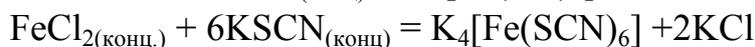
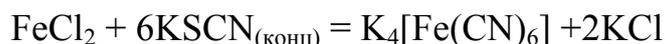
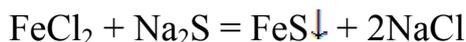
Является типичным восстановителем:



При взаимодействии со щелочами образует гидроксид:



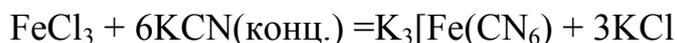
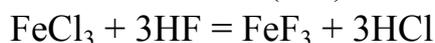
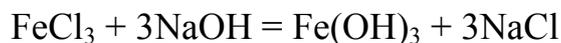
Вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:



### *FeCl<sub>3</sub> – хлорид железа (III)*

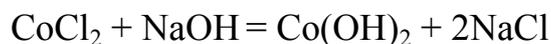
Трихлорид железа черно-коричневого цвета, причем в проходящем свете он темно-красный, а в отраженном – зеленый. Кристаллогидрат

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  приобретает желто-коричневую окраску. Растворение в воде сопровождается гидролизом. Реагирует со щелочами, вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования. Имеет как слабые окислительные, так и слабые восстановительные свойства:

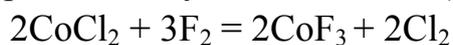


*CoCl<sub>2</sub> – хлорид кобальта(II)*

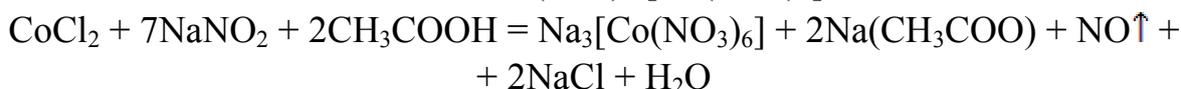
Безводный – голубой, и кристаллогидрат  $\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  розовый. Хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом. Взаимодействует со щелочами:



Окисляется кислородом воздуха, галогенами( $\text{Fr}$ ,  $\text{Cl}_2$ )

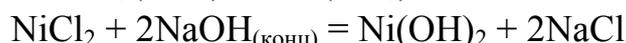
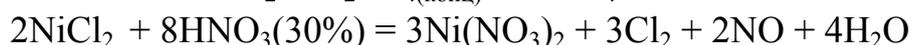
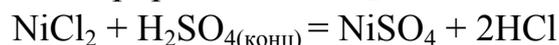


Вступает в реакции комплексообразования:

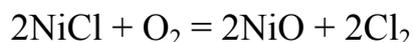
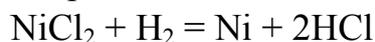


*NiCl – хлорид никеля(II)*

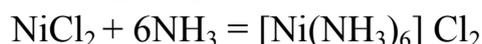
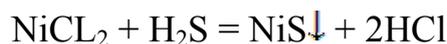
В порошкообразном виде желтый, а кристаллогидрат  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  зеленый. Хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом. Реагирует с концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  и щелочами:



Восстанавливается водородом, окисляется кислородом:



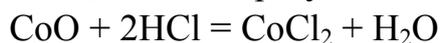
Вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:



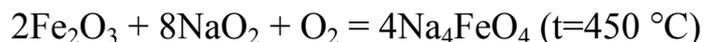
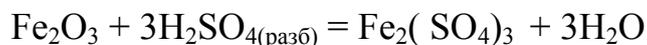
### Оксиды

Все оксиды – твердые вещества, практически нерастворимые в воде и щелочах. Это свидетельствует о их основных свойствах. Только  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и в меньшей степени  $\text{Co}_2\text{O}_3$  амфотерны.

С кислотами оксиды Fe, Co, Ni образуют соли:

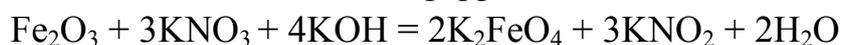


Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  как амфотерное соединение взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами, оксидами, карбонатами различных металлов:



Образующиеся ферриты  $\text{NaFeO}_2$  являются солью железистой кислоты  $\text{HFeO}_2$ , не выделенной в свободном виде.

При окислении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в щелочной среде образуются соединения железа высшей степени окисления +6 – ферраты:

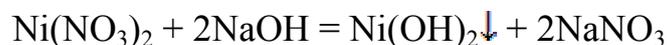
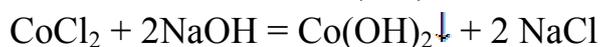
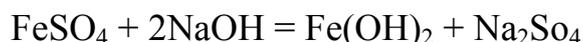


$\text{K}_2\text{FeO}_4$  – феррат калия в растворах темно-красного цвета, неустойчив, постепенно разлагается с выделением кислорода, является активным окислителем.

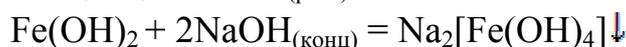
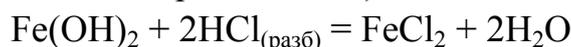
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  входит в состав окалина, образующейся в результате частичного сгорания железа при его плавке, ковке и даже при обработке железных изделий на абразивных точилах. Окалина состоит из трех оксидов:  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_4$ . Окалина после остывания образует сизые или синесизые шарики, которые попадают на землю (или на пол).

### *Гидроксиды*

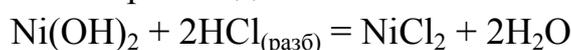
Гидроксиды Fe, Co, Ni обычно получают действием растворов щелочей на соли этих металлов:

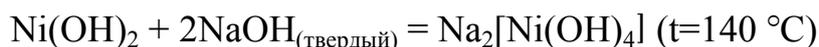


Гидроксиды двухвалентных металлов в воде не растворяются.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  обладает амфотерными свойствами: растворяется в кислотах и щелочах (основные свойства преобладают):

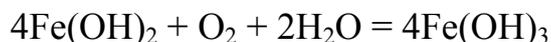


В меньшей степени амфотерными свойствами обладают гидроксиды  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . В них преобладают основные свойства:

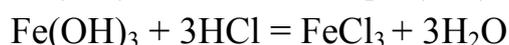




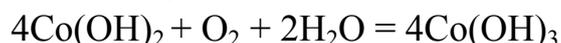
Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  представляет собой белый студенистый осадок, который сравнительно быстро меняет цвет на зеленый, а затем бурый в результате окисления кислородом воздуха:



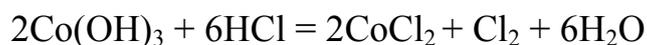
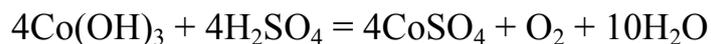
Гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеет амфотерный характер. Однако только свежесажженный хлопьевидный  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  растворяется в горячих концентрированных растворах щелочей:



Гидроксид  $\text{Co}(\text{OH})_2$  имеет слабовыраженную амфотерность. В щелочах растворяется частично. При нахождении на воздухе бледно-розовый  $\text{Co}(\text{OH})_2$  окисляется в черно-бурый  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :



При взаимодействии с кислотами ион  $\text{Co}^{3+}$  в гидроксиде восстанавливается до  $\text{Co}^{2+}$  и образуются соли:



Гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в виде хлопьевидного осадка имеет светло-зеленый цвет, в воде практически не растворяется, обладает основными свойствами. Дигидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  достаточно устойчивое соединение. Перевести его в тригидроксид  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  можно только действием сильных окислителей:

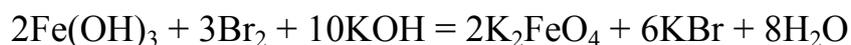


Тригидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  обладает слабовыраженными основными свойствами. Если говорить об амфотерности  $\text{Co}(\text{OH})_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , то она у данных гидроксидов выражена слабо. Гидроксиды железа входят в состав ржавчины. Ее состав такой:

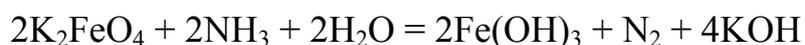


При окислении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в щелочной среде образуются ферраты – соли не выделенной в свободном виде железной кислоты  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ .

В ферратах степень окисления железа +6:



Ферраты проявляют сильные окислительные свойства:



## Соли

Так как у железа, кобальта и никеля основание степени окисления + 2 и +3, то в многослойных солях эти металлы находятся в данных степенях окисления. Среди солей на первом месте стоят сульфаты, галогениды, нитраты и двойные соли, а также комплексные соединения. Соли степеней окисления металлов +2 и +3 получают непосредственным взаимодействием металлов либо с окислителями ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  и т.д.), либо с кислотами, (реакции приведены выше), либо растворением оксидов, гидроксидов в кислотах.

Соли данных металлов получают также в результате окислительно-восстановительных процессов:



Степень окисления +2 для Fe, Co, Ni имеет место в большом числе соединений, в том числе солей достаточно стойких.

Соли  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в водных растворах подвергаются гидролизу, образуя основные соли, т.е. в водных растворах образуются катионы  $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{CoOH}^+$ ,  $\text{NiOH}^+$ . Из водных растворов они выделяются в виде кристаллогидратов.

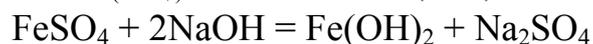
### *FeSO<sub>4</sub> – сульфат железа (II)*

В безводном состоянии сульфат железа (II) белого цвета, в кристаллогидрате  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  светло-зеленого. Его называют железным купоросом, хорошо растворяется в воде, гидролизует по катиону.

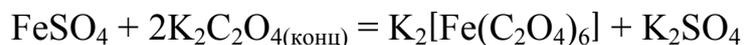
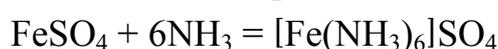
В растворе окисляется кислородом воздуха:



Окисляется концентрированной  $\text{HNO}_3$ , реагирует со щелочами, является типичным восстановителем:



Вступает в реакции комплексообразования:



### *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – сульфат аммония-железа (II)*

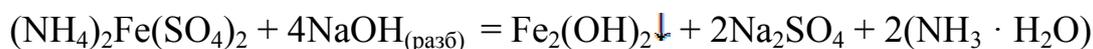
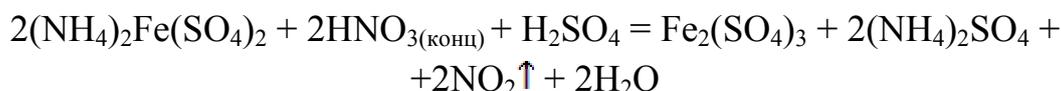
Двойная соль – сульфат аммония-железа (II) представляет собой белое соединение. При нагревании разлагается, хорошо растворяется в воде с гидролизом по катиону  $\text{Fe}^{2+}$ .

Получают при взаимодействии сульфата железа с сульфатом аммония:



Этот шестиводный кристаллогидрат называют солью Мора.

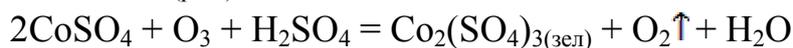
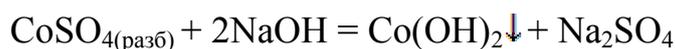
Реагирует с азотной кислотой, щелочами, аммиаком, является типичным восстановителем:



*CoSO<sub>4</sub> – сульфат кобальта (II)*

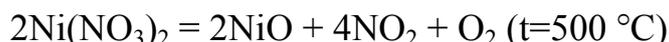
Безводный CoSO<sub>4</sub> красного цвета, а кристаллогидрат CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O – розового, его называют кобальтовым купоросом. Медленно растворяется в воде, при повышении температуры растворимость увеличивается и идет гидролиз по катиону.

Реагирует со щелочами, аммиаком, проявляет восстановительные свойства:

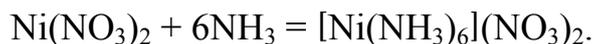
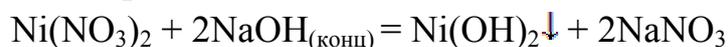


*Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат никеля (II)*

Данный нитрат светло-зеленого цвета, гигроскопичный, при нагревании разлагается без плавления, хорошо растворяется в воде, подвергается гидролизу. Из водных растворов кристаллизуется шестью молекулами воды Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, образуя красивые изумрудно-зеленые кристаллы. При температуре выше 150 °C разлагается с образованием основной соли NiOHNO<sub>3</sub>, а при температуре выше 350 °C – оксида NiO:



Нитрат никеля реагирует со щелочами, вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:



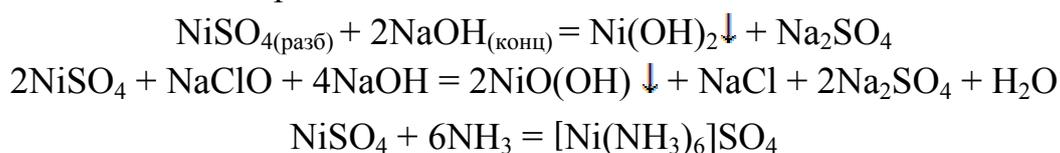
*NiSO<sub>4</sub> – сульфат никеля (II)*

Безводный NiSO<sub>4</sub> светло-желтый, а кристаллогидрат NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O зеленый. Данный кристаллогидрат называют зеленым купоросом.

Хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом:

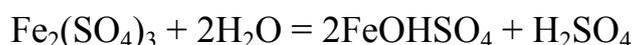
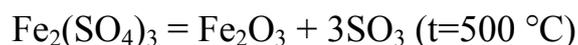


Взаимодействует со щелочами, сильными окислителями, вступает в реакции комплексообразования:

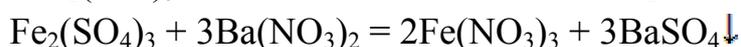
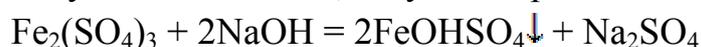


*Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – сульфат железа (III)*

Сульфат железа (III) – соль белого цвета, иногда светло-желтого, при нагревании разлагается, хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом по катиону:



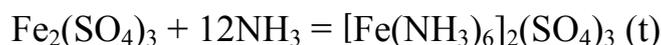
Взаимодействует со щелочами, вступает в реакции обмена:



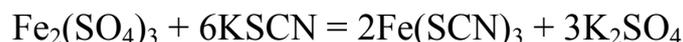
Проявляет слабые окислительные свойства:



Вступает в реакции комплексообразования:



Качественной реакцией на ионы железа +3 (Fe<sup>3+</sup>) служит образование кроваво-красного раствора Fe(SCN)<sub>3</sub> при взаимодействии на растворы солей железа +3 раствором родонида калия или аммония:



Двойные соли сульфата железа (+3) и сульфата калия или сульфата аммония выкристаллизовываются с 12 молекулами воды под названием железных квасцов:



### *Комплексы*

Ионы Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> являются активными комплексообразователями. Вступая во взаимодействие с молекулами-лигандами (NH<sub>3</sub>, KSCN и др.) образуют комплексные соединения.

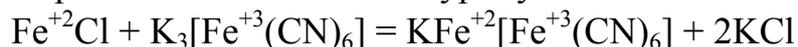
В химии железа значительную роль играют цианидные комплексы под названием «желтая кровавая соль» K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – гексацианоферрат (II) калия и красная «кровавая соль» K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – гексацианоферрат (II) калия. Желтая кровавая соль является реактивом на ионы железа Fe<sup>3+</sup>.

Она широко используется в аналитической практике для обнаружения иона  $\text{Fe}^{3+}$ :



При этом образуется соединение интенсивно-синего цвета  $\text{K}[\text{Fe}_2(\text{CN})_6]$ , которое называют берлинской лазурью.

Красная кровяная соль  $\text{K}_3[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$  является реактивом на ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ , дает с ними интенсивно-синий гексацианоферрат (III) калия железа (II), который обычно называют турнбуллевой синью:



## § 6.7. Применение

Железо, кобальт и никель – основные металлы современной техники. Среди всех металлов важнейшее значение принадлежит железу. Наиболее широкое использование имеют углеродистые сплавы железа – стали, чугуны. Их свойства очень сильно зависят как от содержания углерода, так и от наличия в них легирующих компонентов – Cr, Mn, Ni, Si, V, Mo, W и др.

Кобальт является одним из основных легирующих металлов в сталях, основой жаропрочных сплавов. Он применяется в производстве сверхпрочных материалов, в стекольной и керамической промышленности.

Никель составляет основу жаропрочных сплавов и нержавеющей сталей, используется для защиты поверхности других металлов путем никелирования.

Железо, кобальт, никель и их соединения находят широкое применение в качестве катализаторов, в частности для окисления аммиака, очистки нефти и серы, для органического синтеза, сушки лаков и масляных красок.

Железный купорос  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  применяется для борьбы с вредителями садов, при уничтожении мхов и грибных спор, в текстильной промышленности, для приготовления чернил и минеральных красок.

Сульфат железа (III)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  используется как коагулянт при очистке воды и для растворения  $\text{CuS}$   $\text{Cu}_2\text{S}$  при гидрометаллургическом извлечении меди. Хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – тоже коагулянт и катализатор в органическом синтезе. Оно применяется в качестве протравы при крашении тканей.

Берлинская лазурь  $\text{KFe}^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  идет на изготовление масляных, эмалевых, нитролаковых и полиграфических красок синего и зеленого цвета. Из соединений кобальта изготавливают превосходные эмали и краски.

Железо играет активную роль в жизнедеятельности живых организмов. Оно входит в состав ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы, комплексов, служащих для передачи электронов, гемоглобина, являющегося переносчиком кислорода. Велика роль железа в обмене нуклеиновых кислот, синтезе белков, в процессе фотосинтеза и дыхания растений и в ряде других биохимических реакций.

Кобальт для живых организмов также имеет большое значение. С его участием связаны процессы образования белков, аминокислот, витаминов, активность ферментов и другие биохимические процессы. Кобальт входит в состав  $V_{12}$ .

Никель, как и кобальт, относится к числу микроэлементов. Он входит в состав многих растительных и животных организмов, стимулируя синтез аминокислот в клетке, ускоряя регенерацию белков плазмы крови, выполняя ряд других функций. Дефицит никеля приводит к заболеваниям печени.

Однако в больших дозах соединения никеля и особенно кобальта ядовиты. Образую комплексы с гидросульфидными группами ферментов, кобальт(II) вызывает у человека удушье, отравление его солями проявляется в приступах тошноты, рвоты, болями в сердце, возможны кожные дерматиты. Соединения никеля относятся к канцерогенным препаратам.

### *Вопросы для самопроверки*

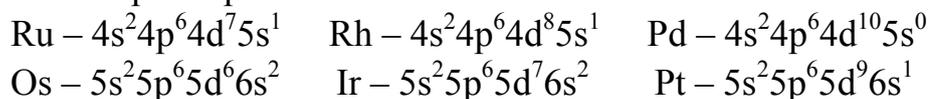
1. Написать элементарные формулы атомов железа, кобальта и никеля.
2. Определить, на каких квантовых подуровнях находятся валентные электроны. Написать значения четырех квантовых чисел для валентных электронов Fe, Co и Ni.
3. Привести примеры минералов, содержащих в природе железо, кобальт, никель.
4. Какими способами получают металлы в свободном виде?
5. Дать характеристику физических свойств Fe, Co, Ni.
6. Написать уравнения реакций, протекающих при взаимодействии Fe, Co, Ni с простыми веществами.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия металлов с важнейшими реагентами.
8. Дать характеристику химических свойств бинарных соединений Fe, Co, Ni.
9. Охарактеризовать свойства галогенидов металлов.

10. Привести примеры реакций гидроксидов Fe, Co, Ni с кислотами и щелочами.
11. Привести примеры кислородосодержащих солей и дать характеристику их свойств.
12. Написать формулы квасцов. Какими свойствами они обладают?
13. Привести примеры комплексных соединений железа. Какими свойствами они обладают?
14. Перечислить области применения Fe, Co, Ni и их соединений.

## Глава 7. ЭЛЕМЕНТЫ СЕМЕЙСТВА РУТЕНИЯ И ОСМИЯ (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)

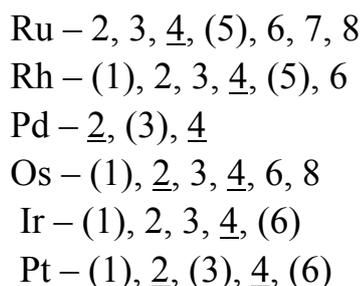
### § 7.1. Общая характеристика

В группу платиновых металлов входит две триады: семейство рутения (рутений, родий, палладий) и семейство осмия (осмий, иридий, платина). В атомах данных элементов на внешнем и предпоследнем квантовых уровнях электроны располагаются так:



Как видно из приведенных электронных формул, атомы платиновых металлов имеют на предпоследнем d-подуровне от 6 до 10 электронов, на внешнем s-подуровне 1 – 2 электрона и свободный внешний p-подуровень, на который могут переходить электроны при распаривании их на s- и d-подуровнях. Наличие неспаренных электронов обуславливает возможные валентности атомов платиновых металлов и соответствующие им степени окисления элементов в соединениях.

Положительные возможные степени окисления металлов приведены ниже:



Нетипичные степени окисления взяты в скобки, а наиболее типичные – подчеркнуты.

Хотя платиновые металлы являются элементами восьмой группы, но только два из них – рутений и осмий – в соединениях достигают степени окисления, равной номеру группы, т.е. +8.

Для большинства металлов данной группы наиболее типичные степени их окисления в соединениях +4 и +2.

Металлы платиновой группы характеризуются высокими плотностями, тугоплавкостью и химической инертностью. Благодаря этим свойствам и особенно высокой химической устойчивости, платиновые металлы относятся к благородным металлам.

Историки в области химии считают, что платина известна с древних времен. Индейцы в центральной Америке еще до открытия ее Колумбом производили предметы из сплавов платины и золота. Официально металл был открыт в 1735 г. Антонио де Уллоа в колумбийских минералах золота. В 1750 г. Ватсон дал этому металлу название «платина» от испанского слова *platinas* – серебрецо.

В 1803 г. У. Волластон открыл два металла – родий и палладий. Год спустя, в 1804 г., С. Теннмант открыл еще два металла – осмий и иридий.

Последним из семейства платиновых металлов был открыт в 1844 г. рутений. Автор открытия – К. Клаус.

## § 7.2. Нахождение в природе

Платиновые металлы очень близки по размерам атомов. Самая большая разница в размерах составляет всего 0,2 Å. Близость радиусов атомов, а также близкое значение их химического родства находят свое выражение в том, что они совместно встречаются в природе.

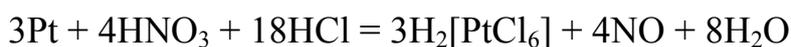
Все металлы платиновой группы являются редкими и рассеянными металлами в природе. Их содержание в земной коре характеризуется следующими значениями ( в вес. % ): Ru –  $5 \cdot 10^{-7}$ ; Rh –  $1 \cdot 10^{-7}$ ; Pd –  $1,3 \cdot 10^{-6}$ ; Os –  $5 \cdot 10^{-6}$ ; Ir –  $1 \cdot 10^{-7}$ ; Pt –  $2 \cdot 10^{-6}$ .

В природе они встречаются преимущественно в самородном состоянии в виде сплавов, содержащих включение и других металлов. Платиновые металлы содержатся в сплавах с золотом и серебром, а также в виде примесей в форме сульфидов, селенидов, теллуридов и других соединениях в медных, железных, никелевых и некоторых полиметаллических рудах.

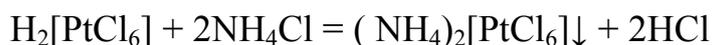
Приведем основные природные соединения этих металлов: ( Ir, Os, Ru ) – рутенистый сысеркит; ( Ru, Os ) – осрутин; ( Ir, Os, Rh ) – родистый сысеркит; ( Pd, Pt ) – паладиастая платина; ( Pd, Pt, Ni ) S – бреггит; ( Os, Ir ) – сысеркит; Pt – самородная платина; PtAs<sub>2</sub> – сперрилит; PtS – куперит.

### § 7.3. Способы получения

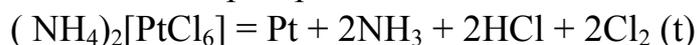
Общее содержание платиновых металлов в исходном сырье не превышает десятых долей грамма на 1 т руды. Поэтому они сначала освобождаются от пустой породы обычно путем отмывки водой. Получаемый концентрат содержит от 60 до 90 % платины и небольшие примеси других платиновых металлов. Затем этот концентрат растворяют в «царской водке» ( смеси HNO<sub>3</sub>+HCl ). В этой операции неблагородные металлы переходят в раствор в виде простых хлоридов, а благородные образуют комплексы:



Затем платину или другой благородный металл осаждают в виде малорастворимого комплекса:



Из данного комплекса при прокаливании выделяют платину:



Платиновые металлы можно получить и в результате электролиза их соединений.

### § 7.4. Физические свойства

В компактном виде элементы семейства платины – красивые, серебристо-белые блестящие металлы. Все они тугоплавкие. Их температуры плавления следующие (°C): Ru – 2310; Rh – 1966; Pd – 1552; Os – 3054; Ir – 2410; Pt – 1772.

Платиновые металлы относятся к группе тяжелых металлов. Их плотность  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) составляет: Ru – 12,37; Rh – 12,41; Pd – 12,02; Os – 22,59; Ir – 22,42; Pt – 21,45. Из них осмий является самым тяжелым из всех известных элементов.

Относительная электропроводность металлов по сравнению с ртутью (Hg = 1) равна: Ru – 13; Rh – 21,9; Pd – 8,8; Os – 10; Ir – 18,9; Pt – 8,9.

Химически чистые металлы характеризуются хорошими пластическими свойствами ( волочение проволоки, прокатка листа, штамповка и др.).

## § 7.5. Химические свойства

В ряду напряжений платиновые металлы расположены правее водорода. Их стандартные потенциалы имеют следующие положительные значения ( в В.):  $\varphi_{\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}}^{\circ} = +0,45$ ;  $\varphi_{\text{Rh}^{2+}/\text{Rh}}^{\circ} = +0,6$ ;  $\varphi_{\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}}^{\circ} = +0,987$ ;  $\varphi_{\text{Os}^{2+}/\text{Os}}^{\circ} = +0,7$ ;  $\varphi_{\text{Ir}^{3+}/\text{Ir}}^{\circ} = +1,1$ ;  $\varphi_{\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}}^{\circ} = +1,1$ .

Химические свойства данных металлов во многом сходны. Они имеют низкую реакционную способность, в результате чего обладают высокой устойчивостью к действию многих химических реагентов; проявляют способность к образованию многочисленных комплексных соединений и имеют соединения с большим разнообразием степеней окисления. Восстановительные свойства платиновых металлов выражены слабо. В связи с этим в химическом отношении все они весьма устойчивы: при обычных условиях на них не действуют даже активные неметаллы – окислители.

### *Реакции с простыми веществами*

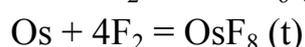
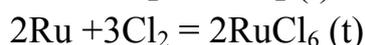
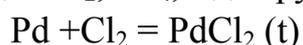
С водородом платиновые металлы взаимодействуют по принципу растворения водорода в твердых металлах и образования твердых растворов внедрения. Так, в 1 объеме палладия может раствориться более 900 объемов водорода.

С кислородом металлы взаимодействуют только при высоких температурах, образуя оксиды разных степеней окисления ЭО, ЭО<sub>2</sub> (Ru, Rh, Os, Ir, Pt), Э<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (Rh) и ЭО<sub>4</sub> (Ru, Os). При этом осмий является единственным металлом, который в тонкоизмельченном виде может медленно окисляться на воздухе:

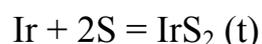


В компактном виде даже при нагреве металлы покрываются тончайшими оксидными пленками, защищающими их от дальнейшего окисления. Наибольшую устойчивость к кислороду проявляет платина.

С галогенами металлы взаимодействуют при высоких температурах, образуя галогениды разных степеней окисления металлов. Наиболее устойчивыми считаются галогениды ЭГ<sub>2</sub>, ЭГ<sub>4</sub>, а для рутения и осмия ЭГ<sub>6</sub> и ЭГ<sub>8</sub>:



С серой данные металлы (кроме родия) образуют дисульфиды ЭS<sub>2</sub>, а родий Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



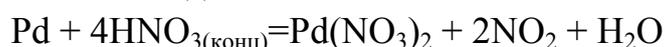
Углерод и азот взаимодействуют с платиновыми металлами при очень высоких температурах с образованием твердых растворов. Металлы с металлами дают сплавы.

### ***Реакции с важнейшими реагентами***

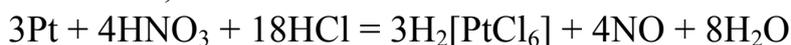
С водой, бескислородными кислотами, а также с разбавленной  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  металлы не взаимодействуют. С концентрированной  $H_2SO_4$  при нагреве реагирует только палладий:



С концентрированной азотной кислотой при обычных условиях взаимодействует тоже палладий:



Единственными реакциями, которые приводят к растворению платиновых металлов, является их взаимодействие со смесью кислот  $HNO_3$  и  $HCl$  («царской водкой»):



При сплавлении со щелочными металлами в присутствии окислителя рутений и осмий образуют соли:

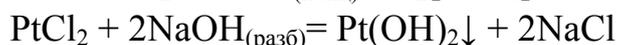


## **§ 7.6. Характеристика химических соединений**

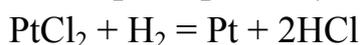
Соединения с галогенами – *галогениды* – по составу разные, с разными степенями окисления металлов. Наиболее типичными являются  $PdCl_2$ ,  $PtF_2$ ,  $PuCl_3$ ,  $RuF_5$ ,  $OsCl_4$ ,  $OsF_5$ ,  $IrF_6$ ,  $PtCl_2$ ,  $PtCl_6$ .

### ***PtCl<sub>2</sub> – хлорид платины (II)***

Дихлорид платины может быть коричневым или серо-зеленым, в воде не растворяется, не реагирует с серной и азотной кислотами. Взаимодействует с горячей хлороводородной кислотой и щелочами:

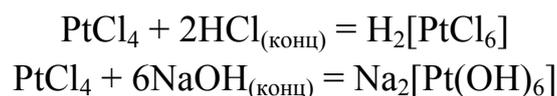


Проявляет окислительно-восстановительные свойства

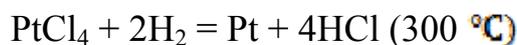


### ***PtCl<sub>4</sub> – хлорид платины (IV)***

Тетрахлорид платины красновато-коричневого цвета, гигроскопичный, хорошо растворяется в воде. Хлорид взаимодействует с кислотами и щелочами, образуя комплексы:

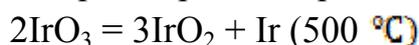


Проявляет окислительные свойства. Платина может быть восстановлена водородом:



### Оксиды

Платиновые металлы образуют многочисленные оксидные соединения от  $\text{Э}_2\text{O}$  (у Pd) до  $\text{ЭO}_4$  (у Ru и Os). Оксиды – в основном твердые вещества, часто малоустойчивы, при нагревании разлагаются:

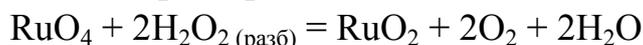


Оксиды с высокими степенями окисления элементов являются активными окислителями:

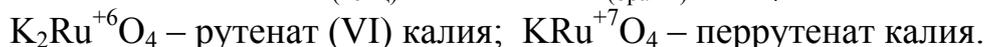
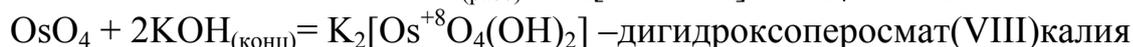
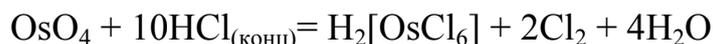


Так как оксиды платиновых металлов неустойчивы (за исключением  $\text{RuO}_4$  и  $\text{OsO}_4$ ), они не имеют практического значения.  $\text{RuO}_4$  – оксид рутения (VIII) и  $\text{OsO}_4$  – оксид осмия (VIII).

Оба оксида являются легкоплавкими летучими кристаллическими веществами с сильным неприятным запахом. Они умеренно растворимы в воде. Для обоих оксидов характерны окислительные свойства:



Реагируют с кислотами и щелочами:



При взаимодействии со щелочами  $\text{RuO}_4$  может восстанавливаться до рутенатов(IV), а  $\text{OsO}_4$  дает перосматы.

Тетраоксид рутения является очень сильным окислителем ( $\varphi^\circ_{\text{RuO}_4/\text{Ru}} = 1,04 \text{ В}$ ), со многими органическими веществами он реагирует со взрывом.

Диоксиды  $\text{ReO}_2$  и  $\text{OsO}_2$  при взаимодействии со щелочами дают соли рутенаты(IV) и осматы(IV) например:  $\text{Ca}[\text{Os}(\text{OH})_6]$  – осмат(IV) кальция;  $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  – метарутенат(IV) натрия;  $\text{Na}_4\text{RuO}_4$  – орторутенат(IV) натрия.

Рутенаты и осматы – в обычных условиях довольно неустойчивые соединения, характер изменений у них различный.

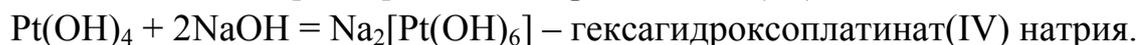
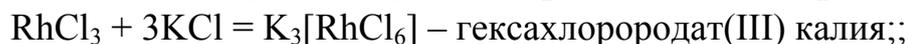
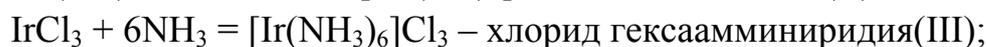
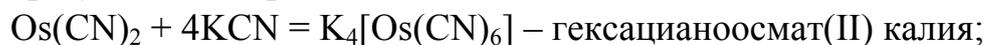
### **Комплексные соединения**

Платиновые металлы характеризуются сильной склонностью к комплексообразованию с различными степенями окисления комплексообразователей.

С оксидом углерода (II) Ru, Os, Rh, Ir образуют электронейтральные комплексы сложного состава, например  $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_n$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_3]_n$  и  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}]_n$ . Эти комплексы называют карбонилами.

Для ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Pt}^{2+}$  образуются комплексы с координационным числом 4. Например:  $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$  – тетрахлоропаладат(II) калия;  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – хлорид тетраамминплатины(II).

В большинстве случаев комплексные соединения платиновых металлов образуются с координационным числом 6:



### **§ 7.7. Применение**

Благодаря своим ценным характеристикам, в первую очередь химической устойчивости, тугоплавкости, прочности и легкости в технической обработке, платиновые металлы широко используются в изготовлении химической аппаратуры, электродов, термоэлементов, электрических контактов, инструментов и т.д. Платиновые металлы нашли применение и в ювелирном деле, так как они не чернеют от сероводорода.

В химической промышленности находят применение каталитические свойства металлов и их соединений. Платиновые сетки в качестве катализатора незаменимы при окислении аммиака в производстве  $\text{HNO}_3$ .

Некоторые соли платины используются в фотографии, в изготовлении флюоресцирующих экранов.

#### *Вопросы для самоконтроля*

1. Написать электронные формулы атомов платиновых элементов.
2. Выделить валентные электроны и написать для них значения четырех квантовых чисел.
3. В каком виде платиновые элементы находятся в природе?

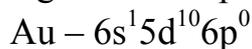
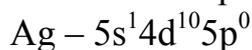
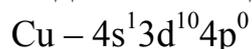
4. Назвать способы получения платиновых элементов. Написать уравнения соответствующих реакций.
5. Какие физические свойства присущи данным металлам?
6. Описать химические свойства элементов.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия платиновых металлов с элементарными веществами.
8. Привести примеры взаимодействия с основными химическими реагентами.
9. Дать характеристику галогенидов и оксидов с разными степенями окисления элементов.
10. Привести примеры комплексных соединений платиновых металлов.
11. Назвать области применения платиновых металлов и их соединений.

## Глава 8. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ МЕДН (Cu, Ag, Au)

### § 8.1. Общая характеристика

В подгруппу входят медь, серебро и золото. Элементы являются полными электронными аналогами, так как на внешнем и предпоследнем квантовых уровнях находится одинаковое число электронов, причем последние электроны заполняют d-подуровень, поэтому они относятся к d-элементам – металлам. Серебро и золото являются благородными металлами.

Валентные электроны находятся на следующих подуровнях:



Имея на s-подуровне один электрон, элементы могут проявлять валентность, равную единице (степень окисления +1). Однако они имеют свободный p – подуровень и на него могут распариваться d-электроны. Поэтому фактическая валентность может быть выше номера группы: два и три (т.е. степени окисления +1, +2, +3).

Наиболее характерная степень окисления меди +2, серебра +1, золота +3. Наряду с этими степенями окисления имеются менее стойкие соединения с другими степенями окисления.

Все три элемента известны с древних времен.

## § 8.2. Нахождение в природе

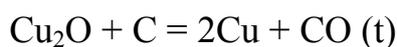
Относительная химическая пассивность Cu, Ag, Au обусловила возможность нахождения в природе кроме соединений в свободном виде. Так, самые крупные самородки металлов, найденные в природе, весили: Cu – 420 т, Ag – 13,5 т, Au – 153 кг. Содержание этих металлов в земной коре составляет (вес в %) Cu –  $5,5 \cdot 10^{-3}$ ; Ag –  $1 \cdot 10^{-5}$ ; Au –  $5 \cdot 10^{-7}$ . Наиболее распространенные минералы: для меди – куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; малахит  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , медный блеск  $\text{Cu}_2\text{S}$ , медный колчедан  $\text{CuFeS}$ . Для серебра – аргенид  $\text{Ag}_2\text{S}$ , прустит  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , хлоргидрит (роговое серебро)  $\text{AgCl}$ , эмболит  $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$ . Для золота – кальверит  $\text{AuTe}_2$ , сильвинит  $\text{AuAgTe}_4$ . Морская вода содержит золота около 0,05 мг/т.

## § 8.3. Способы получения

Получение этих металлов сопряжено с затруднениями из-за малой их концентрации в рудах. Например, большинство медных руд содержит всего 2 – 2,5 % металла. Поэтому процессу получения металла предшествует обогащение методом флотации.

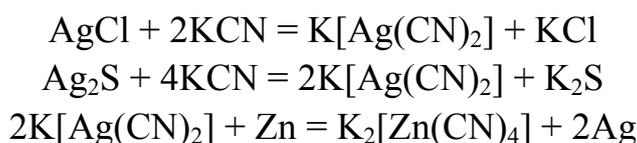
Для получения меди после обогащения руды можно использовать любой из существующих трех способов: пирометаллургию, гидрометаллургию или комбинированный. Чаще всего медь получают пирометаллургическим способом, используя при этом окисление руды.

Процесс восстановления проводят углем при температуре  $1200^\circ\text{C}$  по реакции



Получается черновая медь, которая содержит 96 – 98 % Cu. Затем медь очищают от примесей методом рафинирования.

Около 80 % серебра получают при комплексной переработке полиметаллических сернистых руд. Процесс осуществляется главным образом цианистым способом, при котором сначала получают комплексы серебра, а затем из этих комплексов восстанавливают серебро активным металлом:

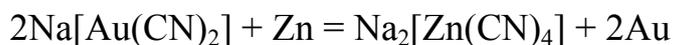


Черновое серебро тоже подвергают рафинированию.

Для получения золота применяют цианидный метод. При этом размолотая порода обрабатывается раствором NaCN при доступе воздуха:



Затем золото из комплекса вытесняют цинком:



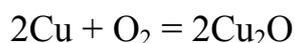
#### § 8.4. Физические свойства

Чистые металлы имеют характерный цвет: медь – светло-розовый, серебро – белый с синеватым отливом, золото – оранжево-желтый. Все металлы отличаются хорошей ковкостью и пластичностью, особенно золото. Прокаткой можно получить листочки золота толщиной до  $2 \cdot 10^{-4}$  мм. Из одного грамма золота вытягивают проволочку длиной до 3,42 км. Металлы этой подгруппы обладают высокой электропроводностью и теплопроводностью. Температура плавления этих металлов: Cu – 1084,5; Ag – 961,2; Au – 1046,5 °C. Они относятся к группе тяжелых металлов. Их плотность равна: Cu – 8,94; Ag – 10,5; Au – 19,3 г/см<sup>3</sup>. Обладают относительно низкой твердостью. Если за стандартность брать алмаз, твердость данных металлов: Cu – 3,0; Ag – 2,7; Au – 2,5 единиц относительно твердости алмаза. Стандартные электродные потенциалы этих металлов имеют следующие значения:  $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = +0,52$ ;  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,799$ ;  $\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 = +1,498$ ;  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$  В.

#### § 8.5. Химические свойства

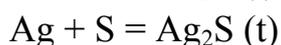
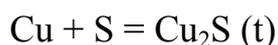
Имея стандартные электродные потенциалы с положительным значением (в ряду напряжений находятся правее водорода), металлы подгруппы меди проявляют малую химическую активность, которая в ряду Cu – Au уменьшается.

Взаимодействие с простыми веществами ограничено. С водородом, азотом, углеродом они не взаимодействуют. С кислородом при высокой температуре взаимодействует только медь. Причем при температуре 400 – 500 °C образуется CuO, а при температуре выше 800 °C – Cu<sub>2</sub>O:

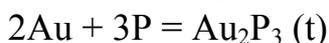
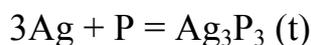
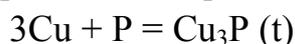


На воздухе медь постепенно покрывается тонкой зеленой пленкой CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>.

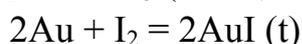
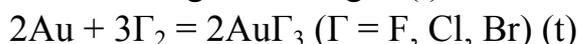
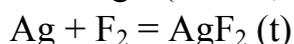
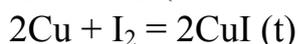
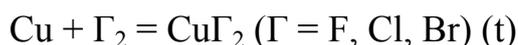
С серой реагируют медь и серебро:



Реакции с фосфором приводят к образованию фосфидов:



Из простых веществ металлы подгруппы меди наиболее активно реагируют с галогенами:

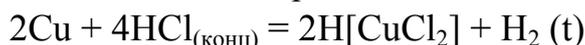


С другими металлами при сплавлении образуют сплавы.

Реакции с важнейшими реагентами протекают достаточно трудно, с ограниченным числом веществ.

Так, с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (разб),  $\text{HCl}$ (разб),  $\text{NaOH}$  – металлы подгруппы меди не взаимодействуют, так как их потенциалы находятся в ряду напряжений правее водорода, поэтому они не могут вытеснять водород из воды, кислоты и щелочей.

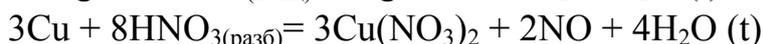
С концентрированной соляной кислотой взаимодействует только медь, так как в данном случае образуется комплекс и потенциал меди в данном соединении лежит левее водорода:



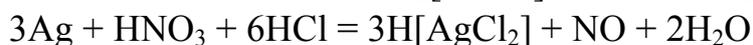
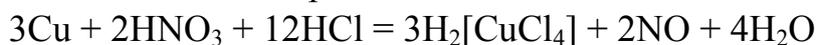
Концентрированной серной кислотой окисляют медь и серебро, так как в этом случае окислителем служит ион  $\text{SO}_4^{2-}$ :



С концентрированной и разбавленной азотной кислотой взаимодействуют медь и серебро:



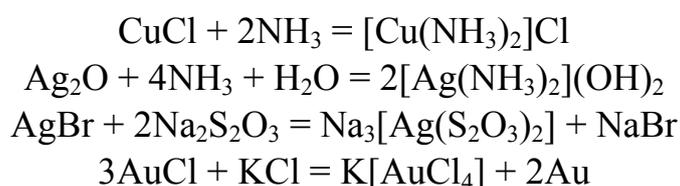
Все металлы активно растворяются в смеси кислот азотной и соляной, носящей название «царская водка»:



## § 8.6. Характеристика химических соединений

Степень окисления +1 наиболее характерна для серебра. У меди и золота проявляется реже. Бинарные соединения со степенью окисления +1 являются твердыми кристаллическими солеподобными веществами, в большей части не растворимы в воде. Это оксиды и галогениды. Например,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AuCl}$ . Большинство этих соединений при нагреве и действии света разлагается.

Из солей кислородосодержащих кислот относительно устойчивы  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Имеется ряд комплексных соединений. Например:



### **Степень окисления +2**

Данная степень окисления характерна только для меди. Имеется ряд соединений, в которых медь имеет степень окисления +2. Среди них  $\text{CuO}$  – оксид;  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – гидроксид;  $\text{Cu}\Gamma_2$  – галогениды; кислородосодержащие соли:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – кристаллогидрат нитрата меди;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – кристаллогидрат сульфата меди;  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  – карбонат гидроксида меди; различные комплексы:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  – хлорид тетрааминмеди(II);  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$  – дикарбонатокупрат(II) калия.

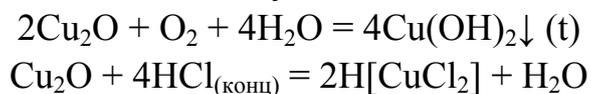
### **Степень окисления +3**

Она характерна для золота. Этой степени отвечают как бинарные соединения золота, так и кислородосодержащие более сложные соединения, гидроксиды, соли, комплексы:  $\text{Au}_2\text{O}_3$  – оксид золота;  $\text{Au}\Gamma_3$  – галогениды;  $\text{Au}(\text{OH})_3$  – гидроксид;  $\text{Na}[\text{Au}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксоаурат(III) натрия;  $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$  – тетранитратоаурат(III) водорода и др.

Соединения со степенью окисления +1, как правило, бесцветные вещества, а соединения более высоких степеней окисления окрашены.

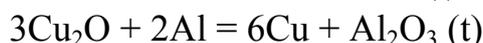
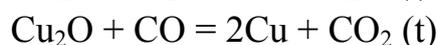
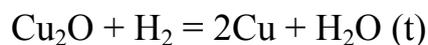
### ***Cu<sub>2</sub>O – оксид меди(I)***

В крупнокристаллическом виде  $\text{Cu}_2\text{O}$  темно-красного цвета, в мелкокристаллическом состоянии – желтый. При прокаливании разлагается. На воздухе окисляется до двухвалентного состояния меди. В воде не растворяется. Взаимодействует с кислотами и щелочами:

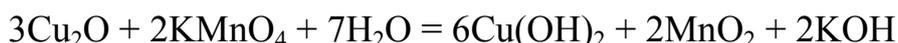




Восстанавливается водородом, оксидом углерода, активными металлами:

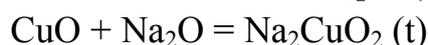
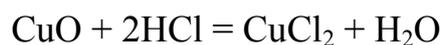


Окисляется активными окислителями:

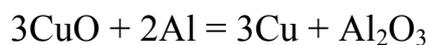
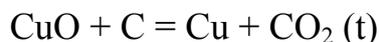
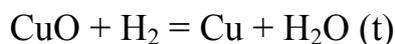


### ***CuO – оксид меди(II)***

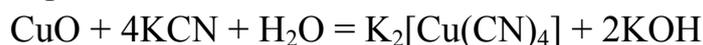
Коричнево-черный порошок, при длительном прокаливании разлагается. В прокаленном виде химически пассивный. Не реагирует ни с водой, ни с разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства, но с преобладанием основных. Взаимодействует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, оксидами щелочных металлов:



Восстанавливается водородом, углеродом, активными металлами:



Способен образовывать комплексы:

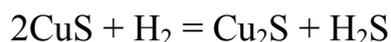


При сплавлении со щелочами образует темно-синие купраты:



### ***CuS – сульфид меди(II)***

Черный порошок, при нагревании сначала плавится, а затем разлагается. В воде не растворяется. Не реагирует ни с соляной кислотой, ни со щелочами, аммиаком, сульфидами металлов. Восстанавливается водородом:



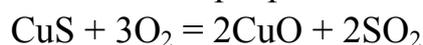
Взаимодействует с концентрированными кислотами – окислителями:



Вступает в реакцию комплексообразования:



При температуре выше 300 °С превращается в оксид:

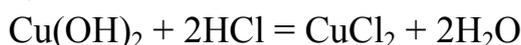


***Cu(OH)<sub>2</sub> – гидроксид меди(II)***

Кристаллический гидроксид имеет ярко-голубой цвет, а амфотерный – светло-голубой. Разлагается при нагревании:



В воде не растворяется. Проявляет амфотерные свойства с преобладанием основных. Реагирует с разбавленными кислотами и концентрированными щелочами:



Проявляет слабые окислительные свойства:

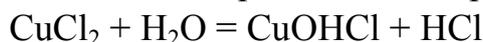


***CuCl<sub>2</sub> – хлорид меди(II)***

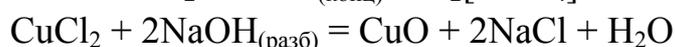
Вещество желто-бурого цвета. При нагревании сначала плавится без разложения, затем закипает и разлагается:



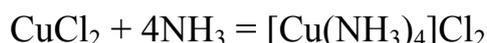
Хорошо растворяется в воде, происходит гидролиз по катиону:



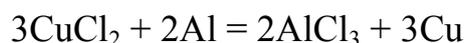
Взаимодействует с кислотами и щелочами:



Вступает в реакцию комплексообразования. Например, с аммиаком образует комплексы:



Проявляет слабые окислительные свойства:

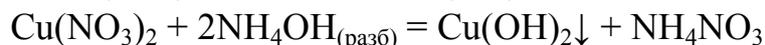
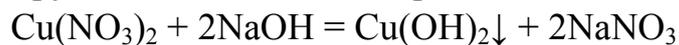


***Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат меди(II)***

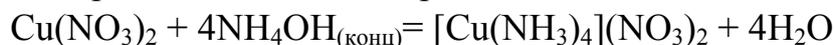
Белая с зеленоватым оттенком соль, летучая, при слабом нагревании разлагается:



Хорошо растворяется в воде. Растворение сопровождается гидролизом. Реагирует со щелочами и гидроксидом аммония:



Вступает в реакции комплексообразования:



Образует кристаллогидраты состава  $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### ***CuSO<sub>4</sub> – сульфат меди(II)***

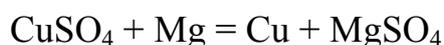
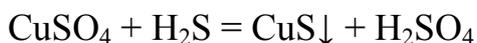
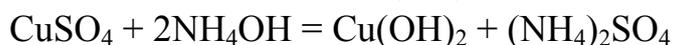
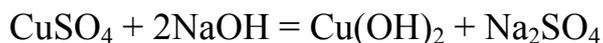
Если безводная соль, то белый очень гигроскопический порошок. В кристаллическом виде CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O синего цвета. CuSO<sub>4</sub> – низкоплавкое вещество, при сильном нагревании разлагается:



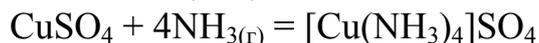
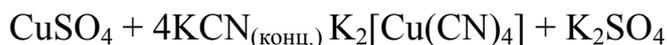
Сульфат меди(II) хорошо растворяется в воде, растворение сопровождается гидролизом:



Взаимодействует со щелочами, гидроксидом аммония, сероводородом, активными металлами:



Легко вступает в реакции ионного обмена и комплексообразования:



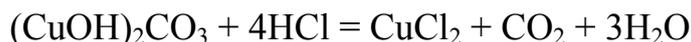
Кристаллогидрат CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O называют медным купоросом.

### ***(CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – карбонат гидроксид меди(II)***

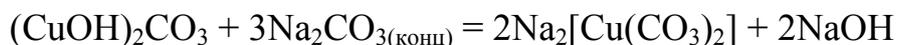
Вещество светло-зеленого цвета, при слабом нагревании разлагается без плавления:



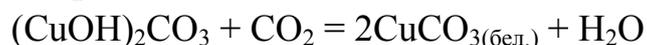
В холодной воде не растворяется. В кипящей воде и кислых средах разлагается:



Выступает комплексообразователем в различных реакциях:

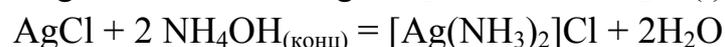
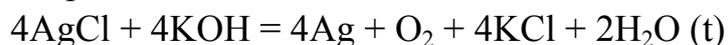


Переводится в среднюю соль действием CO<sub>2</sub>:

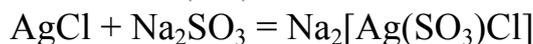
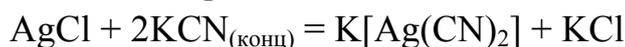


### ***AgCl – хлорид серебра(I)***

Белое пластичное вещество, при расплавлении приобретает желто – коричневую окраску. Нерастворим в воде, кристаллогидратов не образует, кислотами не разлагается. Взаимодействует с концентрированными щелочами и раствором аммиака:

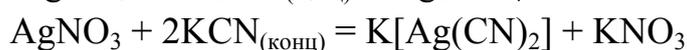
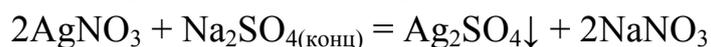
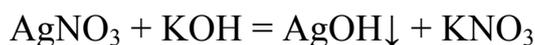


Способен к комплексообразованию:

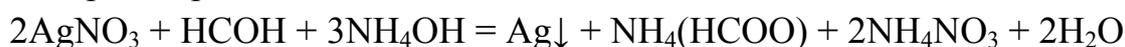


***AgNO<sub>3</sub> – нитрат серебра(I)***

Белое кристаллическое вещество. В воде растворяется без гидролиза. Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакцию ионного обмена и комплексообразования:

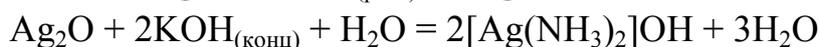
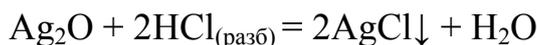


Образует «серебряное зеркало» при взаимодействии с альдегидами в водном растворе аммиака.

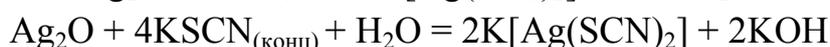


***Ag<sub>2</sub>O – оксид серебра(I)***

Оксид темно-коричневого цвета. При нагревании разлагается. Проявляет амфотерные свойства:



Переходит в раствор в результате реакции комплексообразования:

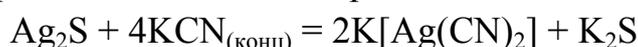


***Ag<sub>2</sub>S – сульфид серебра(I)***

Прозрачная серо-черная масса, при нагревании плавится без разложения, является наименее растворимой солью серебра в воде:  $\text{PP} = 7 \cdot 2 \cdot 10^{-50}$ . Разлагается концентрированными кислотами и щелочами:



Вступает в реакцию комплексообразования:

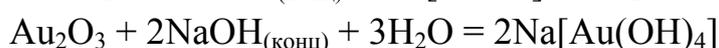
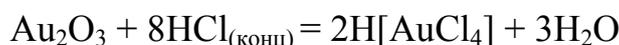


***Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – оксид золота(III)***

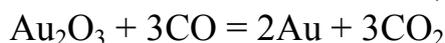
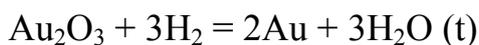
Оксид коричнево-черного цвета, при нагревании разлагается:



Из растворов осаждается в виде гидрата с двумя – тремя молекулами воды:  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$ . Проявляет амфотерные свойства:

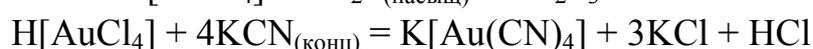
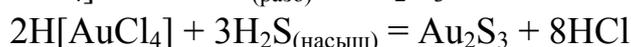
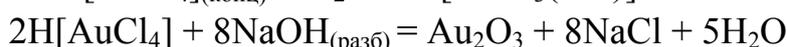
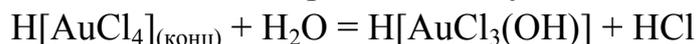


Восстанавливается до свободного золота водородом и оксидом углерода(II)



### ***H[AuCl<sub>4</sub>] – тетрахлороаурат(III) водорода***

Соединение светло-желтого цвета, гигроскопичное, хорошо растворяется в воде. Из водных растворов выделяется в виде кристаллогидрата H[AuCl<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O. Наиболее типичные реакции следующие:



### ***K[Au(CN)<sub>2</sub>] – дицианоаурат(I) калия***

Комплекс белого цвета, устойчивый на воздухе и свету, растворим в воде, кристаллогидратов не образует, при нагревании разлагается ( $t > 300\text{ }^\circ\text{C}$ ):

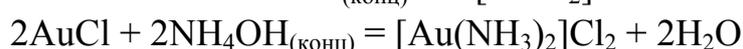
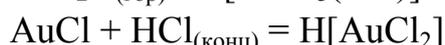


Проявляет окислительные свойства:



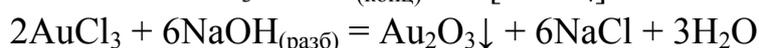
### ***AuCl – хлорид золота(I)***

Галогенид светло-желтого цвета, термически неустойчив, при плавлении разлагается. В холодной воде не растворяется, кристаллогидратов не образует. Горячей водой разлагается. Взаимодействует с кислотами, щелочами, вступает в реакции комплексообразования.



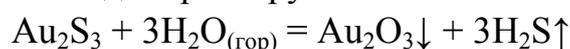
### ***AuCl<sub>3</sub> – хлорид золота(III)***

Темно-красный в виде игольчатых кристаллов, летучий, при нагревании разлагается, взаимодействует с кислотами, щелочами, вступает в реакции комплексообразования, проявляет окислительные свойства. Кристаллогидрат с двумя молекулами воды AuCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O.

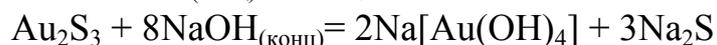
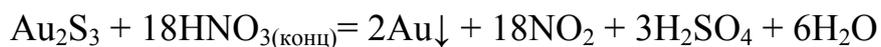


### ***Au<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – сульфид золота(III)***

Сульфид черного цвета, термически устойчив. В холодной воде нерастворим, с горячей водой реагирует:



С соляной и серной кислотами не реагирует, взаимодействует с азотной кислотой и щелочами:



## § 8.7. Применение

Более 50 % меди используют для изготовления электрических проводов. Часть меди идет на получение сплавов (латуни, бронзы и др.).

Среди химических соединений меди наибольший интерес представляют оксиды  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ , так как применяются в качестве полупроводниковых материалов и для окраски стекол в красный цвет.

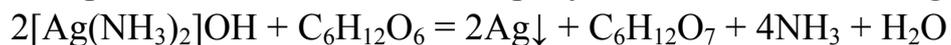
Из солей меди вырабатывают зеленые, синие, фиолетовые, коричневые и даже черные минеральные краски.

Комплексная соль  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  – тетрацианокупрат(II) калия используется при гальваническом покрытии медью поверхностей других металлов. Медный купорос применяют как протраву при побелке и для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. В качестве инсектицидов используют также «парижскую зелень»  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$  и «зелень Шееле»  $\text{CuHAsO}_3$ . Малахит расходуется на получение поделочных камней для различных украшений.

Основным потребителем серебра является электротехника и радиотехника (серебрение различных деталей, серебряные контакты). Из серебра изготавливают химическую посуду, фольгу, проволоку. Сплавы серебра применяют в ювелирном деле. Значительная часть серебра идет на гальваническое покрытие других металлов.

Важным в практическом отношении свойством галогенидов серебра(I) является их светочувствительность. Под действием света галогениды серебра способны разлагаться с выделением металлического серебра.  $\text{AgBr}$  идет на изготовление фотобумаги и фотопленки.

Для получения зеркал используют аммиачный раствор оксида серебра, который восстанавливается в присутствии глюкозы до  $\text{Ag}$ .



Известны также бактерицидные свойства ионов серебра (нижний предел бактерицидного действия  $\text{Ag}^+$  составляет  $2 \cdot 10^{-22}$  моль/л).  $\text{AgNO}_3$  под названием «ляпис» применяется в медицине.

Более половины добываемого золота хранится в виде золотого фонда, обеспечивающего ценность бумажных денежных знаков.

Золото также используется для изготовления ювелирных изделий и в зубоорудной технике. В изделиях золото почти всегда применяют в виде сплавов с медью. Сплав  $\text{AuAl}_2$  фиолетово-пурпурного цвета,  $\text{Au}_2\text{K}$  фиолетового,  $\text{Au}_4\text{K}$  оливково-зеленого,  $\text{Au}_2\text{Rb}$  – темно-зеленого,  $\text{AuZn}_2$  – синего цвета.

Комплексное соединение  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  применяется в качестве электролита для целей золочения. В продажу  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  поступает в запаянных стеклянных ампулах.

### *Вопросы для самопроверки*

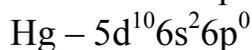
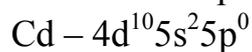
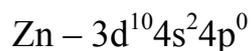
1. Написать электронные формулы атомов  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ .
2. Определить валентные электроны и написать для них значения четырех квантовых чисел.
3. Привести примеры соединений, в которых элементы находятся в природе.
4. Какими способами данные металлы получают в промышленности?
5. Дать характеристику физических свойств металлов.
6. Написать уравнения реакций взаимодействия элементов подгруппы меди с простыми веществами.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  с основными химическими реагентами (кислотами, щелочами, активными окислителями).
8. Дать характеристику основных соединений меди, серебра, золота.
9. Привести примеры комплексных соединений. Охарактеризовать их свойства.
10. Перечислить области применения металлов и их соединений.

## **Глава 9. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ ЦИНКА ( $\text{Zn}$ , $\text{Cd}$ , $\text{Hg}$ )**

### **§ 9.1. Общая характеристика**

Элементы подгруппы цинка характеризуются полным заполнением электронами  $d$ -подуровня. Имея на внешнем  $s$ -подуровне два электрона и свободные  $p$ -орбитали, элементы подгруппы цинка могут распаривать  $s$ -электроны и проявлять валентность, равную номеру группы II (степень

окисления +2). Электронные структуры внешних квантовых уровней имеют следующий вид:



Хотя элементы находятся в разных периодах таблицы Д. И. Менделеева, радиусы этих элементов отличаются незначительно (А):  $\text{Zn} = 1,33$ ;  $\text{Hg} = 1,50$ . На близость атомов влияет d – сжатие. Имея на внешнем квантовом уровне два электрона, они как металлы способны в химических процессах отдавать эти электроны, проявляя восстановительные свойства, и превращаются в положительно заряженные ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{Hg}^{2+}$ . Что касается ртути, то в некоторых случаях она может иметь степень окисления +1, т.е. иметь ион  $\text{Hg}^{1+}$ . В связи со значительной величиной относительной электроотрицательности ( $\text{Zn} - 1,6$ ;  $\text{Cd} - 1,7$ ;  $\text{Hg} - 1,9$  единиц) в ряде соединений связь элементов подгруппы цинка с другими элементами имеет полярный ковалентный характер: например  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ .

## § 9.2. Нахождение в природе

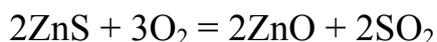
В земной коре эти элементы содержатся в небольших количествах: цинк  $5 \cdot 10^{-3}$ ; кадмий  $5 \cdot 10^{-5}$  и ртуть  $7 \cdot 10^{-6}$  вес.%. Ртуть известна из древних времен, цинк получен в средние века, а кадмий открыт К. Штрөмейером в 1817 г.

Основными минералами цинка являются  $\text{ZnS}$  – сфалерит (цинковая обманка),  $\text{ZnCO}_3$  – гальмей,  $\text{ZnO}$  – цинкит,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  – виллемит. Кадмий находится в минералах:  $\text{CdS}$  – гринокит,  $\text{CdCO}_3$  – отавит. Для ртути основным минералом является  $\text{HgS}$  – киноварь. Ртуть – единственный из элементов подгруппы меди, который встречается в свободном состоянии. Самородная ртуть может находиться в виде жидких вкраплений в киновари, может даже образовывать небольшие лужицы. Кадмий в рудах обычно сопутствует цинку, и его отделяют при переработке цинковых руд.

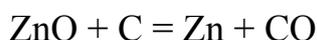
## § 9.3. Способы получения

Металлический цинк получают из  $\text{ZnS}$ . Руды, содержащие менее 10 % цинка, сначала подвергают обогащению методом флотации. Затем получение цинка из концентрата ведут пирометаллургическим и гидроме-

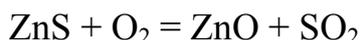
таллургическими способами. По пирометаллургическому способу цинковый концентрат сначала обжигают:



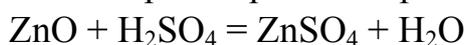
Затем оксид цинка восстанавливают углем при температуре выше 1200 °С:



По второму, гидрометаллургическому, способу сульфид цинка тоже сначала обжигают:



Полученный оксид цинка растворяют в серной кислоте:



Затем раствор сульфата цинка подвергают электролизу. В результате на катоде восстанавливается цинк:



Чистота металла достигает 99,5 %.

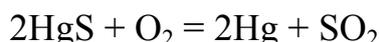
Для получения кадмия, как и цинка, можно использовать термохимический, гидрометаллургический и комбинированный способы.

Если кадмий сопутствует цинку, то для его отделения от цинка используют разность их температур кипения (возгонной).

В гидрометаллургическом способе оксид кадмия CdO растворяют в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и затем раствор сульфата кадмия подвергают электролизу. На катоде восстанавливается кадмий:



Ртуть является малоактивным элементом, поэтому ее получают прямым окислением киновари:



## § 9.4. Физические свойства

Все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет. Ртуть – единственный из металлов, который при обычных условиях существует в жидком состоянии.

Цинк при относительно невысоких температурах (ниже 100 °С) достаточно хрупкий металл, но в пределах температур 100 – 150 °С становится пластичным, что позволяет прокатывать его в листы толщиной 0,05 мм. При температуре 200 °С цинк вновь становится очень хрупким и может измельчаться в порошок.

Кадмий по сравнению с цинком значительно мягче. Он при обычных условиях хорошо куется и прокатывается из проволоки, но при нагреве выше 80 °С становится хрупким.

Температуры плавления металлов следующие Zn – 419,73 °С; Cd – 321,1; Hg – -38,72 °С.

Ртуть в твердом состоянии (ниже –39 °С) становится пластичной, пластичнее золота и свинца. Ртуть со многими металлами (Na, K, Ag, Zn, Cd, Sn, Pb и др.) образует жидкие и твердые сплавы, называемыми амальгамами.

Ртуть имеет очень малую теплоту сублимации. Поэтому она заметно испаряется при комнатной температуре. Так как пар ртути одноатомный, он очень ядовит, особенно опасны мелкие капли ртути, над которыми упругость пара больше, чем над нераздробленной ртутью. В случае раздробления ртути, ее надо тщательно собрать листочками станиоля или меди, которые хорошо смачиваются ртутью, после этого зараженные места засыпать порошком серы и не удалять его до полного обезвреживания ртути.

### § 9.5. Химические свойства

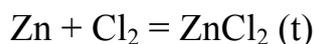
Стандартные электродные потенциалы металлов имеют следующие значения:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763, \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,403, \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^{\circ} = +0,854 \text{ В.}$$

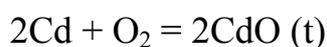
Химическая активность в ряду Zn – Hg понижается. Если Zn и Cd и их соединения сходны, проявляют степень окисления +2, то Hg из-за особой устойчивости  $6s^2$  конфигурации отличается тем, что может проявлять степень окисления +1 и +2. Ртуть – единственный металл, который образует катион  $\text{Hg}_2^{+2}$ , устойчивый в водных средах.

#### *Реакции с простыми веществами*

Все три металла при обычных условиях не взаимодействуют ни с водородом, ни с азотом, углеродом и другими неметаллами. С металлами при расплавлении образуют сплавы и в некоторых случаях интерметаллические соединения. С галогенами при нагреве образуют галогениды, например:



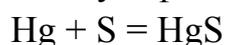
При нагреве окисляются кислородом с образованием оксидов металлов (+2):



Нагревание с фтором приводит к получению фосфидов:



Взаимодействие с серой дает сульфиды:



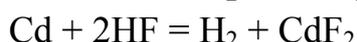
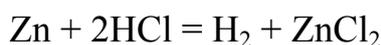
Ртуть хорошо растворяет металлы, образуя амальгамы – жидкие и твердые сплавы.

### *Реакции с важнейшими реагентами*

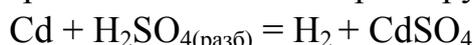
Наиболее активно протекают с цинком и затруднительно идут с ртутью.

С водой не взаимодействует ни один металл, хотя стандартные электродные потенциалы цинка и кадмия в ряду напряжения находятся левее водорода. Но так как металлы покрыты нерастворимой в воде оксидной пленкой, растворение металлов в воде затруднено.

С соляной и плавиковой кислотами взаимодействуют только цинк и кадмий:



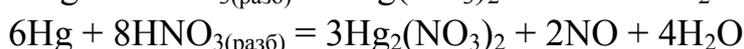
С разбавленной серной кислотой тоже реагируют цинк и кадмий:



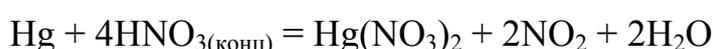
В концентрированной серной кислоте окисляются все металлы:



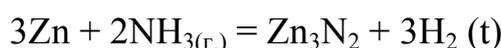
С разбавленной азотной кислотой взаимодействуют все металлы, только ртуть может окисляться как до одновалентного состояния, так и до двухвалентного, а цинк и кадмий только до валентности два:



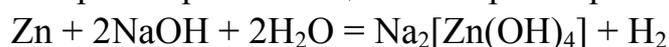
Концентрированная азотная кислота окисляет металлы подгруппы цинка до степени окисления +2:



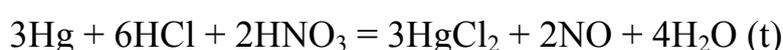
С газообразным аммиаком взаимодействуют только цинк и кадмий, образуя нитриды металлов:



Цинк способен растворяться в щелочах при нагреве:



Ртуть активно растворяется в смеси кислот, носящих название «царская водка»:



## § 9.6. Характеристика химических соединений

### *Оксиды*

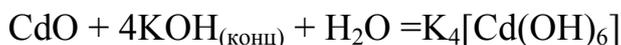
Цинк и кадмий имеют по одному оксиду ZnO и CdO. По химической природе оксиды амфотерные. У ртути два оксида Hg<sub>2</sub>O и HgO, оба обладают основными свойствами.

ZnO – белый, иногда с желтоватым оттенком порошок. Термически устойчивый, при сильном нагревании возгоняется и может разлагаться. CdO – коричневый (от темно-желтого до почти черного), при сильном прокаливании возгоняется и разлагается. Цвет HgO зависит от величины кристаллов. Крупные кристаллы имеют ярко-красный цвет, а мелкие – желтый. На свету при слабом нагревании темнеют. HgO – термически неустойчивый оксид.

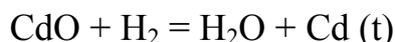
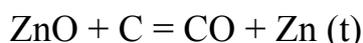
Оксиды с водой не взаимодействуют. При взаимодействии с кислотами образуют устойчивые аквакомплексы:



Оксиды ZnO и CdO дают со щелочами гидроксокомплексы:



Оксиды HgO, ZnO, CdO могут проявлять окислительные свойства и восстанавливаться до свободных металлов под действием сильных восстановителей.



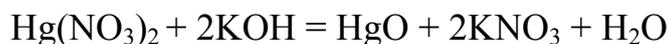
Оксид Hg<sub>2</sub>O в зависимости от условий может либо окисляться, либо восстанавливаться.

Для Hg<sub>2</sub>O характерна реакция диспропорционирования:

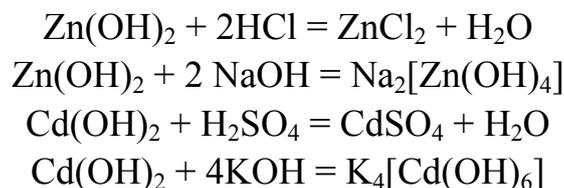


### *Гидроксиды*

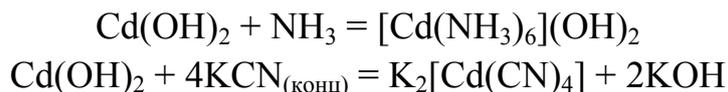
Устойчивость соединений при переходе от Zn к Hg падает. Так Zn(OH)<sub>2</sub> и Cd(OH)<sub>2</sub> устойчивы, а гидроксид Hg(II) неизвестен, так как разлагается уже на стадии получения:



Гидроксиды  $Zn(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$  – белые вещества, практически не растворяются в воде, проявляют амфотерные свойства, растворяются в кислотах и щелочах:



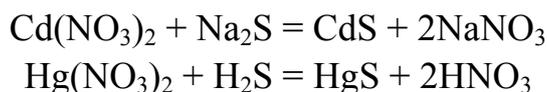
Участвуют в образовании различных комплексов:



### **Сульфиды**

Сульфиды металлов подгруппы цинка – кристаллические вещества:  $ZnS$  – белый,  $Cd$  – желтый,  $Hg$  – может быть красный при высокотемпературном синтезе или черным при осаждении из растворов.

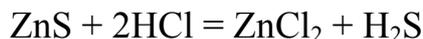
Сульфиды получают либо прямым синтезом, либо взаимодействием солей данных металлов с сульфидами щелочных металлов или  $H_2S$ :



Для сульфида  $HgS$  характерны реакции комплексообразования:



$ZnS$  – растворяется в разбавленных кислотах:



$CdS$  растворяется в концентрированных кислотах:



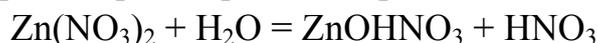
$HgS$  способен растворяться только в «царской водке» при кипячении:



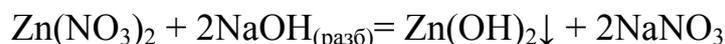
### **Соли**

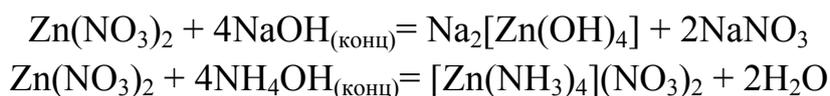
Наиболее типичные соли: цинка –  $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ; кадмия –  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ; ртути -  $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Важными соединениями ртути являются также хлориды  $HgCl_2$  – сулема,  $Hg_2Cl_2$  – каломель.

**Нитрат цинка**  $Zn(NO_3)_2$  – белая, гигроскопичная соль, хорошо растворяется в воде, процесс растворения сопровождается гидролизом:

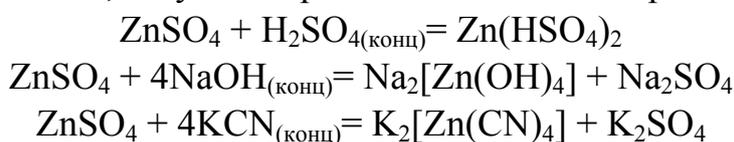


Реагирует со щелочами, раствором аммиака:

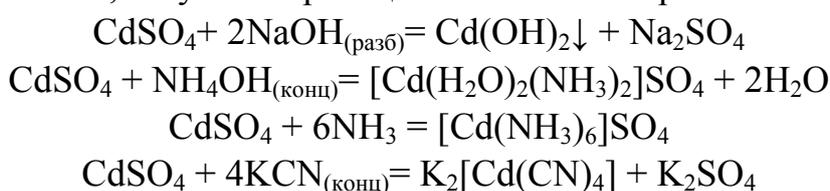




**Сульфат цинка**  $\text{ZnSO}_4$  – белая соль, хорошо растворимая в воде, подвергается гидролизу. Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, аммиаком, вступает в реакции комплексообразования:



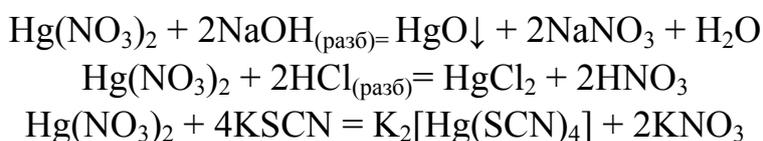
**Сульфат кадмия**  $\text{CdSO}_4$ . Белый, при сильном нагревании плавится и разлагается. В воде растворяется, гидролизуется. Взаимодействует со щелочами, аммиаком, вступает в реакцию комплексообразования:



**Нитрат ртути(II)**  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  – белый, при нагревании разлагается:



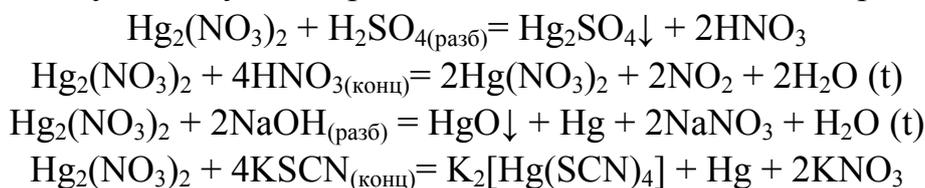
Растворим в воде, процесс сопровождается гидролизом. Реагирует со щелочами, вступая в реакцию ионного обмена, способен образовывать комплексы:



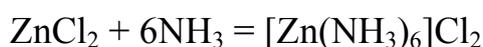
**Нитрат ртути(I)**  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  – белый, разлагается даже при слабом нагревании:



Взаимодействует с кислотами, щелочами, аммиаком. Окисляется кислородом воздуха. Вступает в реакцию обмена и комплексообразования:



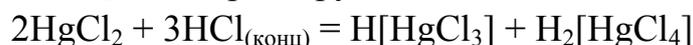
**Хлорид цинка**  $\text{ZnCl}_2$ , как и другие соли цинка, белый, подвергается гидролизу при растворении, реагирует со щелочами, аммиаком, образует комплексы:



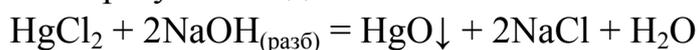
Отличительной особенностью  $\text{ZnCl}_2$  является то, что он обладает антисептическими свойствами. Концентрированный раствор  $\text{ZnCl}_2$  способен

растворять клетчатку. Это свойство хлорида цинка используют в производстве пергамента.

**Хлорид ртути(II)**  $\text{HgCl}_2$  (сулема) – белый низкоплавкий галогенид. Взаимодействует только с концентрированной соляной кислотой, а с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не реагирует:



Со щелочами образует оксид:



Выступает в качестве комплексообразователя:



Является слабым окислителем. Кристаллогидратов не образует.

**Хлорид ртути(I)**  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – каломель. По цвету белый галогенид, легколетучий, на свету темнеет, в воде не растворяется, кристаллогидратов не образует. При взаимодействии с разбавленными кислотами разлагается, а с концентрированными серной и азотной окисляется:



## § 9.7. Применение

Большое количество цинка и кадмия идет на получение сплавов (латуни, томпака, нейзильбера и др.). Zn и Cd применяют для защиты металлов от коррозии, например, железа (оцинкованная жесть).

Цинк, кадмий и ртуть используют в производстве минеральных красок:  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ . Масляная белая краска – цинковые белила – изготавливается на основе оксида цинка.

Для повышения прочности резины в автомобильные шины вводят до 60 %  $\text{ZnO}$ . Оксид цинка находит применение в получении стекла, глазури, линолеума и других материалов.

Сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  идет на получение липотона ( $\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$ ) – белой краски, клея, спичек, искусственного волокна.

$\text{ZnCl}_2$  используют для пропитки дерева как противогниlostное средство. Его применяют также при паянии.

$\text{CdS}$  применяется в качестве фотосопротивления, так как его электросопротивление зависит от падающего на него света, из  $\text{CdS}$  получают желтую краску.

Широкое применение имеют разные соли кадмия. Кадмиевые краски отличаются разнообразием цветов и оттенков. Как краситель применяют

так же сульфат кадмия в смеси с сульфатом бария – кадмопон ( $\text{CdS} + \text{BaSO}_4$ ) и цинкокадмопон ( $\text{ZnS} + \text{CdS} + \text{BaSO}_4$ ) которые имеют окраску цвета слоновой кости. Селенид кадмия  $\text{CdSe}$  окрашен в цвета от оранжевого до красного, его используют для получения рубинового стекла. Нитрат кадмия  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  тоже применяют для окрашивания стекла и фарфора. Галиды кадмия используют в пиротехнике для окрашивания пламени в синий цвет.

В ювелирном деле используют сплав  $\text{Cd} - \text{Au}$ , который имеет зеленый цвет. Кадмий относится к стратегическим материалам.

Широкое применение имеет ртуть. Её используют для наполнения термометров, барометров и других приборов, а также для извлечения золота из горных пород, приготовления гремучей ртути  $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ , которую применяют в капсулях и детонаторах.

Соединения ртути используют в качестве красителей, ядохимикатов, антисептиков. Ртутная соль мышьяковистой кислоты  $\text{HgHAsO}_3$  входит в состав водонепроницаемых и необрастаемых красок для морских судов. В медицине используется сулема  $\text{HgCl}_2$  как антисептик. Сулема также применяется в гальванопластине, при крашении тканей, дублении кож. Каломель  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  использовалась в медицине как слабительное, идет на изготовление электродов элементов Вестона. Ртуть и соли ртути используются в качестве катализаторов в различных химических процессах.

### *Вопросы для самопроверки*

1. Написать электронные формулы атомов цинка, кадмия, ртути.
2. Выделить валентные электроны и написать для них значения четырех квантовых чисел.
3. Назвать основные соединения, в которых  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  находятся в природе.
4. Как в промышленности получают металлы в свободном виде?
5. Дать характеристику физических свойств металлов.
6. Написать уравнения реакций взаимодействия металлов с простыми веществами.
7. Написать уравнения реакций взаимодействия  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  с важнейшими реагентами.
8. Дать характеристику основных соединений: оксидов, гидроксидов, сульфидов, галогенидов, солей.
9. Перечислить области применения металлов и их соединений.

## Рекомендательный библиографический список

1. *Ахметов, Н. С.* Общая и неорганическая химия : учеб. для вузов / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2002. – 743 с. – ISBN 5-06-003363-5.
2. *Коровин, Н. В.* Общая химия : учеб. для техн. направлений и спец. вузов / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с. – ISBN 5-06003471-2.
3. *Суворов, А. В.* Общая химия : учеб. пособие для вузов / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – СПб. : Химия, 1995. – 624 с. – ISBN 5-7245-1018-9.
4. *Лидин, Р. А.* Реакции неорганических веществ : справочник / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева ; под ред. Р. А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2007. – 638 с. – ISBN 978-5-358-01303-2.
5. *Эмсли, Дж.* Элементы : пер. с англ. / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 256 с. – ISBN 5-03-002422-0.
6. *Степин, Б. Д.* Неорганическая химия : учеб. для хим. и хим.-технолог. спец. вузов / Б. Д. Степин, А. А. Цветков. – М. : Высш. шк., 1994. – 608 с. – ISBN 5-06-001740-0.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. для вузов / Ю. А. Ершов [и др.] ; под ред. Ю. А. Ершова. – М. : Высш. шк., 2003. – 560 с. – ISBN 5-06-003625-X.
8. Неорганическая химия : учеб. для студентов высш. учеб. заведений. В 3 т. Т. 3. Кн. 1. Химия переходных элементов / А.А. Дроздов [и др.] ; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М. : Академия, 2007. – 352 с. – ISBN 5-7695-2532-0.
9. Неорганическая химия : учеб. для студентов высш. учеб. заведений. В 3 т. Т.3. Кн. 2 : Химия переходных элементов / А. А. Дроздов [и др.] ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : Академия, 2007. – 400 с. – ISBN 5-7695-2533-9.
10. *Гайсинский, М.* Радиохимический словарь элементов / М. Гайсинский, Ж. Адлов. – М. : Атомиздат, 1968. – 256 с.
11. *Неницеску, К.* Общая химия / К. Неницеску. – М. : Мир, 1968. – 816 с.
12. Общая химия в формулах, определениях, схемах : учеб. пособие / И. Е. Шеманович [и др.] ; под ред. В. Ф. Тикавого. – Минск : Універсітэцкае, 1996. – 528 с. – ISBN 358-09-0033-4.
13. Курс химии. Специальная для инженерно-экономических вузов. В 2 ч. Ч. 2 / А. Б. Здановский [ и др.] ; под ред. А. Б. Здановского. – М. : Высш. шк., 1970. – 248 с.

14. *Карапетьянц, М. Х.* Общая и неорганическая химия : учеб. пособие для вузов / М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. – М. : Химия, 1981. – 632 с.
15. *Горбунов, А. И.* Химия : учеб. пособие / А. И. Горбунов, Г. Г. Филиппов, В. И. Федин ; под ред. А. И. Горбунова, – М. : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 688 с. – ISBN 978-5-7038-3018-5.
16. *Рипан, Р.* Неорганическая химия. В 2 т. Т. 2. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М. : Мир, 1972. – 871 с.

*Учебное издание*

ОРЛИН Николай Александрович

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Химия d-элементов

Учебное пособие

Подписано в печать 19.10.12.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 5,81. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета  
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.

600000, Владимир, ул. Горького, 87.