

ИРИДИЙ

| | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 77 | Ir |
| 2 15 32 18 8 2 | ИРИДИЙ 192,22 $5d^7 6s^2$ |

Общая характеристика элемента

Ири́дий — химический элемент с атомным номером 77 в периодической системе, обозначается символом Ir (лат. *Iridium*). Иридий — очень твёрдый, тугоплавкий, серебристо-белый переходный металл платиновой группы, обладающий высокой плотностью и сравнимый по этому параметру только с осмием (плотности Os и Ir практически равны с учётом расчетной погрешности). Имеет высокую коррозионную стойкость даже при температуре 2000 °С. Иридий был открыт в 1803 году английским химиком С. Теннантом одновременно с осмием, которые в качестве примесей присутствовали в природной платине, доставленной из Южной Америки. Название (др.-греч. ἶρις — радуга) получил благодаря разнообразной окраске своих солей. В соединениях проявляет степени окисления +3, +4, реже другие от +1 до +6.



Как себя чувствует атом?

Электрон в атоме может переходить из данного состояния в состояния, характеризующиеся меньшими значениями энергии, при этом, как правило, испускается квант электромагнитного излучения. Или, наоборот, в состояния, характеризующиеся более высокими значениями энергии, тогда переход осуществляется, как правило, после того, как атом подвергся какому-либо внешнему воздействию, например, он поглотил квант электромагнитного излучения или провзаимодействовал с другой какой-либо частицей.

Если энергия одного из электронов в атоме больше некоторого нормального значения, принимаемого за энергию основного состояния, то такой атом называется возбужденным или, иначе, находящимся в возбужденном состоянии. Обычно возбужденное состояние атома не может существовать долго. Либо самостоятельно, либо опять-таки под воздействием какой-либо внешней причины такой атом переходит из возбужденного состояния в основное, излучая при этом один или несколько квантов.

Основное и возбужденное состояние атома

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$
 $4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^7$

Валентный слой - $5d^7$

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$
 $4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^7 6s^2$

Валентный слой - $6s^2$

Соединения двухвалентного иридия

- IrCl_2 — блестящие тёмно-зелёные кристаллы. Плохо растворяется в кислотах и щёлочах. При нагревании до 773°C разлагается на IrCl и хлор, а выше 798°C — на составные элементы. Получают нагреванием металлического иридия или IrCl_3 в токе хлора при 763°C .



- IrS — блестящее тёмно-синее твёрдое вещество. Мало растворим в воде и кислотах. Растворяется в сульфиде калия. Получают нагреванием металлического иридия в парах серы.



Соединения трехвалентного иридия

- *Ir₂O₃* — твёрдое тёмно-синее вещество. Малорастворим в воде и этаноле. Растворяется в серной кислоте. Получают при лёгком прокаливании сульфида иридия (III).



- *IrCl₃* — летучее соединение оливково-зелёного цвета. Плотность — 5,30 г/см³. Малорастворим в воде, щелочах и кислотах. При 765 °С разлагается на IrCl₂ и хлор, при 773 °С на IrCl и хлор, а выше 798 °С — на составные элементы. Получают действием хлора на нагретый до 600 °С иридий.



- *IrBr₃* — оливково-зелёные кристаллы. Растворяется в воде, мало растворим в спирте. Дегидратируется при нагревании до 105—120 °С. При сильном нагревании разлагается на элементы. Получают взаимодействием IrO₂ с бромоводородной кислотой.



- *Ir₂S₃* — твёрдое коричневое вещество. Разлагается на элементы при нагревании выше 1050 °С. Мало растворим в воде. Растворяется в азотной кислоте и растворе сульфида калия. Получают действием сероводорода на хлорид иридия (III) или нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой при температуре не выше 1050 °С в вакууме.



Соединения четырехвалентного иридия

- IrO_2 — чёрные тетрагональные кристаллы с решёткой типа рутила. Плотность — $3,15 \text{ г/см}^3$. Малорастворим в воде, этаноле и кислотах. Восстанавливается до металла водородом. Термически диссоциирует на элементы при нагревании. Получают нагреванием порошкообразного иридия на воздухе или в кислороде при $700 \text{ }^\circ\text{C}$, нагреванием $\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



- IrF_4 — жёлтая маслянистая жидкость, разлагающаяся на воздухе и гидролизующаяся водой. $t_{\text{пл}} 106 \text{ }^\circ\text{C}$. Получают нагреванием IrF_6 с порошком иридия при $150 \text{ }^\circ\text{C}$.



- IrCl_4 — гигроскопичное коричневое твёрдое вещество. Растворяется в холодной воде и разлагается тёплой (водой). Получают нагреванием ($600\text{—}700 \text{ }^\circ\text{C}$) металлического иридия с хлором при повышенном давлении.



- IrBr_4 — расплывающееся на воздухе синее вещество. Растворяется в этаноле; в воде (с разложением), диссоциирует при нагревании на элементы. Получают взаимодействием IrO_2 с бромоводородной кислотой при низкой температуре.



- IrS_2 — твёрдое коричневое вещество. Малорастворим в воде. Получают пропусканием сероводорода через растворы солей иридия (IV) или нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой без доступа воздуха в вакууме.



- $\text{Ir}(\text{OH})_4$ ($\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образуется при нейтрализации растворов хлороиридатов (IV) в присутствии окислителей. Осадок $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выпадает при нейтрализации щёлочью хлороиридатов (III) и легко окисляется на воздухе до IrO_2 . Практически нерастворим в воде.

Соединения шестивалентного иридия

- *IrF6* — жёлтые тетрагональные кристаллы. $t_{пл}$ 44 °С, $t_{кип}$ 53 °С, плотность — 6,0 г/см³. Под действием металлического иридия превращается в *IrF4*, восстанавливается водородом до металлического иридия. Получают нагреванием иридия в атмосфере фтора в трубке из флюорита. Сильный окислитель, реагирует с водой и монооксидом азота.



- *IrS3* — серый, малорастворимый в воде порошок. Получают нагреванием порошкообразного металлического иридия с избытком серы в вакууме. Строго говоря, не является соединением шестивалентного иридия, так как содержит связь S-S.



Распространение в природе и месторождения

Содержание иридия в земной коре ничтожно мало (10⁻⁷ масс. %). Он встречается гораздо реже золота и платины. Встречается вместе с родием, рением и рутением. Относится к наименее распространённым элементам. Иридий относительно часто встречается в метеоритах. Не исключено, что реальное содержание металла на планете гораздо выше: его высокая плотность и высокое родство к железу могли привести к смещению иридия вглубь Земли, в ядро планеты, в процессе её формирования из расплава.

Иридий содержится в таких минералах, как невьянскит, сысертскит и ауросмирид.

Коренные месторождения осмистого иридия расположены в основном в перидотитовых серпентинитах складчатых областей (в ЮАР, Канаде, США, на Новой Гвинее).



Основные химические свойства

Иридий устойчив на воздухе при обычной температуре и нагревании, при прокаливании порошка в токе кислорода при 600—1000 °С образует в незначительном количестве IrO₂. Выше 1200 °С частично испаряется в виде IrO₃. Компактный иридий при температурах до 100 °С не реагирует со всеми известными кислотами и их смесями. Свежеосажденная иридиевая чернь частично растворяется в царской водке с образованием смеси соединений Ir(III) и Ir(IV). Порошок иридия может быть растворён хлорированием в присутствии хлоридов щелочных металлов при 600—900 °С или спеканием с Na₂O₂ или BaO₂ с последующим растворением в кислотах. Иридий взаимодействует с F₂ при 400—450 °С, а с Cl₂ и S при температуре красного каления.



Основные физические свойства

Иридий представляет серебристо-белый очень твердый и довольно ломкий металл, в котором различимы отдельные кристаллы. При температуре красного каления он малоковкий, однако поддается обработке напильником и полировке. Плотность 22,65 г/см³, $T_{пл.} = 2447^{\circ}\text{C}$. Кристаллическая структура — кубическая гранецентрированная с периодом $a_0 = 0,38387$ нм; электрическое сопротивление — $5,3 \cdot 10^{-8}$ Ом·м (при 0°C); коэффициент линейного расширения — $6,5 \cdot 10^{-6}$ град; модуль нормальной упругости — $52,029 \cdot 10^6$ кг/мм².

Стабильными являются изотопы ^{191}Ir и ^{193}Ir . Период полураспада ^{192}Ir — 74 дня.

Биологическое значение и экологическая безопасность

Не играет никакой биологической роли. Металлический иридий нетоксичен, но некоторые соединения иридия, например, его гексафторид (IrF₆), очень ядовиты.



Применение

- Особый интерес в качестве источника электроэнергии вызывает его ядерный изотоп иридий-192^{m2} (имеющий период полураспада 241 год).
- Сплавы с W и Th — материалы термоэлектрических генераторов, с Hf — материалы для топливных баков в космических аппаратах, с Rh, Re, W — материалы для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °С, с La и Ce — материалы термоэмиссионных катодов.
- Иридий используется также для изготовления перьев для ручек. Небольшой шарик из иридия можно встретить на кончиках перьев и чернильных стержней, особенно хорошо его видно на золотых перьях, где он отличается по цвету от самого пера.
- Иридий в палеонтологии и геологии является индикатором слоя, который сформировался сразу после падения метеоритов.
- Иридий, наряду с медью и платиной, применяется в свечах зажигания двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в качестве материала для изготовления электродов, делая такие свечи наиболее долговечными (100—160 тыс. км пробега автомобиля) и снижая требования к напряжению искрообразования. Изначально использовался в авиации и гоночных автомобилях, затем, по мере снижения стоимости продукции, стал употребляться и на массовых автомобилях. В настоящее время такие свечи доступны для большинства двигателей, однако являясь наиболее дорогими.
- Иридий-192 является радионуклидом с периодом полураспада 74 сут, широко применяемым в дефектоскопии, особенно в условиях, когда генерирующие источники не могут быть использованы (взрывоопасные среды, отсутствие питающего напряжения нужной мощности).