Химия переходных элементов

Триада железа и
металлы платиновой группы

	Fe	Co	Ni
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^6 4s^2$	$[Ar]3d^7 4s^2$	$[Ar]3d^8 4s^2$
Число стабильных изотопов	4	1	5
АР, нм	0.126	0.125	0.124
ИР, нм	0.080	0.078	0.076
I, эВ	7.89	7.87	7.63
СО	0, +2, +3, (6), (8)	0, +2, +3	0, +2, +3

	Fe	Co	Ni
В природе, т	$1.1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{5}$	$7 \cdot 10^{7}$
Мировое производство	$7.2 \cdot 10^{8}$	$2 \cdot 10^{4}$	$5 \cdot 10^{5}$
Открытие	Древняя цивилизация Железо - лезвие	Брандт, Швеция 1735 г. Kobald – гном	Кронштедт, Швеция 1751 г. Kupfer – nickel – дьявольская медь

	Fe	Co	Ni
Руды	Магнетит – Fe_3O_4 Гематит – Fe_2O_3 Сидерит – $FeCO_3$ Пирит – FeS_2 Оливин – $(Mg, Fe)_2SiO_4$ Mn, Fe – конкреции	Кобальтин CoAsS Скутте – рудит $CoAs_3$	Никелин NiAs

Технология получения

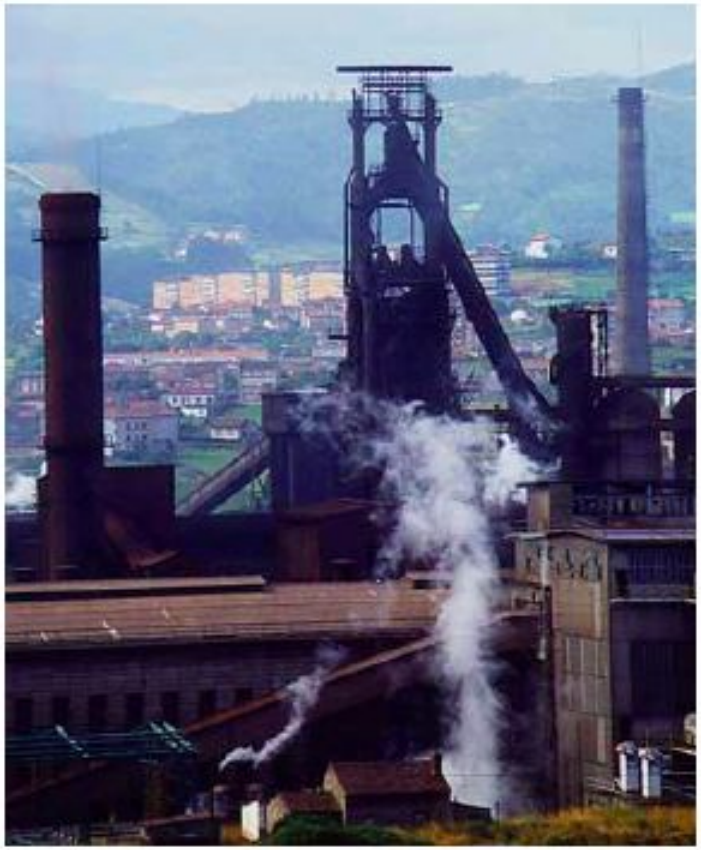
Доменные печи – получение чугуна

$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO$

$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$

$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$

$3Fe + C = Fe_3C$ (цементит)



Co и Ni – выжигание S и (или As)

→ окислы, переработка окислов

в металлы, как и в случае Fe.

$$CoO + 2HCl = CoCl_2 + H_2O$$

$$2CoCl_2 + CaOCl_2 + 2Ca(OH)_2 + H_2O =$$

$$= 2Co(OH)_3 \downarrow + 3CaCl_2$$

$$6Co(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Co_3O_4 + 9H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$Co_3O_4 + 4C = 3Co + 4CO$$

1. $Fe + Г_2 \rightarrow FeГ_3$ (исключая $I_2 \rightarrow FeI_2$)

2. $Co + F_2$ (Cl_2) $\rightarrow CoF_3$ ($CoCl_3$)

3. $Co + Br_2$ (I_2) $\rightarrow CoBr_2$ (CoI_2)

4. $Ni + Г_2 \rightarrow NiГ_2$ (Г = F, Cl, Br, I)

5. Все дигалогениды – ионные соединения

6. $Me[ЭГ_3]$, $Me_2[ЭГ_4]$

7. Тригалогениды – молекулярные соединения

8. $2FeCl_3 \rightarrow Fe_2Cl_6$ (пар)

Соли кислородсодержащих кислот

$Э + H_2SO_4$ (разб.) $\rightarrow ЭSO_4 + H_2$

$ЭSO_4 \cdot 7H_2O$

$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ – соль Мора

$(NH_4)_2SO_4 \cdot ЭSO_4 \cdot 6H_2O$,

где Э = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

Твердые растворы

$Fe_2O_3 + 3H_2SO_{4(конц.)} = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

(Для Co и Ni - нет)

$(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ – квасцы

$\downarrow$ K, Rb

$\downarrow$ Cr, Al, Co^{3+}

$Э + HNO_3(разб.) \rightarrow Э(NO_3)_2$

$Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

$Fe + HNO_3(25\%) \rightarrow Fe(NO_3)_3$

Цианидные комплексы

$H_4[Э(CN)_6]$ и $H_3[Э(CN)_6]$

Желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ - *гексацианоферрат(II)*

a) $Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2\downarrow$ (желто-бурый осадок)

b) $Fe(CN)_2 + 2KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$

Красная кровяная соль - *гексацианоферрат(III)*

$2K_4[Fe(CN)_6] + Cl_2 = 2\ K_3[Fe(CN)_6] + 2KCl$

$$Fe^{3+} + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-} = Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3^{1-}$$

берлинская лазурь

$$Fe^{2+} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} = Fe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_2^{1-}$$

турнбулева синь

$Na_3[Fe(CN)_6] + NO = Na_2[Fe^{III}(CN)_5NO]$

$+ NaCN$

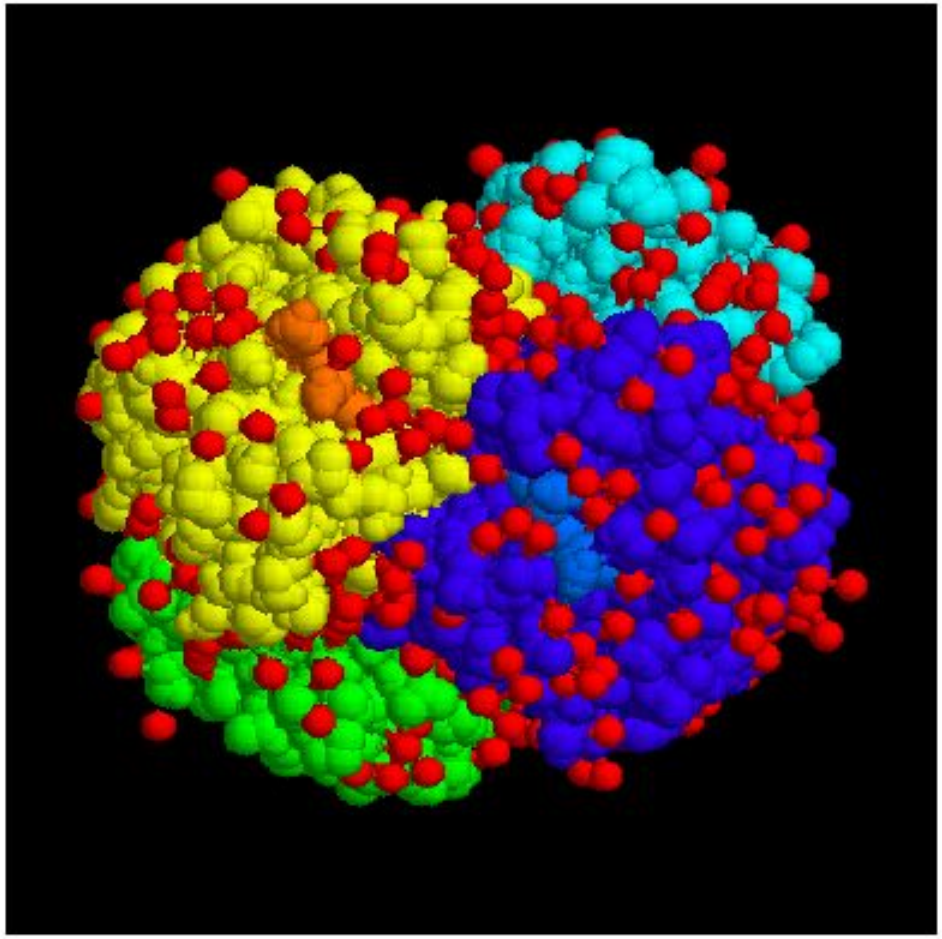
нитропруссид натрия

(кристаллы красного цвета)

Реактив на S^{2-} (фиолетовая окраска)

SO_3^{2-} (красная окраска)

Гемоглобин–внутрикомплексное соединение Fe^{II}



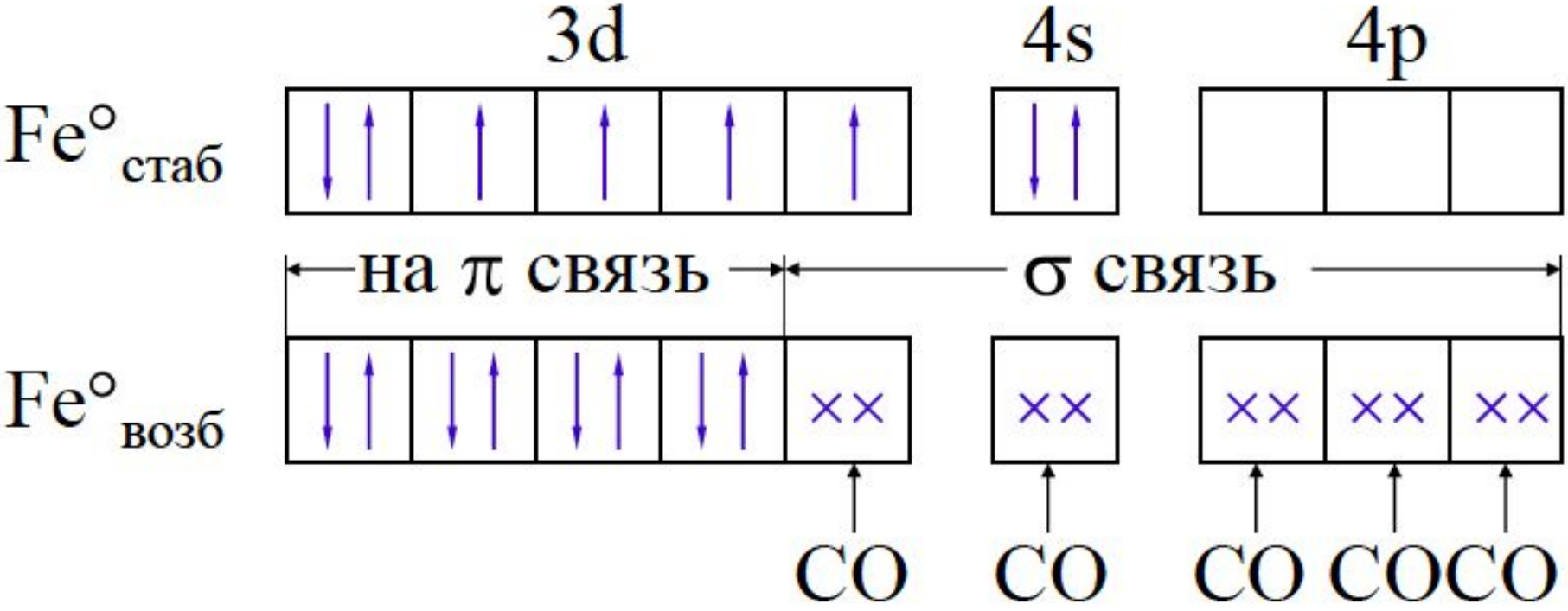
Карбонильные соединения

$$Fe + 5CO \xrightarrow[200\ атм]{200^\circ} Fe(CO)_5$$ жидкость

$$2Co + 8CO \xrightarrow[35\ атм]{150^\circ} Co_2(CO)_8$$ оранж.кр.

$$Ni + 4\ Co \xrightarrow[1\ атм]{30^\circ} Ni(CO)_4$$ жидкость

Все карбонилы – диамагнетики, т.к. CO – очень сильный лиганд



π связь – неподел. эл. пары Fe°

σ связь – неподел. эл. пары лигандов

Гжель – синий цвет эмали и глазури

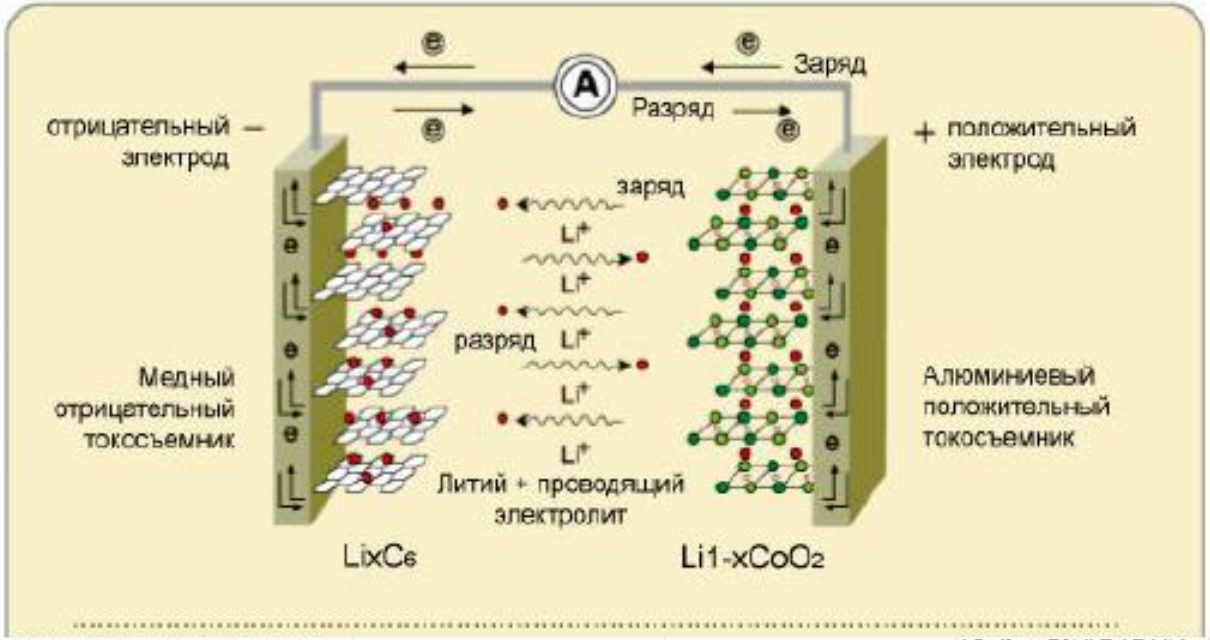
$$CoCl_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{49^\circ C} CoCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow CoCl_2 \cdot 2H_2O$$

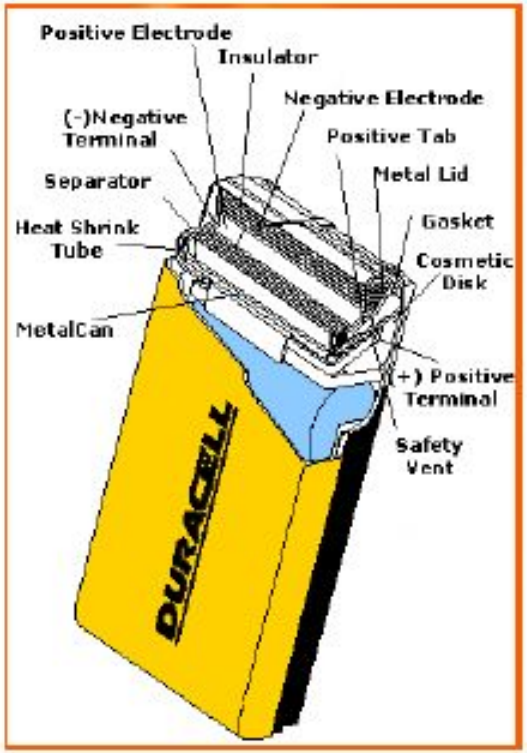
Розово-малиновый **Розовый** **Сине-фиолетовый**

$$\xrightarrow{90^\circ C} CoCl_2 \cdot H_2O \xrightarrow{140^\circ C} CoCl_2$$

Голубой **Голубой**

Аккумуляторы





Никель-кадмиевые аккумуляторы. Электроды – кадмий и NiO(OH), электролит – водный раствор KOH.	$[NiO(OH)] + \{H_2O\} + e^- \leftrightarrow [Ni(OH)_2] + \{OH^-\}_{aq}$	$[Cd] + 2\{OH^-\}_{aq} \leftrightarrow [Cd(OH)_2] + 2e^-$	$[Cd] + 2[NiO(OH)] + 2(H_2O) \leftrightarrow [Cd(OH)_2] + 2[Ni(OH)_2]$
Никель-металлгидридные аккумуляторы. Электроды – NiO(OH) и гидрид металла, электролит – водный раствор щелочи.	$[NiO(OH)] + \{H_2O\} + e^- \leftrightarrow [Ni(OH)_2] + \{OH^-\}_{aq}$	$MeH_x + \{OH^-\} \leftrightarrow MeH_{x-1} + \{H_2O\} + e^-$	$[NiO(OH)] + MeH_x \leftrightarrow [Ni(OH)_2] + MeH_{x-1}$
ZEBRA, натрий - никель хлоридные аккумуляторы. Катод – металлический натрий, анод – хлорид никеля, электролит – керамический твердый + расплавленный аллюмохлорид натрия ($NaAlCl_4$)	$NiCl_2 + 2e^- \leftrightarrow Ni + 2Cl^-$	$Na \leftrightarrow Na^+ + e^-$	$2Na + NiCl_2 \leftrightarrow 2NaCl + Ni$

Происхождение названий

platina – индейцы Эквадора,
1805 г. – В.Волластон, 1826 г. - ковкая платина (горячая ковка Pt-губки)

палладий – в честь астероида Паллады, 1803, В.Волластон

родий – (от греческого rhodon – роза), розово-красный цвет солей, 1803, В.Волластон

иридий – от **iris** (лат.), «радуга», 1804, С.Теннант

осмий – от **οσμη**, «запах», по резкому запаху OsO_4, 1804, С.Теннант

рутений –1844 г., К.Клаус (проф. Казанского ГУ), **Ru** - в честь России

Ископаемые

%

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

XuMuK.RU

ЮАР, Канада, Россия: Нижний Тагил (Урал), др.

Металл	Первич.пр-во (тонн)
Серебро	20300
Золото	2450
Палладий	214
Платина	206
Рутений	24
Родий	23
Иридий	4
Осмий	1

Норникель

Тенденция к снижению степени окисления в горизонтальных рядах - триадах по Менделееву

Ru	**Rh**	**Pd**
От 1 до 8	**1,2,3,4,6**	**2,3,4,6**
Os	**Ir**	**Pt**
2,3,4,6,8	**от 1 до 8**	**от2 до 6**

Легкие «платиноиды»

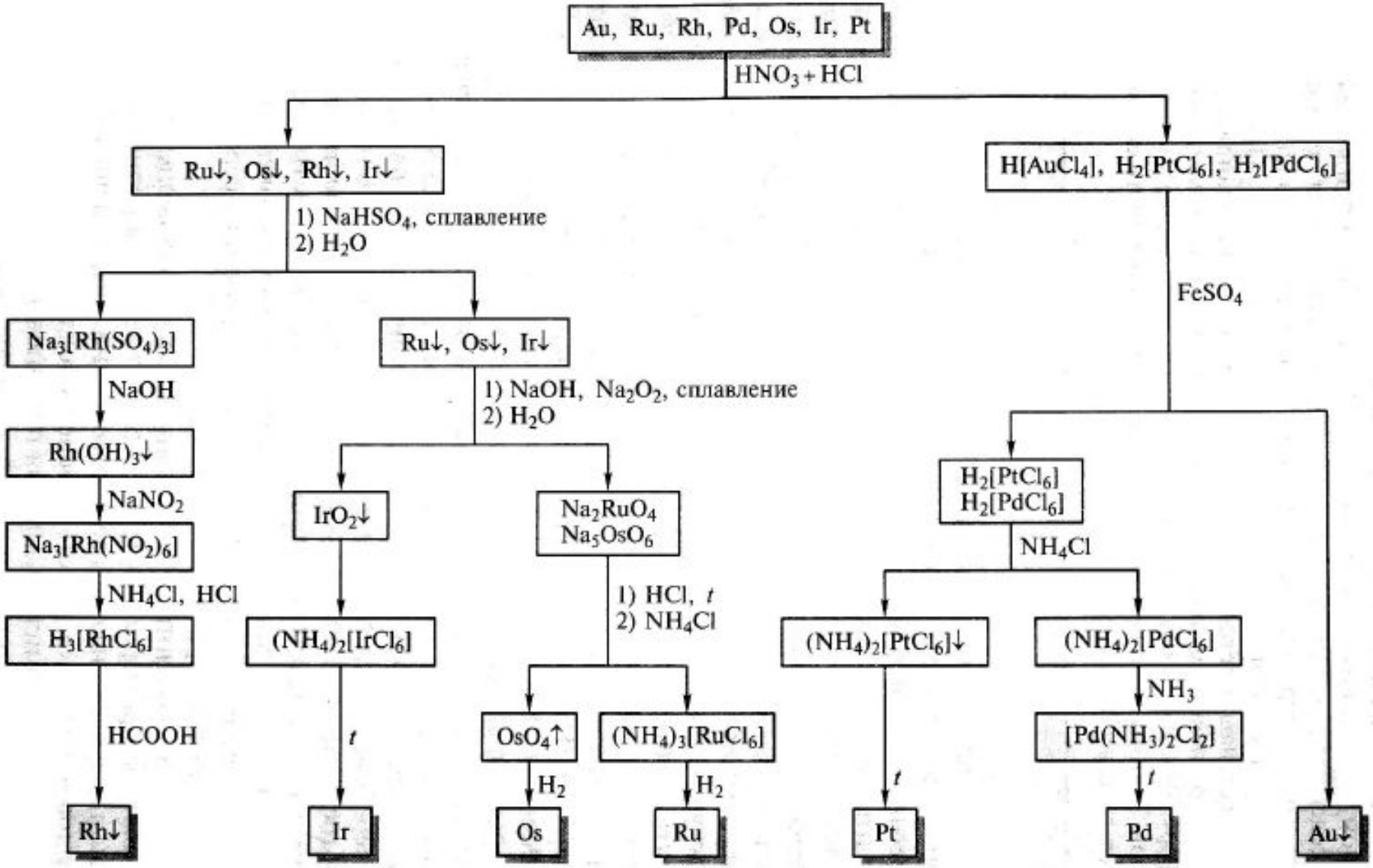
Свойство	Ru	Rh	Pd
Температура плавления, °C	2 310	1 960	1 552
Температура кипения, °C	3 900	3 730	3 140
Энтальпия плавления, кДж/моль	23,7	21,6	17,2
Энтальпия испарения, кДж/моль	567,8	495,4	393,3
Энтальпия атомизации, кДж/моль	642,7	556,9	378,2
Плотность*, г/см^3	12,37	12,41	12,02
Электрическое сопротивление*, мкОм · см	7,6	4,5	10,8
Модуль Юнга, ГПа	432	379	121
Стандартный электродный потенциал**, В:			
$E^\circ(M^{3+}/M^0)$	+0,25	+0,76	—
$E^\circ(M^{2+}/M^0)$	—	—	+0,92
Кристаллическая решетка	Гексагональная	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая

Тяжелые «платиноиды»

Свойство	Os	Ir	Pt
Температура плавления, °C	3 050	2 410	1 769
Температура кипения, °C	5 000*	4 130	3 800
Энтальпия плавления, кДж/моль	29,3	26,4	19,7
Энтальпия испарения, кДж/моль	627,6	536,6	510,5
Энтальпия атомизации, кДж/моль	791,0	665,3	565,3
Плотность**, г/см^3	22,59	22,56	21,45
Электрическое сопротивление**, мкОм · см	8,12	5,30	10,6
Модуль Юнга, ГПа	559	528	170
Стандартный электродный потенциал***, В:			
$E^\circ(M^{2+}/M^0)$	+0,85	—	+1,19
$E^\circ(M^{3+}/M^0)$	—	+1,16	—
Кристаллическая решетка	Гексагональная	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая

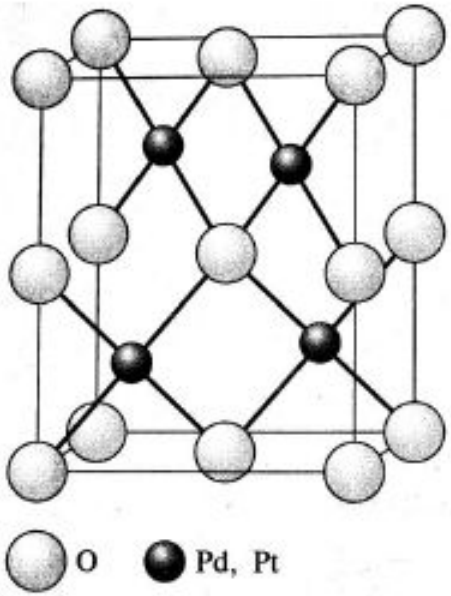
Ir-Pt сплав – эталон массы и длины (износоустойчивость и инертность)

Платиновые элементы – чаще в самородном состоянии или в Fe, Cu, Ni, Cr – рудах сульфидно-арсенидного типа



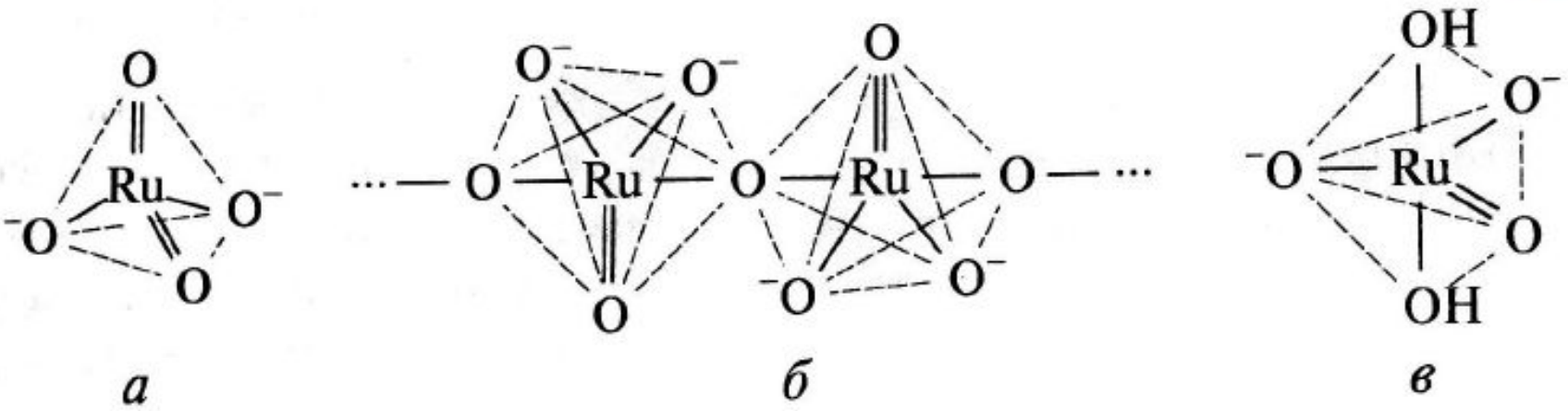
Оксиды

Оксид	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
RuO_2	Темно-синяя	1 200*[1]	—	Типа рутила	$2RuCl_3 + 2O_2 \xrightarrow{1\,200\,^\circ C} 2RuO_2 + 3Cl_2$
RuO_4	Золотисто-желтая	25	130*[2]	Молекулярная	$K_2RuO_4 + Cl_2 = RuO_4\uparrow + 2KCl$ $RuO_2 + 2NaIO_4 = RuO_4 + 2NaIO_3$
OsO_2	Желто-коричневая*[3]	> 600*[1]	—	Типа рутила	$OsO_4 + 2H_2 \xrightarrow{25\,^\circ C} OsO_2 + 2H_2O$ $OsO_4 + 2NO \xrightarrow{600\,^\circ C} OsO_2 + 2NO_2$
OsO_4*[4]	Бесцветная	40	130	Молекулярная	$Os + 2O_2 \xrightarrow{300-800\,^\circ C} OsO_4$ $CaOsO_3 + 6HNO_3 = OsO_4\uparrow + 4NO_2\uparrow + Ca(NO_3)_2 + 3H_2O$
Rh_2O_3	Коричневая	> 1 100*[1]	—	Типа корунда	$2Rh(NO_3)_3 \overset{t}{=} Rh_2O_3 + 6NO_2\uparrow + {}^3/_2O_2\uparrow$ $2RhCl_3 + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} Rh_2O_3 + 3Cl_2$ $2Rh(OH)_3 \xrightarrow{t} Rh_2O_3 + 3H_2O$
RhO_2	Черная	680*[1]	—	Типа рутила	$Rh_2O_3 + {}^1/_2O_2 \xrightarrow{800\,^\circ C;\ p} 2RhO_2$
Ir_2O_3	Коричневая	> 400*[1]	—	Нет сведений	$2Na_3[IrCl_6] + 3Na_2CO_3 \overset{t}{=} Ir_2O_3 + 3CO_2\uparrow + 12NaCl$



Транспортная реакция при использовании Pt – нагревательных элементов на воздухе

IrO_2	Черная	> 800*1	—	Типа рутила	$2IrCl_3 + 2O_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} 2IrO_2 + 3Cl_2$ $Na_2[IrCl_6] + 4NaOH = 6NaCl + IrO_2 \cdot 2H_2O\downarrow$ $IrO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{350\,^\circ C;\ N_2} IrO_2 + 2H_2O$
PdO	»	> 800*1	—	Типа PtS*5	$PdCl_2 + 4NaNO_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} PdO + Na_2O + 2NaCl + 2N_2 + 5O_2$
PtO	»	> 350*1	—	»	$2Pt(\text{чернь}) + O_2 \longrightarrow 2PtO$
Pt_3O_4	»	> 700*1	—	Типа искаженного флюорита	$3Pt(\text{чернь}) + 2O_2 \xrightarrow{\text{Длительно}} Pt_3O_4$
PtO_2	Коричневая	> 400*1	—	Слоистая α-PtO_2; типа рутила β-PtO_2	$H_2[PtCl_6] + 6NaNO_3 \xrightarrow{350\,^\circ C} \alpha\text{-}PtO_2 + 6NaCl + 3N_2 + {}^{15}/_{2}O_2 + H_2O$ $\alpha\text{-}PtO_2 \xrightarrow{O_2;\ p;\ 700\,^\circ C;\ KClO_3,\ H_2O} \beta\text{-}PtO_2$



а – рутенат-ион RuO_4^{2-} в Cs_2RuO_4

б – цепи из тригональных бипирамид в структуре Na_2RuO_4

в – рутенат $[Ru(OH)_2O_3]^{2-}$

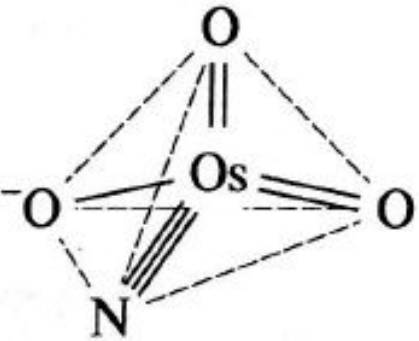
г

г – перосмат *транс*-$[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

д – нитридоосмат $[OsO_3N]^-$

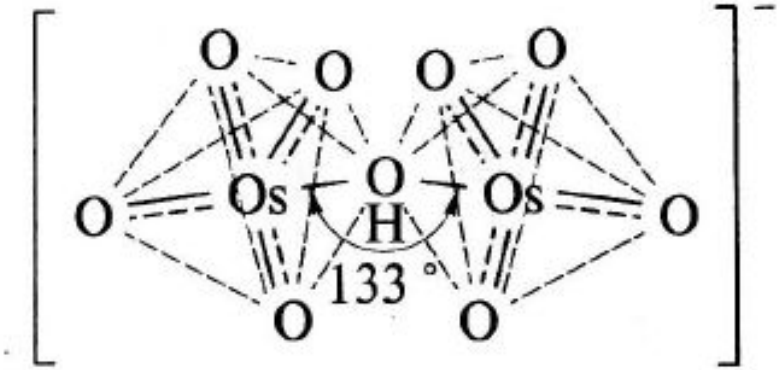
е – осмат $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$

ж – диперосмат $[Os_2O_8(m_2\text{-}OH)]^-$



д

е



ж

$PtF_6 + O_2 = [O_2]^+[PtF_6]^-$, Бартлетт

PtF_6 - более сильный окислитель, чем F_2

Галогениды платиновых металлов

Степень окисления	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
+1	—	OsI*1	—	—	—	—
+2	$RuCl_2$ $RuBr_2$ RuI_2	OsI_2	$RhCl_2$*2	$IrCl_2$*2 $IrBr_2$*2 IrI_2*2	PdF_2 $PdCl_2$ $PdBr_2$ PdI_2	$PtCl_2$ $PtBr_2$ PtI_2
+3	RuF_3 $RuCl_3$ $RuBr_3$ RuI_3	$OsCl_3$ $OsBr_3$ OsI_3	RhF_3 $RhCl_3$ $RhBr_3$ RhI_3	IrF_3 $IrCl_3$ $IrBr_3$ IrI_3	PdF_3*3	$PtCl_3$*3 $PtBr_3$*3 PtI_3*3
+4	RuF_4 $RuCl_4$	OsF_4 $OsCl_4$ $OsBr_4$	RhF_4	IrF_4 $IrCl_4$*2 $IrBr_4$*2 IrI_4*2	PdF_4	PtF_4 $PtCl_4$ $PtBr_4$ PtI_4
+5	Ru_4F_{20}	Os_4F_{20} Os_2Cl_{10}	Rh_4F_{20}	Ir_4F_{20}	—	PtF_5
+6	RuF_6	OsF_6	RhF_6	IrF_6	PdF_6*4	PtF_6
+7	—	OsF_7	—	—	—	—

Свойства и методы синтеза некоторых галогенидов платиновых металлов

Соединение	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
OsF_6	Желтая	32	46	Молекулярная	$Os + 3F_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} OsF_6$
PtF_6	Темно-красная	61	69	»	$Pt + 3F_2$ (избыток) $\xrightarrow{200\,^\circ C;\ p} PtF_6$
Os_4F_{20}	Голубая	70	226	»	$OsF_6 + I_2 \xrightarrow{IF_5} OsF_5 + IF$*1
Ir_4F_{20}	Желтая	104	—	»	$2Ir + 5F_2 \xrightarrow{380\,^\circ C} 2IrF_5$
PtF_4	Коричневая	600*2	—	Каркас*3	$Pt + 2BrF_3 \xrightarrow{180\,^\circ C} PtF_4 + 2BrF$
$PtCl_4$	Красно-коричневая	370*4	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$Pt + 2Cl_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} PtCl_4$ $H_2[PtCl_6] \xrightarrow{300\,^\circ C} PtCl_4 + 2HCl$ $Pt + 2SO_2Cl_2 \longrightarrow PtCl_4 + 2SO_2$
$OsCl_4$	Черная*5	470*2	—	То же	$Os + 2Cl_2$ (избыток) $\xrightarrow{>650\,^\circ C} OsCl_4$ $Os + 2SO_2Cl_2 \xrightarrow{460\,^\circ C} OsCl_4 + 2SO_2$
$RuCl_3$	Черная (α) Коричневая (β)	730*2	—	Типа $CrCl_3$ (α) Типа ZrI_3 (β)	$Ru_3(CO)_{12} + {}^9/_2Cl_2 \xrightarrow{360\,^\circ C} 3(\beta\text{-}RuCl_3) + 12CO$ $\beta\text{-}RuCl_3 \xrightarrow[Cl_2]{450\,^\circ C} \alpha\text{-}RuCl_3$
$RhCl_3$	Красная	> 450*2	—	Типа $AlCl_3$	$2Rh + 3Cl_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2RhCl_3$

Соединение	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
$IrCl_3$	Красная	765*[2]	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$2Ir + 3Cl_2 \xrightarrow{>450\,^\circ C} 2IrCl_3$
α-$PdCl_2$	»	600*[6]	—	Цепи с мостиковыми атомами хлора	$Pd + Cl_2 \xrightarrow{>550\,^\circ C} \alpha\text{-}PdCl_2$
β-$PdCl_2$	Темно-красная	Нет свед.	—	Кластеры Pd_6Cl_{12}	$Pd + Cl_2 \xrightarrow{<550\,^\circ C} \beta\text{-}PdCl_2$ $PdCl_2(C_6H_5CN)_2 \xrightarrow{CHCl_3,\ бензол} \beta\text{-}PdCl_2 + 2C_6H_5CN$*[7]
α-$PtCl_2$	Оливковая	580*[2]	—	Квадраты $[PtCl_4]$, связанные сторонами и вершинами	$Pt + Cl_2 \xrightarrow{550\,^\circ C} \alpha\text{-}PtCl_2$ $\beta\text{-}PtCl_2 \xrightarrow{500\,^\circ C,\ 30\ ч} \alpha\text{-}PtCl_2$
β-$PtCl_2$	Темно-красная	580*[2]	—	Кластеры Pt_6Cl_{12}	$PtCl_4 \xrightarrow{>350\,^\circ C} \beta\text{-}PtCl_2 + Cl_2$

Хлоридные комплексы

Pt в «царской водке»: $H_2[PtCl_6]$

$[PtCl_4]^{2-} + H_2O = [PtCl_3(H_2O)]^- + Cl^-$,

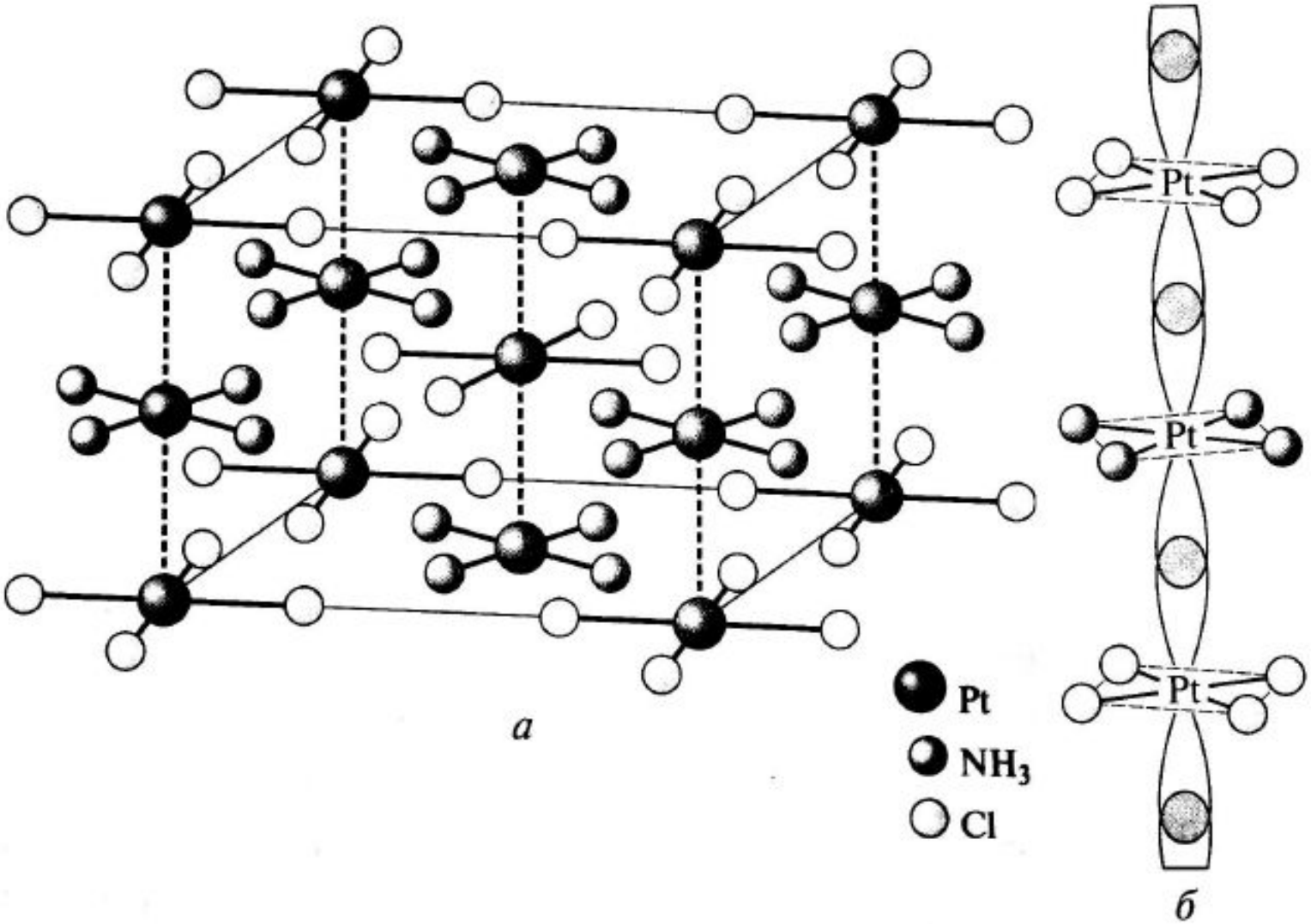
$K = 1.34*10^{-2}$ (кинетически заторможено)

$[PtCl_4]^{2-} + NH_3(aq) = [Pt(NH_3)_4]Cl_2$

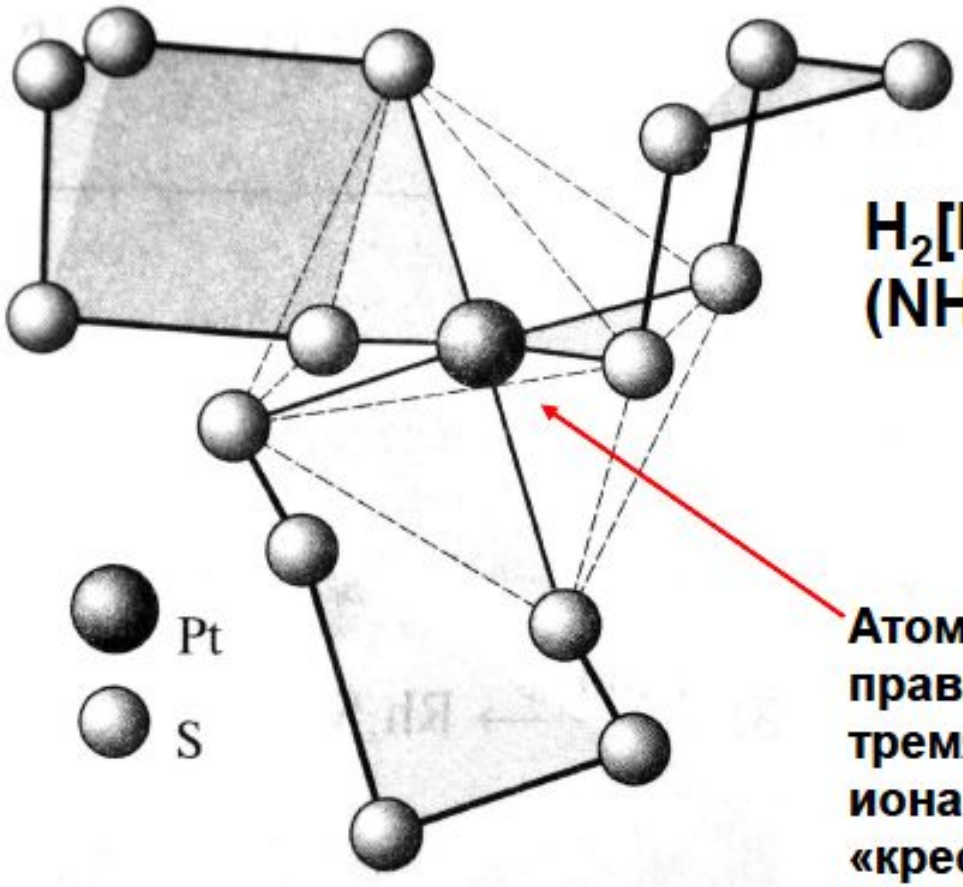
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

Хлоридные комплексы

Соль Магнуса, $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$



Халькогениды



$$H_2[PtCl_6] + 4\ (NH_4)_2S_5 = (NH_4)_2[Pt(S_5)_3] + 6\ NH_4Cl + H_2S$$

Атом платины находится в центре правильного октаэдра, образованного тремя хелатирующими пентасульфид-ионами, находящимися в конформации «кресла»

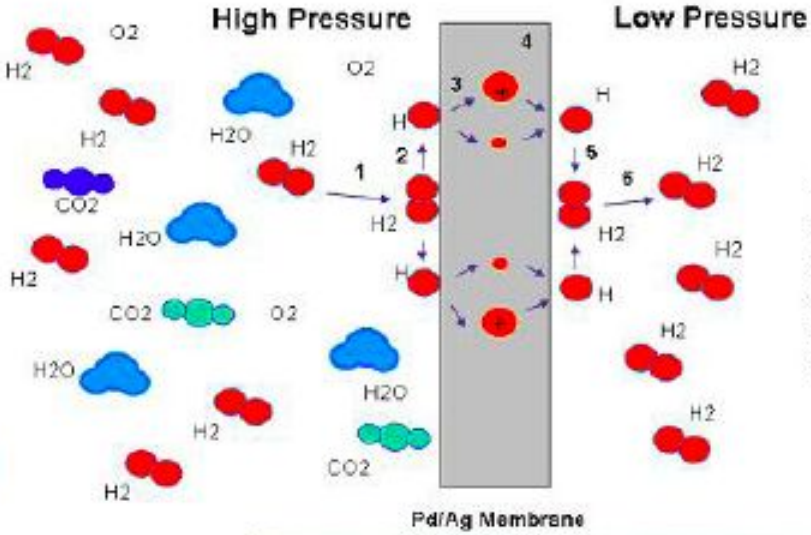
Кирпично-красная соль

Применение «платиноидов»

Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48,0	37,0
Электронная	4,3	26,5	1,8	—	55,0
Производство автомобильных катализаторов	31,6	43,5	89,5	—	—
Ювелирная	37,8	3,0	—	—	—
Стекольная	4,7	—	3,7	—	—
Нефтехимическая	2,5	—	—	—	—
Закупки инвесторами	7,2	—	—	—	—
Прочее	7,4	23,6	2,2	52,0	8,0

Палладий

Паллады, названия античных афинских монет из-за изображенной на них головы Афины-Паллады



Металлохимия

Все платиноиды образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и с элементами триады железа.

Платиноиды образуют ограниченные твердые растворы с переходными элементами, P, As, C, Si.

Заключение

- Химическая инертность «платиноидов» преувеличена.
- Нахождение в природе – самородное состояние (низкие кларки).
- Химия «платиноидов» из различных групп д.п.в. П.с.э. достаточно сильно различается. Для тяжелых платиноидов (Os и др.) возможно достижение высших степеней окисления +8.
- Богата и разнообразна химия комплексных соединений (как правило низкоспиновые). Характерны π-комплексы (CO, алкены). Комплексы платины очень кинетически инертны. Характерны гидриды и кластеры. Эффекты Яна-Теллера для d^4 (Ru(IV), Os(IV)) и др.

- Общая электронная конфигурация эл-в 8 группы д.п.в. $(n-1)d^6ns^2$ нарушается у Ru, в 9 группе $(n-1)d^7ns^2$ – у Rh, в 10 группе $(n-1)d^8ns^2$ – у Pt за счет проскока одного, а у Pd – двух электронов.

- Применение – ювелирное дело, микроэлектроника, катализ (синтез вещ-в, дожиг топлива, топливные элементы), термопары, нагревательные элементы, химическая посуда, противораковые препараты

«Неорганическая химия» (под ред. Акад. Ю.Д.Третьякова), т.3 (книга 2), М.: Академия