

Химия переходных элементов

Триада железа и
металлы платиновой группы

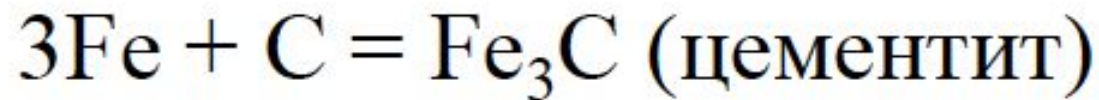
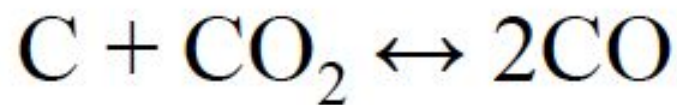
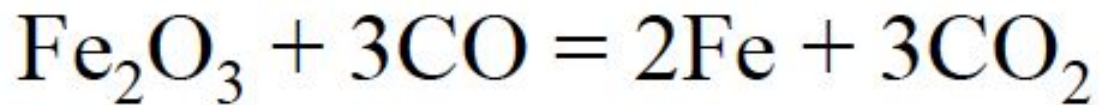
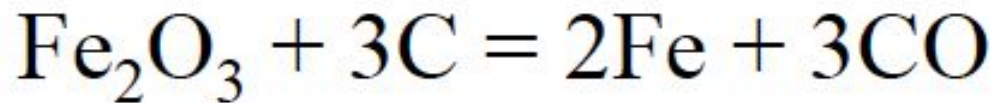
	Fe	Co	Ni
Электронная конфигурация	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Число стабильных изотопов	4	1	5
AP, нм	0.126	0.125	0.124
IP, нм	0.080	0.078	0.076
I, эВ	7.89	7.87	7.63
CO	0, +2, +3, (6), (8)	0, +2, +3	0, +2, +3

	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	<p>Магнетит – Fe_3O_4</p> <p>Гематит – Fe_2O_3</p> <p>Сидерит – FeCO_3</p> <p>Пирит – FeS_2</p> <p>Оливин – $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$</p> <p>Mn, Fe – конкреции</p>	<p>Кобальтин</p> <p>CoAsS</p> <p>Скутте – рудит</p> <p>CoAs_3</p>	<p>Никелин</p> <p>NiAs</p>

Технология получения

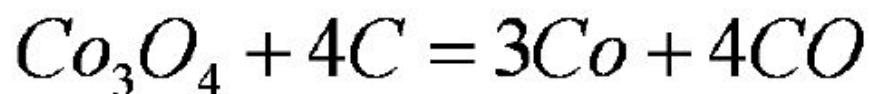
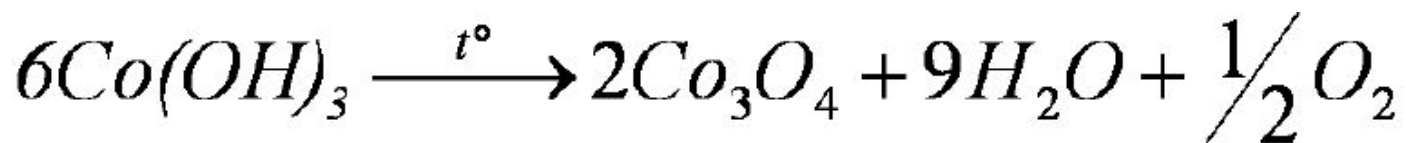
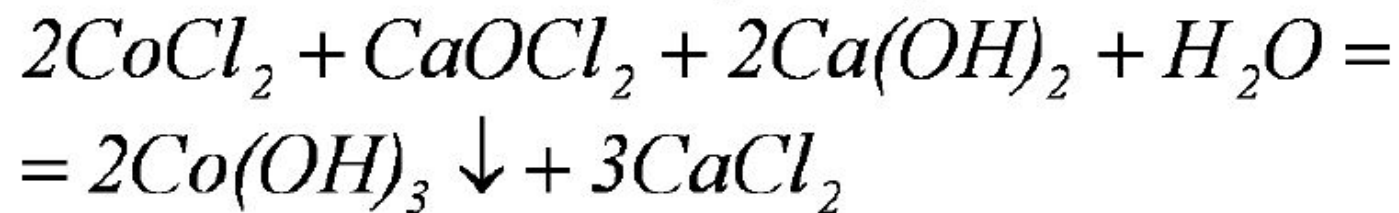
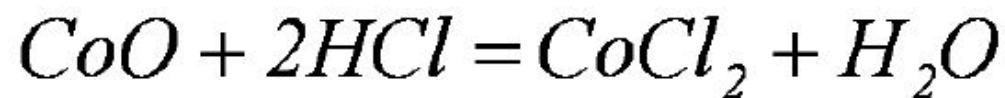
Доменные печи – получение чугуна



Co и Ni – выжигание S и (или As)

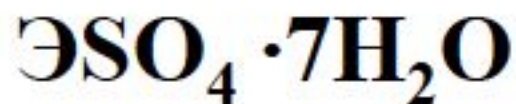
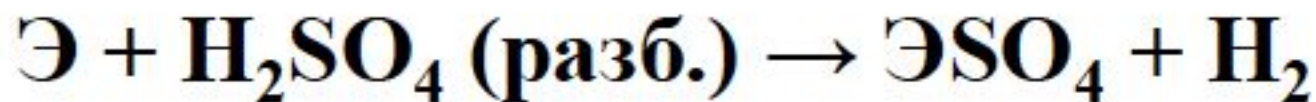
→ окислы, переработка окислов

в металлы, как и в случае Fe.



1. $\text{Fe} + \text{Г}_2 \rightarrow \text{FeГ}_3$ (исключая $\text{I}_2 \rightarrow \text{FeI}_2$)
2. $\text{Co} + \text{F}_2 (\text{Cl}_2) \rightarrow \text{CoF}_3 (\text{CoCl}_3)$
3. $\text{Co} + \text{Br}_2 (\text{I}_2) \rightarrow \text{CoBr}_2 (\text{CoI}_2)$
4. $\text{Ni} + \text{Г}_2 \rightarrow \text{NiГ}_2$ ($\text{Г} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
5. Все дигалогениды – ионные соединения
6. $\text{Me}[\text{ЭГ}_3], \text{Me}_2[\text{ЭГ}_4]$
7. Тригалогениды – молекулярные соединения
8. $2\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ (пар)

Соли кислородсодержащих кислот

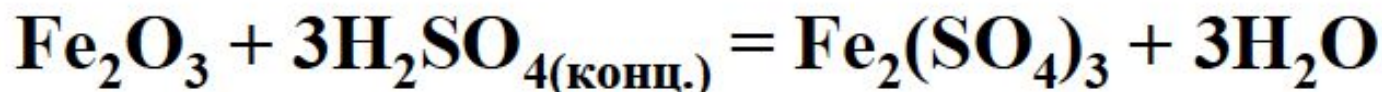


$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – соль Мора



где Э = Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Mg

Твердые растворы

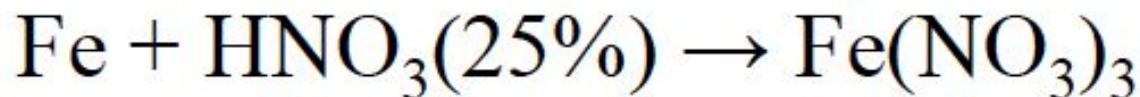
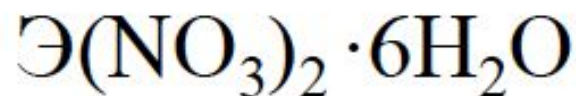
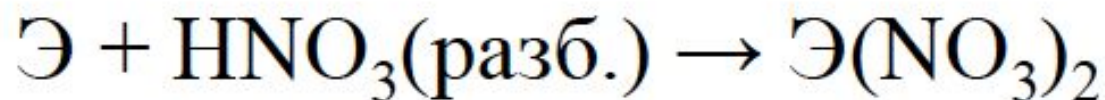


(Для Co и Ni - нет)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ – квасцы

↓
K, Rb

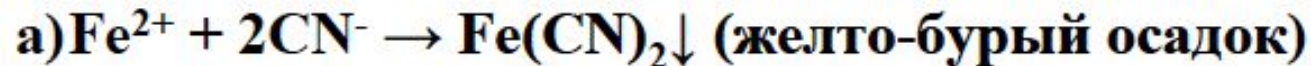
↓
Cr, Al, Co^{3+}



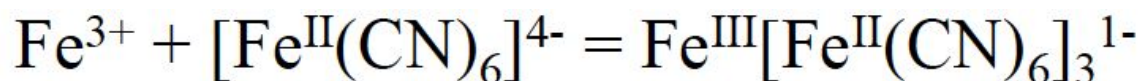
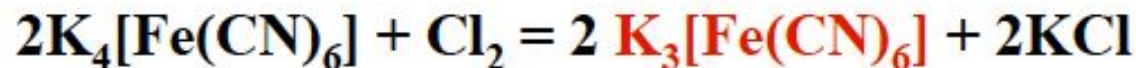
Цианидные комплексы



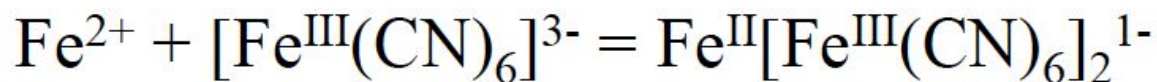
Желтая кровавая соль $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - гексацианоферрат(II)



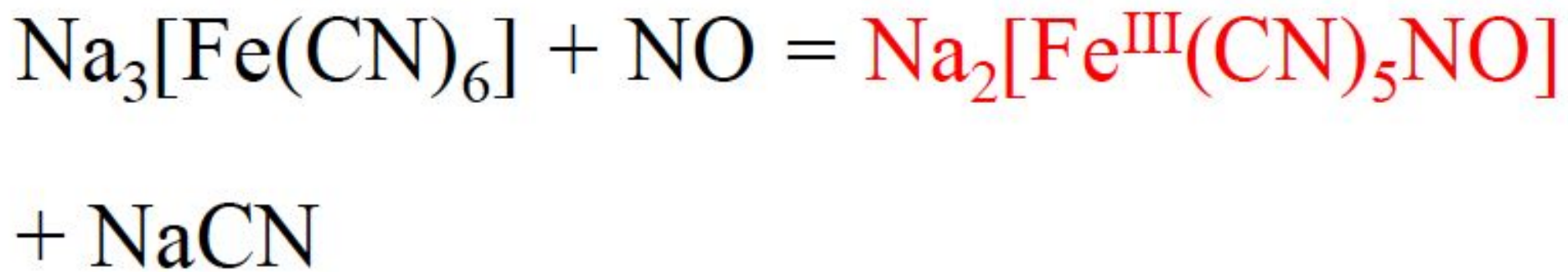
Красная кровавая соль - гексацианоферрат(III)



берлинская лазурь



турнбулева синь



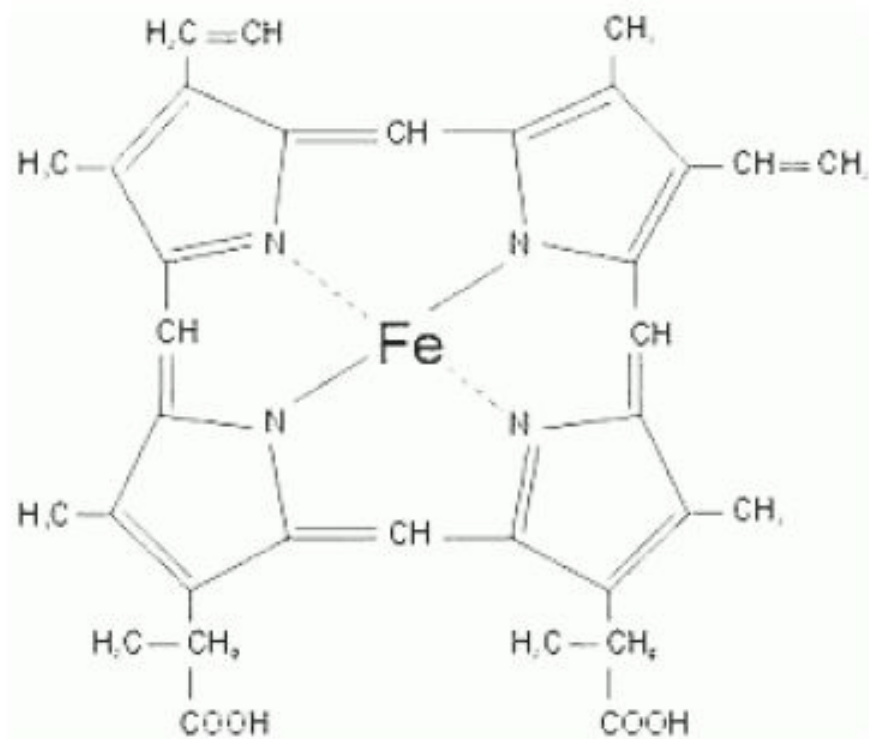
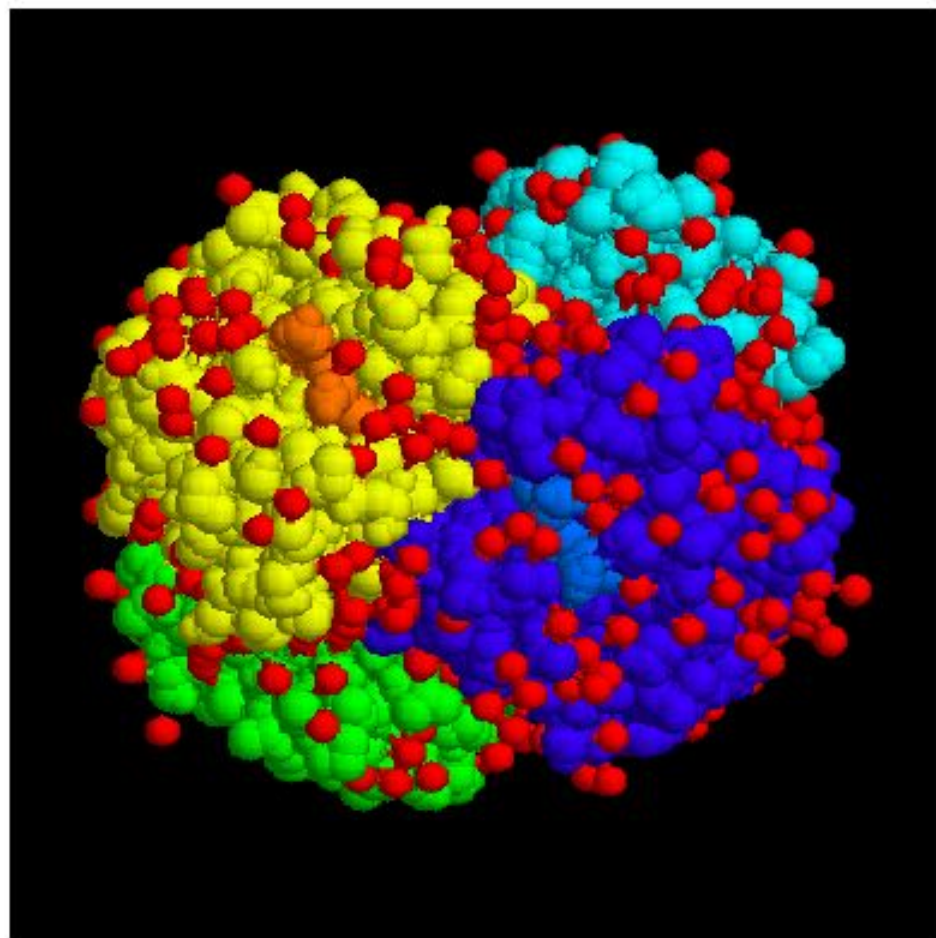
нитропруссид натрия

(кристаллы красного цвета)

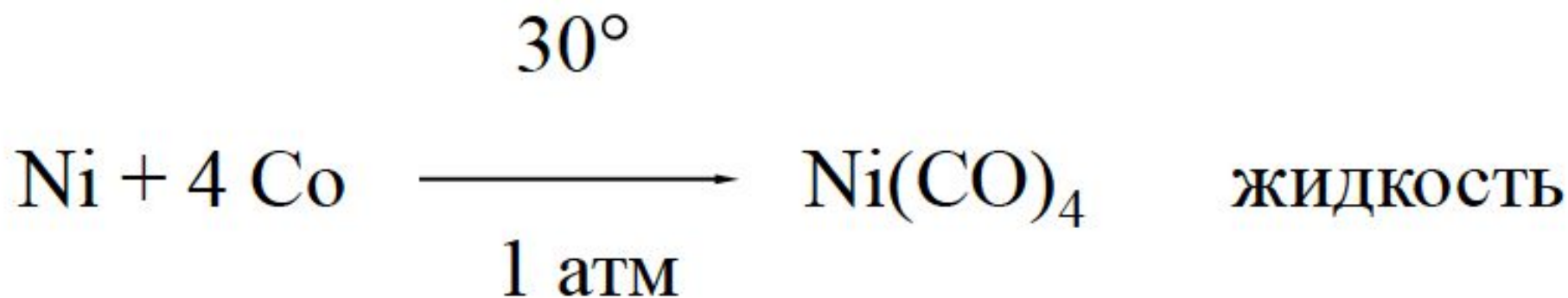
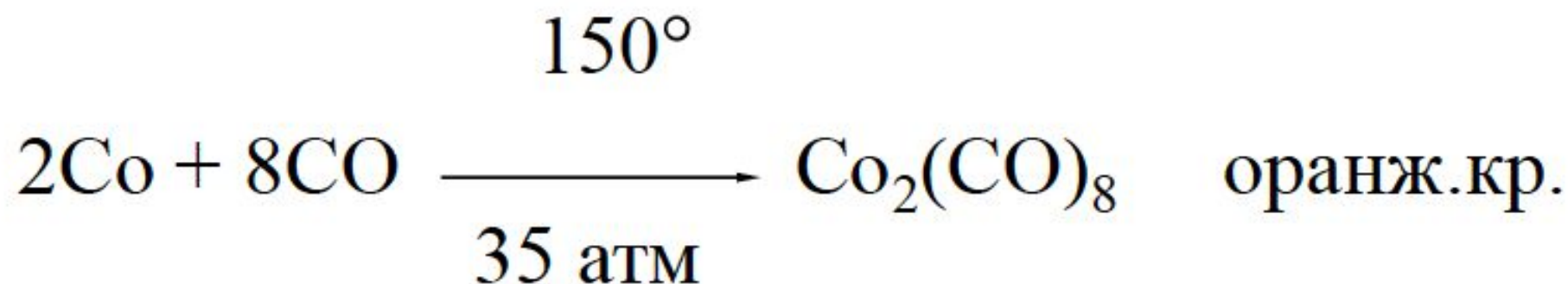
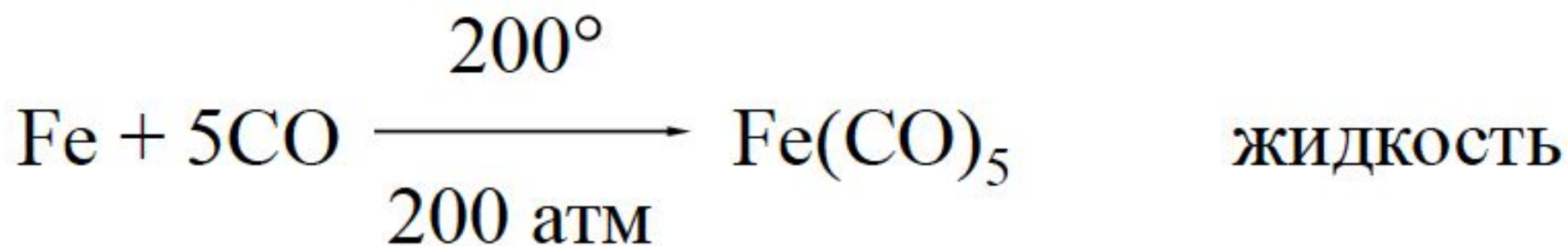
Реактив на S^{2-} (фиолетовая окраска)

SO_3^{2-} (красная окраска)

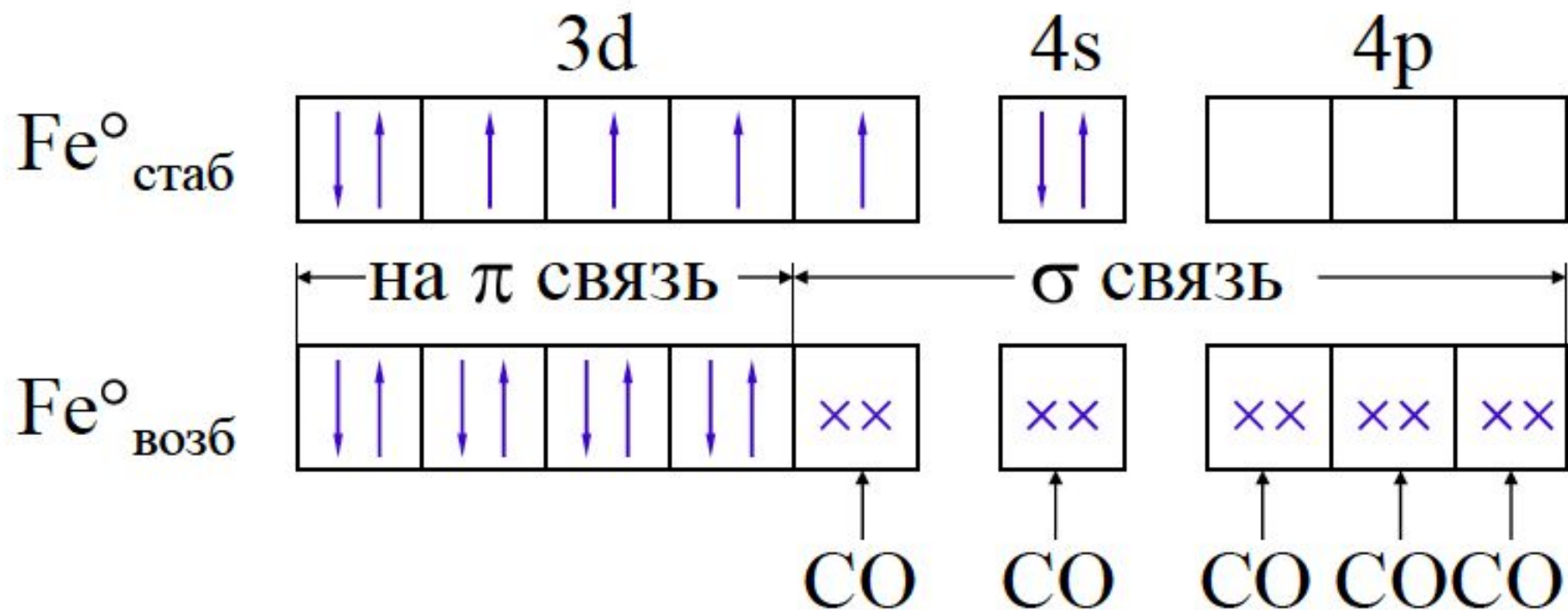
Гемоглобин–внутрикомплексное соединение Fe^{II}



Карбонильные соединения



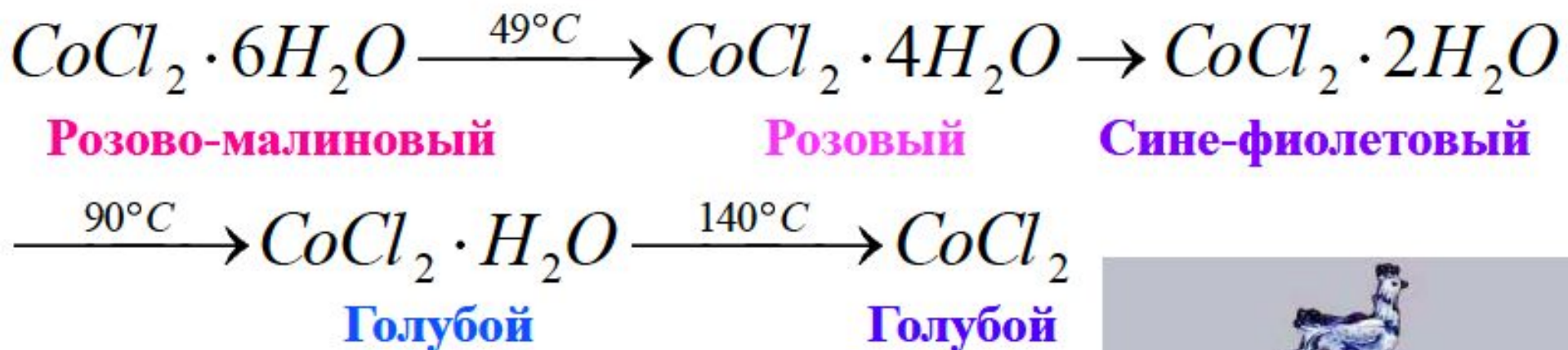
Все карбонилы – диамагнетики, т.к. CO –
очень сильный лиганд



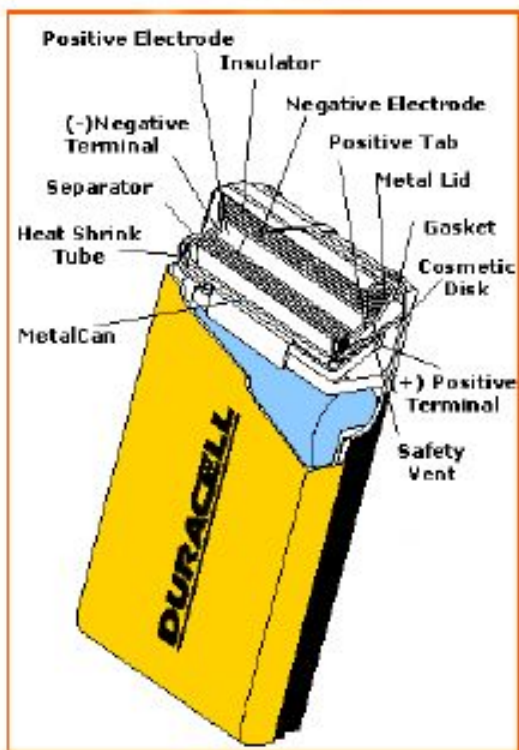
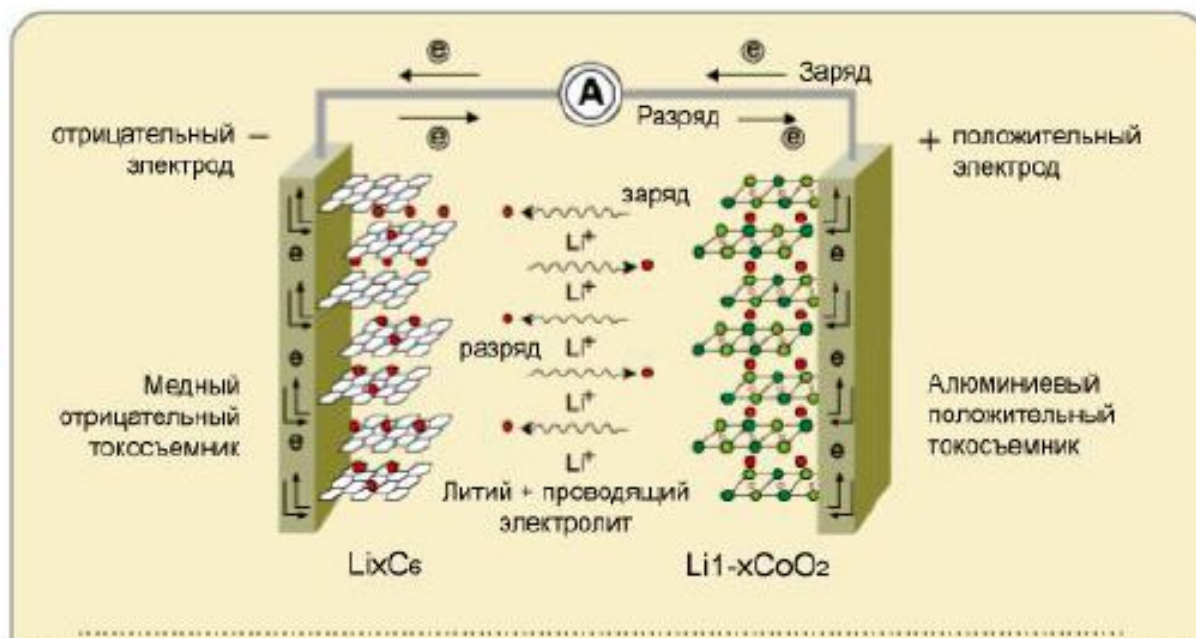
π СВЯЗЬ – неподел. эл. пары Fe^0

σ СВЯЗЬ – неподел. эл. пары лигандов

Гжель – синий цвет эмали и глазури

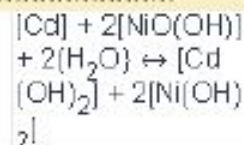
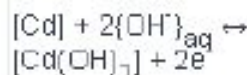
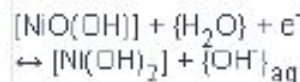


Аккумуляторы



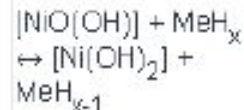
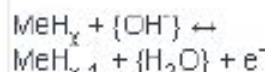
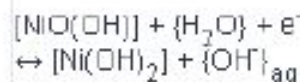
Никель-кадмиевые аккумуляторы.

Электроды – кадмий и NiO(OH),
электролит – водный раствор
KOH.



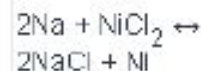
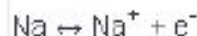
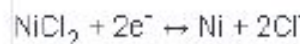
Никель-металлгидридные аккумуляторы.

Электроды – NiO(OH) и гидрид металла,
электролит – водный раствор
щелочи.



ZEBRA, натрий - никель хлоридные аккумуляторы.

Катод –
металлический натрий, анод –
хлорид никеля, электролит –
керамический твердый +
расплавленный аллюмохлорид
натрия (NaAlCl₄.)



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
$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-8}$

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

от 2 до 6

Легкие «платиноиды»



Свойство	Ru	Rh	Pd
Температура плавления, °С	2 310	1 960	1 552
Температура кипения, °С	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

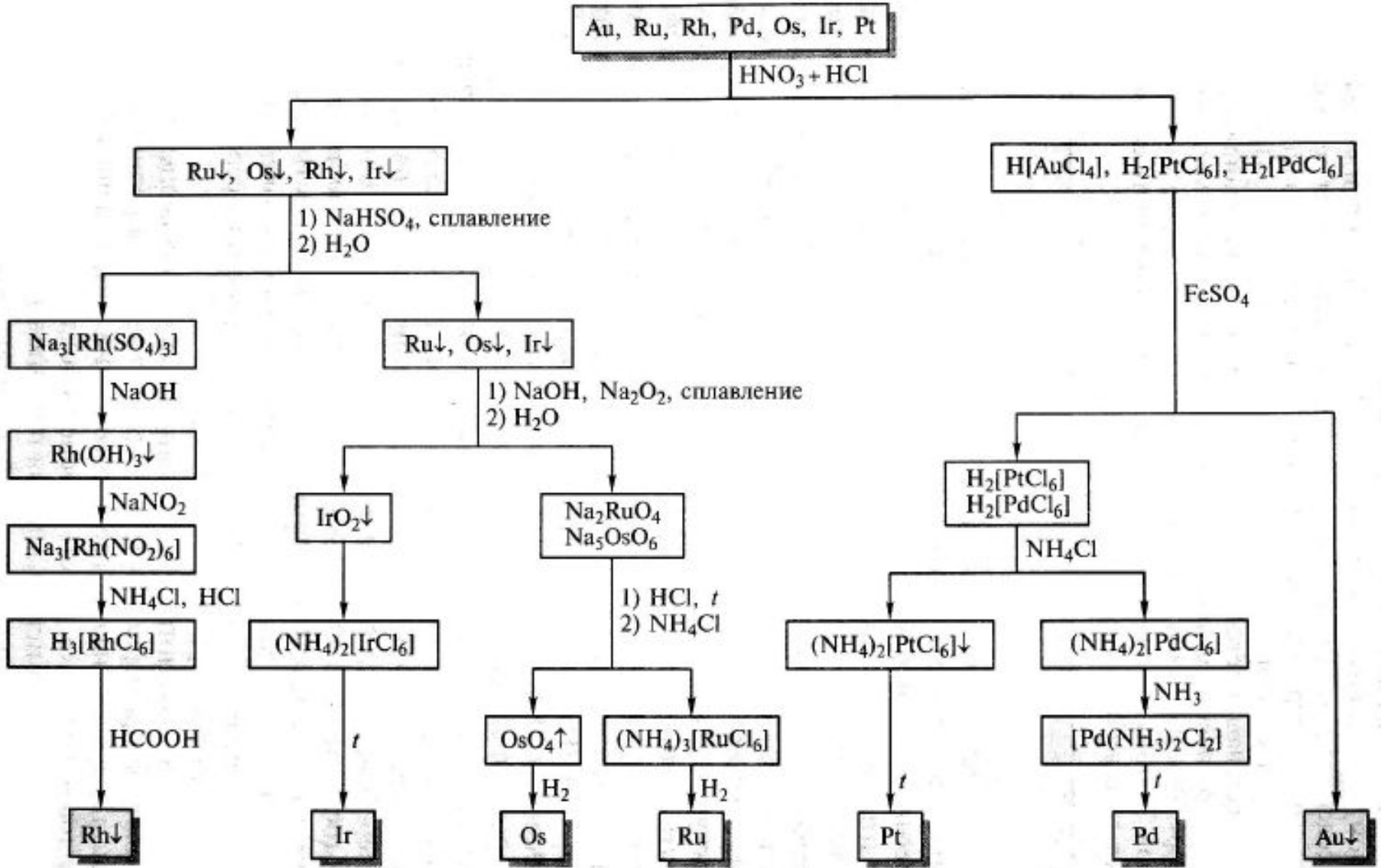
Тяжелые «платиноиды»



Свойство	Os	Ir	Pt
Температура плавления, °С	3 050	2 410	1 769
Температура кипения, °С	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) 9

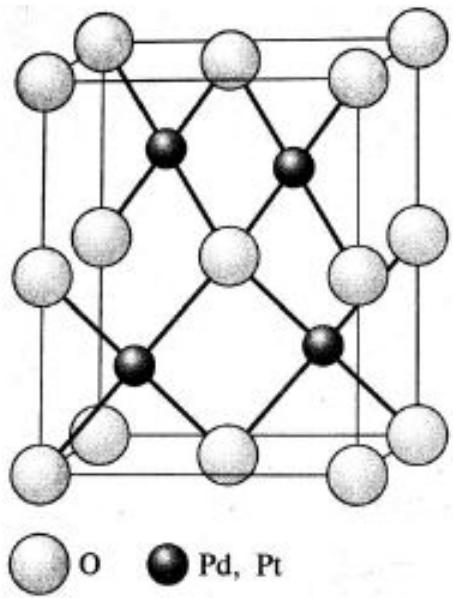
Платиновые элементы – чаще в самородном состоянии или в Fe, Cu, Ni, Cr – рудах сульфидно-арсенидного типа



Оксиды

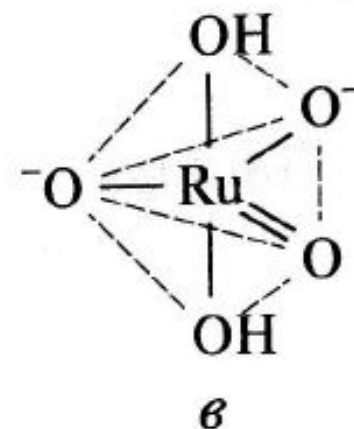
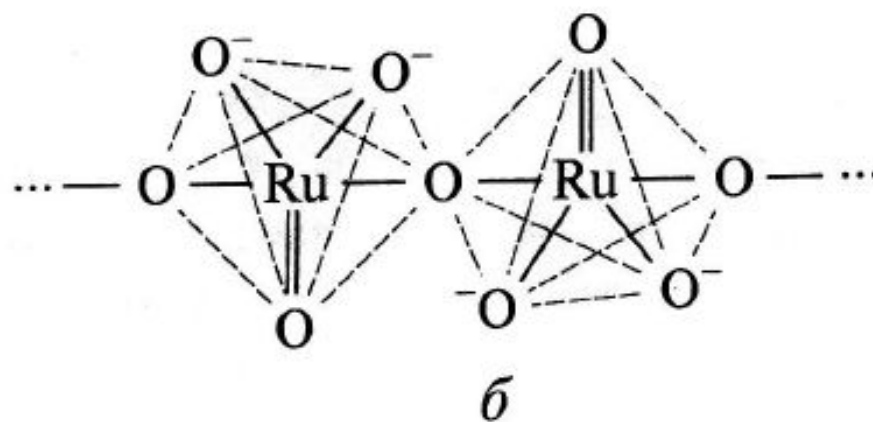
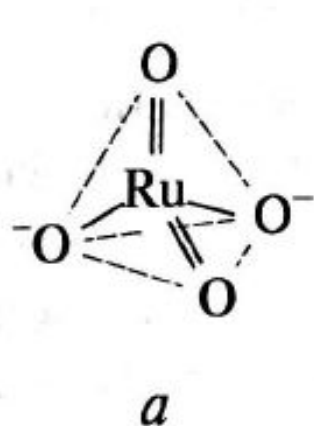


Оксид	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
RuO ₂	Темно-синяя	1 200* ¹	—	Типа рутила	$2\text{RuCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{1\ 200\ ^\circ\text{C}} 2\text{RuO}_2 + 3\text{Cl}_2$
RuO ₄	Золотисто-желтая	25	130* ²	Молекулярная	$\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{RuO}_4\uparrow + 2\text{KCl}$ $\text{RuO}_2 + 2\text{NaIO}_4 = \text{RuO}_4 + 2\text{NaIO}_3$
OsO ₂	Желто-коричневая* ³	> 600* ¹	—	Типа рутила	$\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{25\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{OsO}_4 + 2\text{NO} \xrightarrow{600\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_2 + 2\text{NO}_2$
OsO ₄ * ⁴	Бесцветная	40	130	Молекулярная	$\text{Os} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{300-800\ ^\circ\text{C}} \text{OsO}_4$ $\text{CaOsO}_3 + 6\text{HNO}_3 = \text{OsO}_4\uparrow + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
Rh ₂ O ₃	Коричневая	> 1 100* ¹	—	Типа корунда	$2\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{t} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{NO}_2\uparrow + 3/2\text{O}_2\uparrow$ $2\text{RhCl}_3 + 3/2\text{O}_2 \xrightarrow{600\ ^\circ\text{C}} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$ $2\text{Rh}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
RhO ₂	Черная	680* ¹	—	Типа рутила	$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{800\ ^\circ\text{C}; p} 2\text{RhO}_2$
Ir ₂ O ₃	Коричневая	> 400* ¹	—	Нет сведений	$2\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t} \text{Ir}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2\uparrow + 12\text{NaCl}$



Транспортная реакция при использовании Pt – нагревательных элементов на воздухе

IrO ₂	Черная	> 800* ¹	—	Типа рутила	$2\text{IrCl}_3 + 2\text{O}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} 2\text{IrO}_2 + 3\text{Cl}_2$ $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] + 4\text{NaOH} = 6\text{NaCl} + \text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$ $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{350^\circ\text{C}; \text{N}_2} \text{IrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
PdO	»	> 800* ¹	—	Типа PtS* ⁵	$\text{PdCl}_2 + 4\text{NaNO}_3 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{PdO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + 2\text{N}_2 + 5\text{O}_2$
PtO	»	> 350* ¹	—	»	$2\text{Pt(чернь)} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{PtO}$
Pt ₃ O ₄	»	> 700* ¹	—	Типа искаженного флюорита	$3\text{Pt(чернь)} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Длительно}} \text{Pt}_3\text{O}_4$
PtO ₂	Коричневая	> 400* ¹	—	Слоистая α-PtO ₂ ; типа рутила β-PtO ₂	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 6\text{NaNO}_3 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \alpha\text{-PtO}_2 + 6\text{NaCl} + 3\text{N}_2 + 15/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\alpha\text{-PtO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2; p; 700^\circ\text{C}; \text{KClO}_3, \text{H}_2\text{O}} \beta\text{-PtO}_2$



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

б – цепи из тригональных бипирамид в структуре Na_2RuO_4

в – рутенат $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{O}_3]^{2-}$

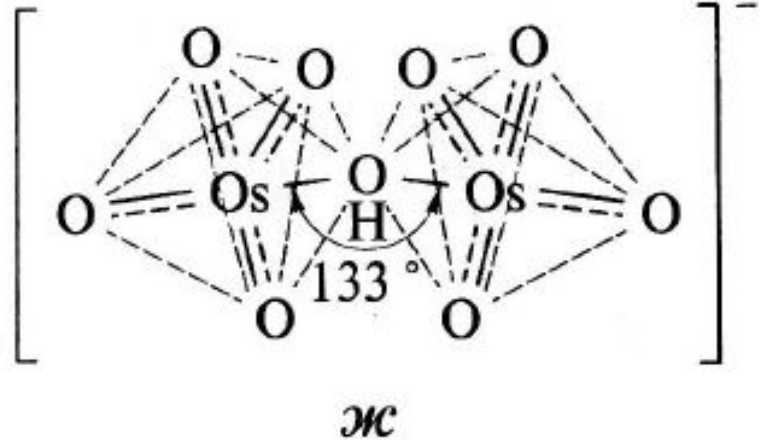
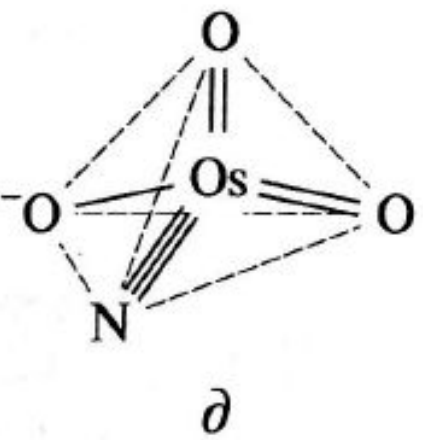


г – перосмат $\text{trans-}[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$

д – нитридоосмат $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$

е – осмат $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$

ж – диперосмат $[\text{Os}_2\text{O}_8(m_2\text{-OH})]^-$





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} $\text{Os}_2\text{Cl}_{10}$	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	$\text{Os} + 3\text{F}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{OsF}_6$
PtF ₆	Темно-красная	61	69	»	$\text{Pt} + 3\text{F}_2 \text{ (избыток)} \xrightarrow{200^\circ\text{C}; p} \text{PtF}_6$
Os ₄ F ₂₀	Голубая	70	226	»	$\text{OsF}_6 + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{IF}_5} \text{OsF}_5 + \text{IF}^*$
Ir ₄ F ₂₀	Желтая	104	—	»	$2\text{Ir} + 5\text{F}_2 \xrightarrow{380^\circ\text{C}} 2\text{IrF}_5$
PtF ₄	Коричневая	600* ²	—	Каркас* ³	$\text{Pt} + 2\text{BrF}_3 \xrightarrow{180^\circ\text{C}} \text{PtF}_4 + 2\text{BrF}$
PtCl ₄	Красно-коричневая	370* ⁴	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$\text{Pt} + 2\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{PtCl}_4$ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{PtCl}_4 + 2\text{HCl}$ $\text{Pt} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{PtCl}_4 + 2\text{SO}_2$
OsCl ₄	Черная* ⁵	470* ²	—	То же	$\text{Os} + 2\text{Cl}_2 \text{ (избыток)} \xrightarrow{>650^\circ\text{C}} \text{OsCl}_4$ $\text{Os} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{460^\circ\text{C}} \text{OsCl}_4 + 2\text{SO}_2$
RuCl ₃	Черная (α) Коричневая (β)	730* ²	—	Типа CrCl ₃ (α) Типа ZrI ₃ (β)	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \frac{9}{2}\text{Cl}_2 \xrightarrow{360^\circ\text{C}} 3(\beta\text{-RuCl}_3) + 12\text{CO}$ $\beta\text{-RuCl}_3 \xrightarrow[\text{Cl}_2]{450^\circ\text{C}} \alpha\text{-RuCl}_3$
RhCl ₃	Красная	> 450* ²	—	Типа AlCl ₃	$2\text{Rh} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2\text{RhCl}_3$

Соединение	Окраска	Температура, °C		Кристаллическая решетка	Метод синтеза
		плавления	кипения		
IrCl_3	Красная	765^{*2}	—	Цепи октаэдров, связанных ребрами	$2\text{Ir} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{>450^\circ\text{C}} 2\text{IrCl}_3$
$\alpha\text{-PdCl}_2$	»	600^{*6}	—	Цепи с мостиковыми атомами хлора	$\text{Pd} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{>550^\circ\text{C}} \alpha\text{-PdCl}_2$
$\beta\text{-PdCl}_2$	Темно-красная	Нет свед.	—	Кластеры $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{Pd} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{<550^\circ\text{C}} \beta\text{-PdCl}_2$ $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2 \xrightarrow{\text{CHCl}_3, \text{бензол}} \beta\text{-PdCl}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^{*7}$
$\alpha\text{-PtCl}_2$	Оливковая	580^{*2}	—	Квадраты $[\text{PtCl}_4]$, связанные сторонами и вершинами	$\text{Pt} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \alpha\text{-PtCl}_2$ $\beta\text{-PtCl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}, 30 \text{ ч}} \alpha\text{-PtCl}_2$
$\beta\text{-PtCl}_2$	Темно-красная	580^{*2}	—	Кластеры $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$	$\text{PtCl}_4 \xrightarrow{>350^\circ\text{C}} \beta\text{-PtCl}_2 + \text{Cl}_2$

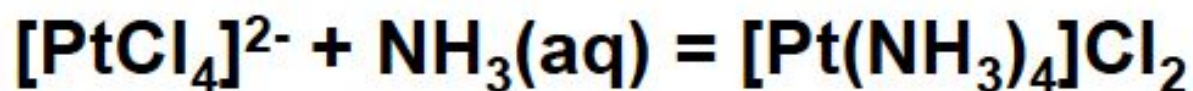
Хлоридные комплексы



Pt в «царской водке»: $H_2[PtCl_6]$

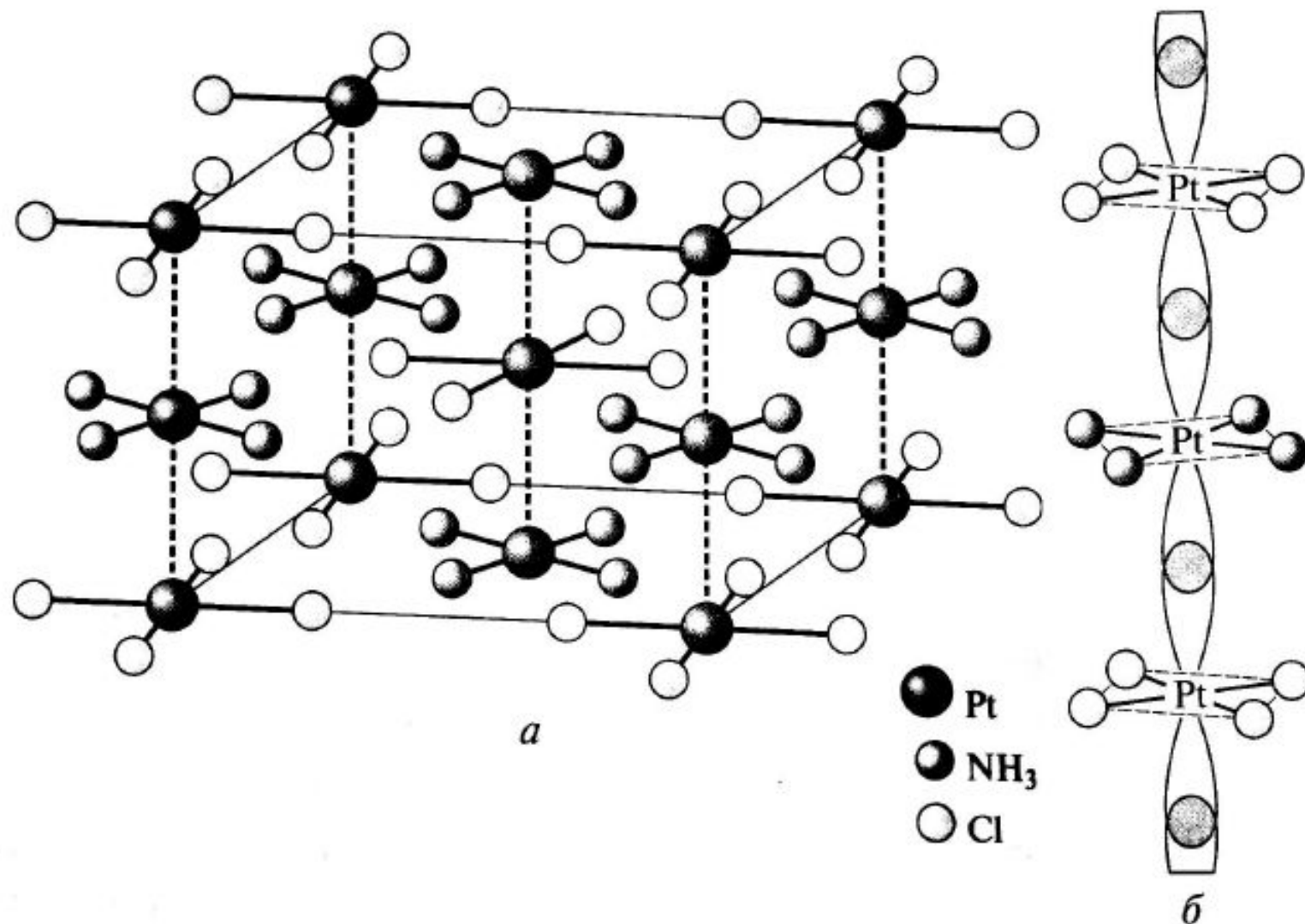


$K = 1.34 \cdot 10^{-2}$ (кинетически заторможено)

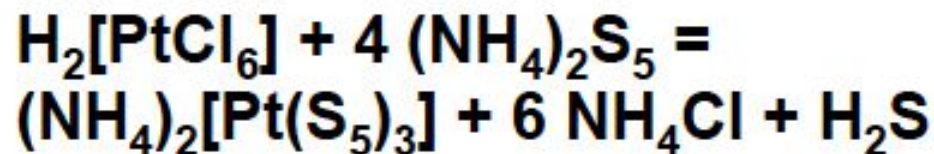
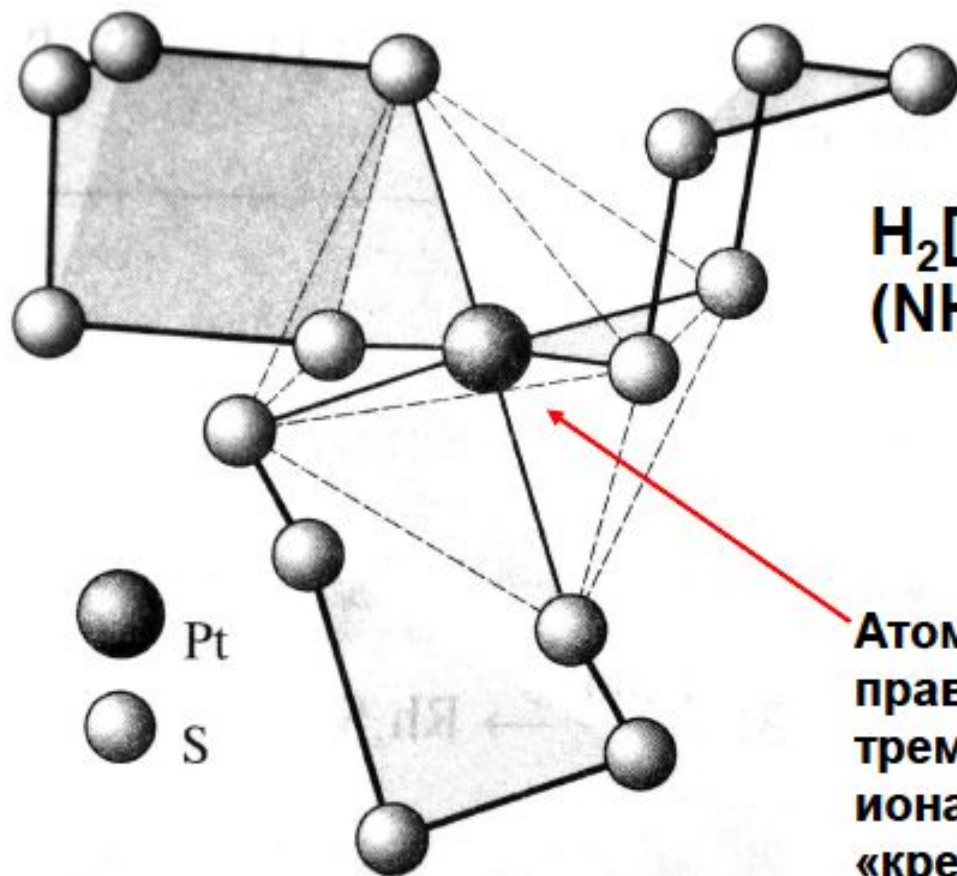


Хлоридные комплексы

Соль Магнуса, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$



Халькогениды



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

Кирпично-красная соль

Применение «платиноидов»

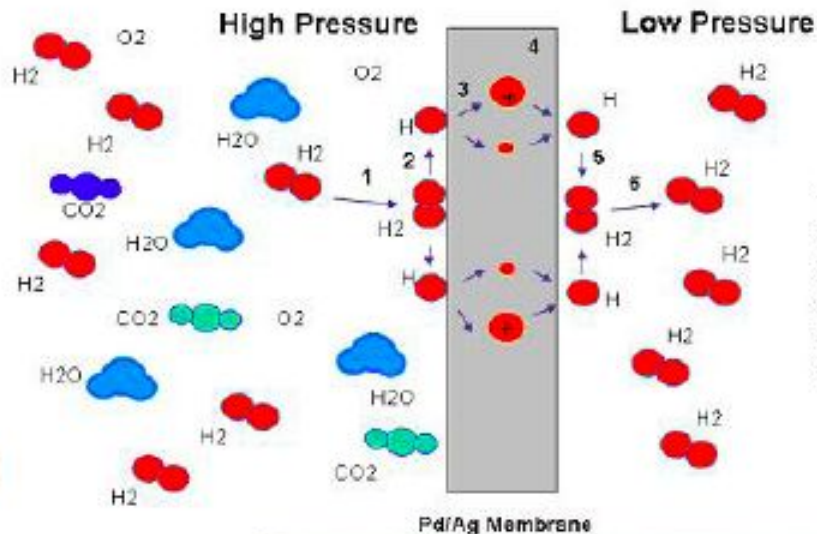


Отрасль	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
Химическая	4,5	3,4	2,8	48,0	37,0
Электронная	4,3	26,5	1,8	—	55,0
Производство автомобильных катализаторов	31,6	43,5	89,5	—	—
Ювелирная	37,8	3,0	—	—	—
Стекольная	4,7	—	3,7	—	—
Нефтехимическая	2,5	—	—	—	—
Закупки инвесторами	7,2	—	—	—	—
Прочее	7,4	23,6	2,2	52,0	8,0

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), термомпары, нагревательные элементы, химическая посуда, противораковые препараты