

Р.Ришан, И.Четяну

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2



Acad. prof. RALUCA RIPAN
Lector ION CETEANU

CHIMIA METALELOR

Volumul II

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ BUCUREȘTI—1969

Р. Рипан,
И. Четяну

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТОМ 2

ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ

Перевод с румынского

канд. хим. наук Д. Г. БАТЫРА и
канд. техн. наук Х. Ш. ХАРИТОНА

Под редакцией

академика В. И. СПИЦЫНА

и

канд. хим. наук И. Д. КОЛЛИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1972

Учебник по неорганической химии, предназначенный для учащихся химических техникумов и студентов нехимических вузов. Его можно использовать также как руководство к практическим занятиям, а обширный и удачно подобранный фактический материал делает книгу ценным справочным пособием, краткой энциклопедией для младших научных сотрудников и лаборантов химических лабораторий. По широте охвата и разнообразию рассматриваемых вопросов книга полезна не только химикам, но и специалистам других областей — физикам, биологам, медикам, минерологам.

Том 1 вышел в свет в 1971 г.

Редакция литературы по химии

ВВЕДЕНИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Этот том посвящен переходным металлам, у которых валентный электрон находится на d -орбитали предпоследнего электронного уровня.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ

После элемента кальция с атомным номером 20, у которого $4s$ -орбиталь полностью заполнена, не происходит заполнения электронами $4p$ -орбиталей внешнего электронного уровня, а начинается комплектование $3d$ -орбиталей предпоследнего уровня. Поскольку у элементов периодической системы имеются только пять $3d$ -орбиталей, после кальция следует I серия из десяти переходных металлов с атомными номерами от 21 до 30.

В табл. 1 представлено распределение электронов на $3d$ - и $4s$ -орбиталях переходных металлов I серии.

Таблица 1

Атомный номер	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Элемент	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Количество электронов на $3d$ -орбиталях	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
Количество электронов на $4s$ -орбиталях	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2

После заполнения электронами $3d$ -орбиталей, начиная от элемента галлия с атомным номером 31, происходит заполнение внешнего электронного уровня, т. е. $4p$ -орбиталей.

Начиная с элемента иттрия с атомным номером 39, последовательно заполняются электронами $4d$ -орбитали и, таким образом, образуется II серия из десяти переходных металлов. Распределение электронов на $4d$ - и $5s$ -орбиталях представлено в табл. 2.

После элемента бария с атомным номером 56 следует элемент лантан с атомным номером 57, который имеет следующее распре-

Таблица 2

Атомный номер	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Элемент	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Количество электронов на $4d$ -орбитали	1	2	3	5	5	6	7	10	10	10
Количество электронов на $5s$ -орбитали	2	2	1	1	2	1	1	0	1	2

деление электронов по орбиталям: $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^{10} \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2 5p^6 5d^1 \cdot 6s^2$. Оно аналогично распределению у элементов скандия и иттрия с одним электроном на d -орбитали и двумя электронами на s -орбитали высшего электронного уровня.

В отличие от первых двух серий в III серии переходных металлов заполнение электронами $5d$ -орбиталей, начатое у элемента с атомным номером 57 (лантан), продолжается у элемента с атомным номером 72 (гафний) и включает последующие элементы, в том числе ртуть с атомным номером 80.

У семейства из 14 элементов от церия (атомный номер 58) до лютеция (атомный номер 71), называемых редкоземельными металлами *, или лантанидами, не происходит заполнения электронами $5d$ -орбиталей, а заполняются электронами $4f$ -орбитали.

В табл. 3 представлено распределение электронов на $5d$ - и $6s$ -орбиталях переходных металлов III серии.

Таблица 3

Атомный номер	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Элемент	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Количество электронов на $5d$ -орбитали	1	2	3	4	5	6	7	9	10	10
Количество электронов на $6s$ -орбитали	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2

* В советской литературе — редкоземельные элементы. — *Прим. перев.*

Из IV серии переходных металлов известен только актиний с атомным номером 89*, электронная структура которого $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^{10} \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \cdot 5s^2 5d^6 5d^{10} \cdot 6s^2 6p^6 6d^1 \cdot 7s^2$ аналогична скандию, иттрию и лантану.

У переходных металлов валентный электрон располагается на предпоследнем электронном уровне, который находится в стадии заполнения. Электронная структура переходных металлов обеспечивает два наиболее устойчивых состояния: первое — когда d -орбитали предпоследнего электронного уровня (3, 4, 5, 6) полностью заняты электронами, как в случае цинка, кадмия, ртути (элементы с 18 электронами на предпоследнем уровне); второе — когда d -орбитали предпоследнего электронного уровня полузаполнены (т. е. содержат по одному электрону на каждой d -орбитали), как в случае марганца, технеция и рения.

При переходе одного электрона с внешней s -орбитали на d -орбиталь, непосредственно предшествующую ей, для металлов Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au достигается более устойчивое электронное состояние. Переход электронов с внешней s -орбитали на d -орбиталь предпоследнего электронного уровня осуществляется без больших изменений энергии, поскольку энергии этих двух подуровней различаются незначительно.

В химических реакциях электроны d -орбиталей участвуют после того, как оказываются использованными s -электроны внешней орбитали.

В образовании химических соединений могут участвовать все или часть электронов d -орбиталей предпоследнего электронного уровня атомов переходных металлов; образуются соединения, соответствующие различным валентным состояниям. Переменная валентность переходных металлов, за исключением металлов побочных подгрупп III и II групп, является их характерным свойством.

Металлы побочных подгрупп IV, V, VI и VII групп образуют соединения в высшем валентном состоянии (которое соответствует номеру группы) и в более низких валентных состояниях. Металлы побочной подгруппы IV группы могут быть двух-, трех- и четырехвалентными, металлы побочной подгруппы V группы — одно-, двух-, трех-, четырех- и пятивалентными, металлы побочной подгруппы VI группы — двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентными, металлы побочной подгруппы VII группы — двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и семивалентными.

Из металлов VIII группы максимальную валентность проявляют только рутений в RuO_4 и осмий в OsO_4 или OsF_8 . Шести-

* Курчатовий с атомным номером 104 и следующей электронной структурой: $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} \cdot 5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^2 6p^6 6d^2 \cdot 7s^2$. — *Прим. перев.*

Период	Уровень	Переходные							
		Валентный электрон							
4	N	44,956	2	47,90	2	50,942	2	51,996	1
	M	Sc	9	Ti	10	V	11	Cr	13
	L	Скандий	8	Титан	8	Ванадий	8	Хром	8
	K		2		2		2		2
		21		22		23		24	
5	O	88,905	2	91,22	2	92,906	1	95,94	1
	N	Y	9	Zr	10	Nb	12	Mo	13
	M	Иттрий	18	Цирконий	18	Ниобий	18	Молибден	18
	L		8		8		8		8
K		2		2		2		2	
		39		40		41		42	
6	P	138,91	2	178,49	2	180,948	2	183,85	2
	O	La	9	Hf	10	Ta	11	W	12
	N		18		32		32		32
	M	Лантан	18	Гафний	18	Тантал	18	Вольфрам	18
L		8		8		8		8	
K		2		2		2		2	
		57		72		73		74	
7	Q	(227)	2						
	P	Ac	9						
	O		18						
	N	Актиний	32						
M		18							
L		8							
K		2							
		89							
Группа		III-Б		IV-Б		V-Б		VI-Б	

Таблица 4

металлы

на *d*-орбитали

54,9381 Mn Марганец 25	2 13 8 2	55,847 Fe Железо 26	2 14 8 2	58,9332 Co Кобальт 27	2 15 8 2	58,71 Ni Никель 28	2 16 8 2	63,54 Cu Медь 29	1 18 8 2	65,37 Zn Цинк 30	2 18 8 2
— Tc Технеций 43	2 13 18 8 2	101,07 Ru Рутений 44	1 15 18 8 2	102,905 Rh Родий 45	1 16 18 8 2	106,4 Pd Палладий 46	0 18 18 8 2	107,87 Ag Серебро 47	1 18 18 8 2	112,40 Cd Кадмий 48	2 18 18 8 2
186,2 Re Рений 75	2 13 32 18 8 2	290,2 Os Осмий 76	2 14 32 18 8 2	192,2 Ir Иридий 77	2 15 32 18 8 2	195,09 Pt Платина 78	1 17 32 18 8 2	196,967 Au Золото 79	1 18 32 18 8 2	200,59 Hg Ртуть 80	2 18 32 18 8 2
VII-Б		VIII						I-Б		II-Б	

валентными могут быть железо, рутений, родий, осмий, иридий, платина. Четырех-, трех- и двухвалентными могут быть все металлы этой группы. Одновалентными могут быть также все металлы этой группы, за исключением рутения и осмия.

Из всех переходных металлов только медь, серебро и золото образуют соединения, в которых их валентность выше номера группы.

Переходные металлы переменной валентности образуют ионные соединения (с основными свойствами, восстановители) в низших — одно-, двух- и трехвалентных состояниях. В высших — четырех-, пяти-, шести- и семивалентных состояниях они образуют ковалентные соединения (с кислотными свойствами, окислители), поскольку катионы с большим зарядом и малым объемом сильно поляризуют анион, обуславливая образование ковалентной связи.

Распределение электронов по уровням и атомным орбиталям переходных металлов показано в табл. 4 и 5. Периодическое повторение процесса заполнения электронами *d*-орбиталей предпоследнего электронного уровня объясняет периодичность физических и химических свойств переходных металлов.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Переходные металлы Sc, La, Ac, Fe, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au кристаллизуются в кубической гранецентрированной системе; металлы Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe при кристаллизации образуют кубическую объемноцентрированную решетку; металлы Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, Tc, Re, Ru, Os, Co, Ni, Zn, Cd имеют плотноупакованную гексагональную решетку; металлы W, Mn образуют кубическую решетку особого типа, а ртуть имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (табл. 6).

Примерно 11 переходных металлов, а именно Sc, La, Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, проявляют диморфизм, т. е. способность существовать в двух кристаллических формах, которые имеют строго определенные температуры взаимного перехода и различную скрытую теплоту превращения. О типах кристаллических решеток (гранецентрированной, объемноцентрированной и плотнейшей гексагональной) см. том I, стр. 9—17.

ВАЖНЕЙШИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шкала атомных масс

В табл. 4 приведены значения относительных атомных масс (атомных весов) переходных металлов по углеродной шкале изотопа $^{12}\text{C} = 12,00$.

Таблица 5

Переходные металлы																				
Распределение электронов по уровням и орбиталям																				
Уровень		K		L		M			N				O			P			Q	
		1	2	2	2	3	3	3	4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	
Орбиталь		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s	p	
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2												
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2												
23	V	2	2	6	2	6	3	2												
24	Cr	2	2	6	2	6	5	1												
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2												
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1												
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2												
39	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2								
40	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2								
41	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1								
42	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1								
43	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	2								
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	0								
47	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	1								
48	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2								
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2					
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2					
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2					
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2					
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2					
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2					
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2					
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1					
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1					
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2					
89	Ac	2	2	6*	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2		

элементов VIII группы). Ионные радиусы в группах возрастают с увеличением атомного номера и уменьшаются в периодах с увеличением положительного заряда.

Радиусы катионов меньше соответствующих атомных радиусов, они зависят от координационного числа кристаллической решетки и от поляризации ионов.

Атомный объем. Плотность

Атомный объем, выраженный отношением атомной массы к плотности элемента, только приблизительно отражает действительный объем атомов, поскольку он включает и межатомное пространство (в различных агрегатных состояниях элементов) при температуре измерения плотности.

В табл. 6 приведены значения атомных объемов переходных металлов при температуре 20° (в $\text{см}^3/\text{г-атом}$). Атомные объемы переходных металлов возрастают в пределах группы с увеличением атомного номера. Наименьшие значения атомных объемов у переходных металлов VIII группы.

Плотность, или удельный вес — это отношение атомной массы к атомному объему, выраженное в граммах на 1 см^3 . По данным табл. 6 можно проследить за изменением плотности переходных металлов (измеренной при 20°) как в пределах группы, так и периода.

Температура плавления. Температура кипения.

Изменения температур плавления и кипения переходных металлов в пределах группы и периода характеризуются данными табл. 6.

Большинство переходных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения, за исключением ртути — жидкой в обычных условиях, а также кадмия, цинка, лантана и серебра, температура плавления которых ниже 1000° . Самым тугоплавким и высокикипящим переходным металлом является вольфрам.

В процессе изучения переходных металлов были обнаружены явления превращения порошков некоторых тугоплавких металлов в компактную металлическую массу.

Потенциалы ионизации

В табл. 8 приведены значения первого, второго и т. д. потенциалов ионизации переходных металлов, выраженные в электрон-вольтах. Можно легко проследить за изменением первого, второго и т. д. потенциалов ионизации в подгруппах и периодах переходных металлов.

Таблица 8

ЗНАЧЕНИЯ ПЕРВОГО, ВТОРОГО, ТРЕТЬЕГО И Т. Д. ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНИЗАЦИИ (эв)

6,7 12,8 24,8 Sc 73,6 — — —	6,82 13,57 27,47 Ti 43,30 99,4 — —	6,74 14,10 26,31 V 48,35 68,70 132,80 —	6,76 16,49 30,95 Cr 50,9 72,4 96,0 167,6	7,43 15,46 33,69 Mn 53 69 101 —	7,90 16,18 30,64 Fe 55,90 79,00 104,90 —	7,86 17,05 33,49 Co 53,20 82,20 108,90 —	7,63 18,15 35,16 Ni 56,00 79,10 112,90 —	7,72 20,29 36,83 Cu — — — Zn — — —	9,39 17,96 39,70 — — —
6,50 12,30 20,46 Y 61,50 — — —	6,84 13,13 22,98 Zr 34,83 82,6 — —	6,88 14,32 25,04 Nb 37,70 51,90 106,30 —	7,10 16,15 27,13 Mo 40,53 55,6 71,7 132,7	7,28 15,26 29 Tc 43 59 76 —	7,36 16,76 28,46 Ru 46,52 62,9 80,6 —	7,46 18,07 31,05 Rh 45,63 66,7 85,2 —	8,33 19,42 32,92 Pd 48,77 65,6 89,9 —	7,57 21,48 34,82 Ag — — — Cd — — —	8,9 16,90 37,47 — — —
5,59 11,38 19,10 La 52,50 — — —	7,0 14,90 21,00 Hf 31,00 — — —	7,88 16,2 22,27 Ta 33,08 — — —	7,98 17,70 24,08 W 35,36 48 61 —	7,87 16,6 26 Re 38 51 65 —	8,7 15 25 Os 40 54 68 —	9,2 16 27 Ir 39 57 72 —	9,0 18,56 28,55 Pt 41,13 54,8 75,3 —	9,22 20,5 30,46 Au — — — Hg — — —	10,43 18,75 32,43 — — —
— — — Ac (49) — — —	— — — — — — —	7,10 16,15 27,13 Mo 40,53 55,6 71,7 132,7	— — — — — — —	Первый потенциал ионизации Второй Третий Четвертый Пятый Шестой Седьмой	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —	— — — — — — —

В табл. 6 приведены общие характеристики групп переходных металлов и первый потенциал ионизации (в *ккал/моль*) для каждого металла.

Электропроводность и теплопроводность

В табл. 6 приведены данные о изменении проводимости переходных металлов в пределах групп и периодов.

Величина, обратная удельному сопротивлению (ρ), называется удельной электропроводностью (γ) и имеет размерность $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В таблице в качестве общей характеристики переходных металлов побочных подгрупп приводятся значения $\rho \cdot 10^6$ при 0° . Наиболее высокой электро- и теплопроводностью обладают Ag, Cu, Au, Rh, Ir, Zn, Co, Ni. Для металлов Hg, Sc, La, Y, Ti, Zr, Hf, V, Re, Mn и т. д. характерны высокое электросопротивление и плохая теплопроводность.

Магнитные свойства

По величине удельной магнитной восприимчивости ($\chi_s \cdot 10^{-6}$ в электромагнитных единицах при 18°) переходные металлы (см. табл. 6) делятся на ферромагнитные — Fe, Co, Ni, парамагнитные — Mn, Pd, V, Cr, Tc, W, Nb, Ti, Rh, Pt, Ir, Mo, Ta, Ru, Re, Os, Sc, Y, La и диамагнитные — Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Zr.

Парамагнетизм переходных металлов выше, чем у металлов главных подгрупп, поскольку в электронной конфигурации этих элементов имеется большее число неспаренных электронов с нескомпенсированным спином, парамагнетизм которых суммируется с парамагнетизмом электронов, участвующих в образовании металлических связей.

Количество электронов, которое участвует в образовании связей в металле и представляет валентность, изменяется от 1 до 6 и для переходных металлов I серии имеет следующие значения:

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	4	5	6					5	4

Из этих данных следует, что максимальное число металлических связей образуют переходные металлы VI и VII побочных подгрупп и VIII группы, для которых характерны малые атомные радиусы, большие плотность и твердость, высокие температуры плавления и кипения, низкая летучесть, большое сопротивление разрыву и сжатию.

Парамагнитные металлы при определенной температуре, названной Нэелем (1951 г.) температурой антиферромагнитного перехода, обладают максимумом магнитной восприимчивости и становятся антиферромагнитными.

При нагревании ферромагнитных металлов до определенной температуры, называемой точкой Кюри, ферромагнитные свойства исчезают. Точка Кюри для железа равна 768° , для кобальта 1150° , для никеля $\sim 350^{\circ}$. В точке Кюри электроны с параллельно ориентированными спинами в результате теплового движения возвращаются в присущее им нормальное состояние неупорядоченной ориентации, когда их магнитные моменты компенсируются в большей степени, и металл становится парамагнитным. Поскольку в точке Кюри проявляется непоследовательность и в изменении других свойств, считают, что ферромагнетизм — свойство кристаллической структуры, а не атомов соответствующих металлов.

Механические свойства

По механическим свойствам (твердости, пластичности, ковкости, тягучести, вязкости, эластичности, сопротивлению разрыву и т. д.) переходные металлы и их сплавы можно классифицировать самым различным образом.

Пользуясь табл. 6, можно судить об изменении твердости (по шкале Мооса) переходных металлов в пределах группы и периода.

В качестве примера мягких переходных металлов можно назвать Hg, Cd, Au, Ag, Cu, Pt и др.; высокой твердостью обладают Re, Os, Ru, Ir, V, Rh, Ta. Хорошую ковкость обнаруживают Cu, Ag, Au, Pt, Ni. Все переходные металлы и их сплавы имеют особое значение в современной технике.

Электрохимические свойства

В табл. 9 представлен ряд электрохимических потенциалов переходных металлов, установленный по стандартному потенциалу окисления. Зная положение металла в ряду, можно точно характеризовать отношение переходных металлов к воздуху, воде, кислотам, щелочам, неметаллам.

Металлы, расположенные в начале ряда, химически более активны, неустойчивы, легче окисляются (растворяются в разбавленных кислотах), образуют соединения, которые с трудом восстанавливаются, легко вытесняют металлы, стоящие в ряду после них, из растворов их солей.

Металлы, расположенные после водорода, химически менее активны, труднее окисляются (растворяются только в активных окислительных средах при нагревании) и образуют химические соединения, которые относительно легко восстанавливаются до металла.

Металлы, проявляющие переменную валентность, в низшей степени окисления образуют соединения восстановительного харак-

РЯД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Таблица 9

Система	Нормальный потенциал, в (при 25°)	
Ac \rightleftharpoons Ac ³⁺ + 3e ⁻	-2,60	↑ Растворяются в разбавленных кислотах
La \rightleftharpoons La ³⁺ + 3e ⁻	-2,52	
Y \rightleftharpoons Y ³⁺ + 3e ⁻	-2,37	
Sc \rightleftharpoons Sc ³⁺ + 3e ⁻	-2,08	
Hf \rightleftharpoons Hf ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,70	
Ti \rightleftharpoons Ti ³⁺ + 3e ⁻	-1,63	
Zr \rightleftharpoons Zr ⁴⁺ + 4e ⁻	-1,56	
V \rightleftharpoons V ²⁺ + 2e ⁻	-1,18	
Mn \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2e ⁻	-1,18	
Nb \rightleftharpoons Nb ³⁺ + 3e ⁻	-1,10	
V \rightleftharpoons V ³⁺ + 3e ⁻	-0,87	↑ Растворяются в кислотах при нагревании
Cr \rightleftharpoons Cr ²⁺ + 2e ⁻	-0,86	
Zn \rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,761	
Cr \rightleftharpoons Cr ³⁺ + 3e ⁻	-0,74	
Fe \rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,44	
Cd \rightleftharpoons Cd ²⁺ + 2e ⁻	-0,402	
Re \rightleftharpoons Re ³⁺ + 3e ⁻	-0,3	
Co \rightleftharpoons Co ²⁺ + 2e ⁻	-0,277	
Ni \rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2e ⁻	-0,25	
Tc \rightleftharpoons Tc ²⁺ + 2e ⁻	-0,24	
Mo \rightleftharpoons Mo ³⁺ + 3e ⁻	-0,20	↑ Растворяются только в окисляющих кислотах
H ₂ \rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e ⁻	0,000	
Fe \rightleftharpoons Fe ³⁺ + 3e ⁻	+0,036	
W \rightleftharpoons W ³⁺ + 3e ⁻	+0,11	
Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e ⁻	+0,346	
Co \rightleftharpoons Co ³⁺ + 3e ⁻	+0,40	
Ru \rightleftharpoons Ru ²⁺ + 2e ⁻	+0,45	
Mn \rightleftharpoons Mn ³⁺ + 3e ⁻	+0,47	
Cu \rightleftharpoons Cu ⁺ + e ⁻	+0,522	
Rh \rightleftharpoons Rh ²⁺ + 2e ⁻	+0,60	
W \rightleftharpoons W ⁶⁺ + 6e ⁻	+0,68	↑ Убывает электроположительность и возрастает стремление к присоединению электронов
Rh \rightleftharpoons Rh ³⁺ + 3e ⁻	+0,70	
Os \rightleftharpoons Os ²⁺ + 2e ⁻	+0,70	
Ag \rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻	+0,779	
Pd \rightleftharpoons Pd ²⁺ + 2e ⁻	+0,83	
Hg \rightleftharpoons Hg ²⁺ + 2e ⁻	+0,854	
Ir \rightleftharpoons Ir ³⁺ + 3e ⁻	+1,0	
Pt \rightleftharpoons Pt ²⁺ + 2e ⁻	+1,2	
Au \rightleftharpoons Au ³⁺ + 3e ⁻	+1,5	
Au \rightleftharpoons Au ⁺ + e ⁻	+1,7	

Убывает электроположительность и возрастает стремление к присоединению электронов

Не окисляются на воздухе

Окисляются на воздухе при нагревании

Окислы восстанавливаются с трудом

Окислы восстанавливаются легко

тера с основными или амфотерными свойствами и химическими связями главным образом ионного типа. Для соединений высших степеней окисления характерны кислотный характер, окислительные свойства и ковалентные химические связи.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Химический состав твердой части земной коры может быть выражен в весовых процентах, называемых показателями (параметрами) Кларка, или кларками, и в атомных процентах.

Таблица 10

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Атомный номер	Металл	Вес. %	Атомный номер	Металл	Вес. %
26	Железо	4,70	48	Кадмий	$5,0 \cdot 10^{-4}$
22	Титан	0,65	78	Платина	$5,0 \cdot 10^{-5}$
25	Марганец	0,10	41	Ниобий	$3,2 \cdot 10^{-5}$
40	Цирконий	0,025	73	Тантал	$2,4 \cdot 10^{-5}$
30	Цинк	0,020	47	Серебро	$1,0 \cdot 10^{-5}$
29	Медь	0,01	44	Рутений	$5,0 \cdot 10^{-6}$
24	Хром	$3,3 \cdot 10^{-2}$	46	Палладий	$5,0 \cdot 10^{-6}$
23	Ванадий	$2,0 \cdot 10^{-2}$	76	Осмий	$5,0 \cdot 10^{-6}$
28	Никель	$1,8 \cdot 10^{-2}$	77	Иридий	$5,0 \cdot 10^{-6}$
74	Вольфрам	$7,0 \cdot 10^{-3}$	80	Ртуть	$5,0 \cdot 10^{-6}$
39	Иттрий	$5,0 \cdot 10^{-3}$	45	Родий	$1,0 \cdot 10^{-6}$
27	Кобальт	$4,0 \cdot 10^{-3}$	79	Золото	$5,0 \cdot 10^{-7}$
42	Молибден	$1,0 \cdot 10^{-3}$	75	Рений	$1,0 \cdot 10^{-7}$
57	Лантан	$6,5 \cdot 10^{-4}$	89	Актиний	$2,3 \cdot 10^{-15}$
21	Скандий	$6,0 \cdot 10^{-4}$	43	Технеций	—
72	Гафний	$4,0 \cdot 10^{-4}$			

Данные табл. 10 характеризуют распространенность переходных металлов, выраженную в весовых процентах.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА СКАНДИЯ)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе III группы периодической системы (соответственно в подгруппе скандия) находятся четыре переходных металла: скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La), актиний (Ac), 14 лантанидов и 14 актинилов.

Лантаниды (редкоземельные элементы): Ce, Pr, Nb, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и актиниды: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw, обладая электронной структурой, отличной от электронной структуры четырех переходных металлов, будут изучаться отдельно.

Раньше окислы элементов скандия, иттрия, лантана и лантанидов называли редкими землями в отличие от обычных земель, содержащих окись алюминия Al_2O_3 .

Электронная структура атомов скандия, иттрия, лантана и актиния показана в табл. 11.

Таблица 11

	K		L		M			N				O			P			Q	
Элемент	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s	7p
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											$3d^1.4s^2$
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1	—	2							$4d^1.5s^2$
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	6	1	2				$5d^1.6s^2$
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	6	1	2	$6d^1.7s^2$

Атомы этих элементов имеют по два электрона на s -орбитали последнего электронного уровня. На s -, p - и d -орбиталях предпоследнего уровня находятся 2, 6 и 1 электрон соответственно. Третий внешний уровень атома иттрия, лантана и актиния содержит 18 электронов, скандия — 8 электронов.

По сравнению с атомами щелочноземельных металлов атомы металлов подгруппы скандия имеют избыточный электрон, который располагается не на внешней p -орбитали по отношению

Таблица 12

Элемент	Скандий Sc	Иттрий Y	Лантан La	Активный As
Цвет	Серовато-белый	Серовато-белый	Серовато-белый	Серовато-белый
Кристаллическая структура	α -Sc плотнейшая гексагональная; β -Sc кубическая гранецентрированная	Плотнейшая гексагональная	α -La плотнейшая гексагональная; β -La кубическая гранецентрированная	Кубическая гранецентрированная
Атомный номер	21	39	57	89
Атомный вес	44,956	88,905	138,91	227,035
Атомный радиус (по Полингу)	1,654	1,778	1,885	1,89
Радиус иона M^{3+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,83; 0,84; 0,81	1,06; 0,93; 0,92	1,22; 1,15; 1,14	1,11; —; 1,18
Атомный объем (при 20°), $см^3/г-атом$	14,74	19,886	22,45	—
Плотность (при 20°), $г/см^3$	2,99	4,48	6,18	10,1
Температура плавления, °С	1539	1509	920	1050

Скрытая теплота плавления, кал/г	3,8	2,7	1,5	—
Температура кипения, °C	2727	2927	3469	3300
Удельная теплоемкость (при 20°), кал/г-град	0,148	0,071	0,047	—
Магнитная восприимчивость (при 18°) $\chi_s \cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед.	Очень слабо пара- магнитный	Очень слабо пара- магнитный	Очень слабо пара- магнитный	Очень слабо пара- магнитный
Теплота перехода атомов в газообраз- ном состоянии, ккал/г-атом	93	103	88	—
Потенциал ионизации, эВ $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{e}^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{e}^-$ $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + \text{e}^-$	6,7 12,8 24,8 73,6	6,50 12,30 20,46 61,50	5,59 11,38 19,10 52,50	— — — (49)
Потенциал ионизации, ккал/г-атом $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{e}^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + \text{e}^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + \text{e}^-$ $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + \text{e}^-$	154,5 295 571,8 1697	150 283,7 470 —	129 262,5 440,1 —	— — — —
Нормальный потенциал для Me/Me^{3+} (при 25°), е	—2,08	—2,37	—2,52	—2,60
Валентность	III	III	III	III
Массовые числа природных изотопов	45	89	139	227 и 228
Распространенность элементов в зем- ной коре, вес. %	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-15}$

к валентным электронам, а на внутренней *d*-орбитали предпоследнего электронного уровня.

В химических реакциях атомы скандия, иттрия, лантана и актиния отдают 3 электрона (2 электрона с внешней *s*-орбитали и 1 избыточный электрон с *d*-орбитали), образуя соединения, в которых они проявляют степень окисления, равную трем. Электроположительные ионы элементов подгруппы скандия имеют электронную конфигурацию инертного газа и проявляют некоторое сходство с ионами щелочноземельных металлов при заряде ядра на единицу больше.

В табл. 12 приведены важнейшие константы скандия, иттрия, лантана и актиния.

Элементы побочной подгруппы III группы периодической системы — белые блестящие металлы, достаточно тугоплавкие, очень слабо парамагнитные, с малым числом естественных изотопов. Кристаллические решетки иттрия и α -модификаций скандия и лантана построены по типу плотнейшей гексагональной упаковки, а β -формы Sc и La имеют кубическую гранецентрированную решетку. Скандий и иттрий — легкие металлы, лантан и актиний — тяжелые.

По физическим свойствам скандий и иттрий близки к тяжелым редкоземельным элементам, а лантан и актиний — к легким редкоземельным элементам —металлам цериевой группы.

Скандий, иттрий и лантан мало распространены в природе (на Скандинавском полуострове, в Бразилии, СССР, Австралии) и встречаются в виде соединений в различных минералах вместе с редкоземельными элементами и элементами побочной подгруппы IV группы периодической системы.

В отличие от скандия, иттрия и лантана актиний радиоактивен и встречается в минералах урана или тория наряду со свинцом, висмутом, радием, протактинием, кальцием, барием и лантанидами подгруппы церия.

С химической точки зрения скандий, иттрий, лантан и актиний (похожие на щелочноземельные металлы) являются активными металлами: они окисляются во влажном воздухе при комнатной температуре, превращаясь в соответствующие гидроокиси, и растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода. При нагревании скандий, иттрий и лантан взаимодействуют с кислородом, серой, азотом, углеродом, кремнием, бором и т. д., образуя соединения типа Me_2O_3 , Me_2S_3 , MeN , MeC_2 , Me_4C_3 , $MeSi_2$, MeB_6 .

Электроположительные свойства металлов подгруппы скандия усиливаются с увеличением атомного номера. В чистом виде скандий, иттрий, лантан и актиний получить сравнительно трудно. Обычно они образуются при электролизе расплавленных галогенидов.

Таблица 13

Соединение	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Ac_2O_3
Вид	Белый порошок или бесцветные кубические кристаллы	Белый порошок или бесцветные кубические кристаллы	Белый порошок или бесцветные кубические либо гексагональные кристаллы	Белый порошок или бесцветные гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	137,910	225,808	325,818	502,068
Плотность (при 20°), г/см^3	Крист. 3,86	Крист. 4,84	Крист. 6,57	Крист. 9,19
Температура плавления, °C	—	2417	2317	—
Температура кипения, °C	—	4297	4197	—
Теплота образования, ккал/моль	411	420	428,6	444
Растворимость в кислотах	При нагревании	Хорошая	Хорошая	Хорошая

Соединения металлов подгруппы скандия напоминают по свойствам соединения щелочноземельных металлов, хотя их состав аналогичен соответствующим соединениям алюминия.

В табл. 13—15 приведены наиболее важные константы окислов и галогенидов элементов подгруппы скандия.

Оксиды Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 получают прокаливанием соответствующих гидроокисей, нитратов, карбонатов, оксалатов. Все они бесцветны, тугоплавки и растворимы в разбавленных кислотах.

Гидроокиси $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ получают в виде студнеобразных белых осадков при обработке растворов солей скандия, иттрия, лантана щелочами или аммиаком. Основные свойства гидроокисей этих металлов усиливаются от $\text{Sc}(\text{OH})_3$ к $\text{La}(\text{OH})_3$.

Фториды, фосфаты, карбонаты и другие соединения металлов подгруппы скандия плохо растворимы в воде, хлориды, сульфаты, нитраты, ацетаты растворяются хорошо.

Таблица 14

Соединение	$\text{ScF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{YF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	AcF_3	ScCl_3	YCl_3	LaCl_3	AcCl_3
Вид	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные ромбические или кубические кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	440,958	454,907	204,912	284,030	454,315	495,264	245,269	333,394
Плотность (при 20°), г/см^3	—	4,04—5,06	5,93	7,88	2,39	2,67	3,84	4,81
Температура плавления, °C	1227	1387	1427	1327	960	721	852	927
Температура кипения, °C	1527	2227	2327	2277	1513	1507	1747	1757
Теплота образования, ккал/моль	367	397	421	420	220,8	234,8	263,6	260
Гидраты (число молекул H_2O)	—	—	—	—	6 и 3	6 и 1	7	—
Ацидосоли (общая формула)	$\text{Me}^I[\text{ScF}_4]$ $\text{Me}_2^I[\text{ScF}_5]$ $\text{Me}_3^I[\text{ScF}_6]$	$\text{Me}^I[\text{YF}_4]$ $\text{Me}^I[\text{YF}_5]$ $\text{Me}_3^I[\text{YF}_6]$	$\text{Me}^I[\text{LaF}_4]$ $\text{Me}_3^I[\text{LaF}_6]$	—	Двойные соли $3\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{AuCl}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$	Двойные соли $2\text{YCl}_3 \cdot 3\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{YCl}_3 \cdot 2\text{AuCl}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$\text{Me}_3^I[\text{LaCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_3^I[\text{La}_2\text{Cl}_9]$	—

Таблица 15

Соединение	ScBr ₃	YBr ₃	LaBr ₃	AcBr ₃	ScI ₃	YI ₃	LaI ₃	AcI ₃
Вид	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Желтые ромбические кристаллы	Бесцветные кристаллы
Молекулярный вес	284,683	328,632	378,637	466,762	425,669	469,618	519,623	607,748
Плотность, г/см ³	3,91	—	5,06	5,85	—	—	5,26	—
Температура плавления, °С	960	904	783	827	945	1000	761	—
Температура кипения, °С	—	1467	1577	1597	—	1307	1402	1407
Теплота образования, ккал/моль	190,4	208	233	231	149	165	189	192
Гидраты (число молекул Н ₂ O)	6	9	7	—	6	—	—	—
Ацидосоли (общая формула)	—	—	Me ^I [LaBr ₄]	—	—	—	Me ^I [LaI ₄] Me ₃ ^I [LaI ₆]	—

Оксалаты скандия, иттрия и лантана осаждаются из кислых растворов подобно оксалатам лантанидов или оксалату тория.

Галогениды, сульфаты, нитраты, карбонаты и оксалаты скандия, иттрия и лантана со щелочными металлами образуют координационные соединения, которые могут быть представлены следующими формулами: $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}\text{X}_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}\text{X}_5]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}\text{X}_6]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}(\text{CO}_3)_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Na^+ и $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Sc}^{3+}$, Y^{3+} , La^{3+}).

Склонность к образованию ковалентных соединений у скандия и его гомологов выражена слабо. В качестве примеров ковалентных соединений можно назвать ацетилацетонаты и аддукты эфира с триэтилскандием и триэтилиттрием.

СКАНДИЙ (ЭКАБОР) Sc

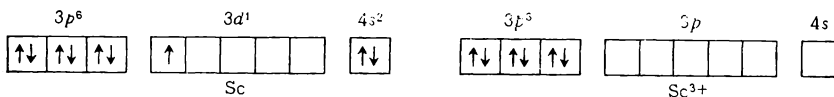
$Z = 21$; ат. вес = 44,96

Валентность III, заряд $3+$

Массовое число природного изотопа 45

Электронная структура атома скандия: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^1 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома и иона скандия для $3p$ -, $3d$ - и $4s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1871 г. Д. И. Менделеев предсказал существование нового химического элемента, названного им «экабором», с атомным весом 44 и удельным весом примерно 3 г/см³. Менделеев предсказал также способность экабора к образованию двойных сульфатов, не изоморфных квасцам, и малую растворимость трехокси, карбонатов и фосфатов экабора.

В 1879 г. Нильсон выделил бесцветный окисел, металлический элемент которого (открытый при помощи спектрального анализа) был назван скандием (в честь Скандинавии). Физико-химические свойства элемента, установленные Нильсоном (например, атомный вес 44,96, удельный вес 3,1 г/см³, формула окиси Sc₂O₃ и др.), были очень близки к свойствам экабора, предсказанным Менделеевым. Нильсон показал таким образом, что экабор и скандий представляют собой один и тот же элемент.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе скандий встречается в виде соединений в полиметаллических рудах редких земель, которые очень рассеяны. Содержание скандия в земной коре примерно $6 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

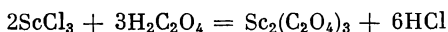
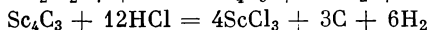
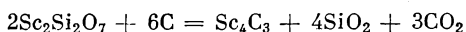
Важнейшие минералы скандия — тортвейтит, винчит и хлопинит.

Тортвейтит $(Y, Sc)_2Si_2O_7$, содержащий 40% Sc (1—2% ZrO_2 и HfO_2), является самым важным его минералом. Он встречается в виде зеленых или красных моноклинных кристаллов с твердостью 6—7 по шкале Мооса. Залежи этого минерала находятся в Норвегии, СССР, Мальгашской Республике; вместе с минералами олова — в ЧССР, вольфрама — в ФРГ, циркония — в Бразилии.

ПЕРЕРАБОТКА ТОРТВЕЙТИТА

В отличие от остальных силикатов редких земель тортвейтит устойчив к обычным разрушающим реагентам (концентрированным кислотам HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HF или расплавам Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$ и т. д.).

При нагревании смеси измельченных тортвейтита и угля в графитовом тигле в электрической печи при 1800° в течение 30—45 мин образуется карбид скандия, загрязненный карбидами редкоземельных элементов, карбидами циркония, железа и небольшим количеством карбида кремния. Под действием разбавленной (1 : 1) соляной кислоты полученные карбиды, за исключением карбида кремния, превращаются в хлориды. При обработке водных растворов хлоридов избытком щавелевой кислоты выпадает $Sc_2(C_2O_4)_3$ и оксалаты редких земель:



Для отделения скандия от редкоземельных элементов существуют различные способы, которые рассматриваются в разделах, посвященных редкоземельным элементам.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СКАНДИЯ

Для получения металлического скандия используют главным образом его галогениды, которые могут быть получены из Sc_2O_3 . Последний в свою очередь образуется при прокаливании $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ при 400° .

Металлический скандий получают при металлотермическом восстановлении галогенидов скандия или при электролизе расплава хлорида скандия в эвтектике $KCl - LiCl$.

Металлотермическое восстановление галогенидов скандия

При магнийтермическом восстановлении смеси 62% $ScCl_3$ и 38% KCl (или смеси 50% ScF_3 и 50% $NaCl - KCl - CaF_2$, взятых в соотношении 10 : 10 : 1 по весу) металлическим маг-

нием в небольшом избытке образуются магнийскандиевые сплавы (содержащие примерно 14% скандия, когда восстанавливаются хлориды, и 10% скандия при восстановлении фторидов). При перегонке в вакууме при 1500° магний почти полностью удаляется из таких сплавов.

При металлотермическом восстановлении фторида скандия ScF_3 с металлическим кальцием в танталовых тиглях образуется металлический скандий, содержащий примерно 0,1% кальция:



Электролиз расплава хлорида скандия в эвтектике $\text{KCl} - \text{LiCl}$

При электролизе расплава безводного хлорида скандия в эвтектике $\text{KCl} - \text{LiCl}$ получают сплав $\text{Zn} - \text{Sc} - \text{K} - \text{Li}$. Электролиз проводят при температуре 700—800° в графитовом тигле (рис. 1), который служит анодом; в качестве катода используют расплавленный цинк. Сплав собирают в тигель из флюорита (CaF_2) (или окиси магния MgO), помещенный внутри графитового тигля. Электрический ток подводится к катоду при помощи вольфрамового (или молибденового) стержня, защищенного от действия выделяющегося на аноде хлора обкладкой из флюорита (или окиси магния).

При осуществлении электролиза электролит предварительно расплавляют, нагревая графитовый тигель, после чего включают электрический ток, доводя плотность тока на катоде до нескольких ампер на 1 см^2 . Для измерения температуры графитового тигля служит термопара с милливольтметром. Вместо цинкового катода используют также катод из кадмия или из сплавов $\text{Mg} - \text{Zn}$ и $\text{Mg} - \text{Cd}$.

Для удаления хлора из анодного пространства графитового тигля служит кварцевая трубка с двумя боковыми отводами в выступающей части, через эту трубку в анодное пространство поступает CO_2 .

При нагревании сплава $\text{Zn} - \text{Sc} - \text{K} - \text{Li}$ в вакууме при 1250° отгоня-

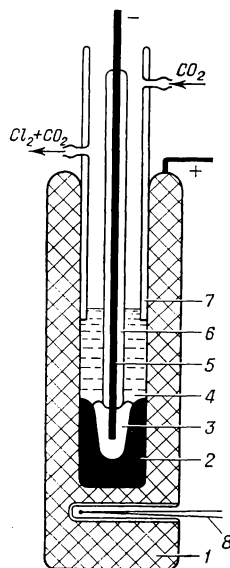


Рис. 1. Ячейка для электролиза.

1 — графитовый тигель (анод); 2 — флюоритовый тигель; 3 — катод из жидкого цинка или кадмия; 4 — электролит; 5 — вольфрамовый или молибденовый стержень; 6 — защитная обкладка из флюорита; 7 — кварцевая трубка с боковыми отводами; 8 — термопара.

ются цинк, калий, литий и остается металлический скандий 98%-ной чистоты.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Скандий — серовато-белый металл, имеющий компактную гексагональную кристаллическую решетку (α -Sc) или кубическую гранецентрированную решетку (β -Sc). Металлический скандий имеет удельный вес $2,99 \text{ г/см}^3$ при 20° (легкий металл), плавится при 1539° , кипит при 2727° (достаточно тугоплавкий), хрупок (не поддается механической обработке), слабо парамагнитен.

По своим физическим свойствам металлический скандий проявляет сходство с иттрием и редкоземельными элементами, такими, как лютеций.

Нормальный потенциал скандия (в системе Sc/Sc^{3+}) равен $-2,08 \text{ в}$ (при 25°). Скандий — активный, легко окисляющийся металл, разлагающий воду при нагревании, легко растворяющийся при нормальной температуре в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



При нагревании металлический скандий взаимодействует с кислородом, хлором, бромом, йодом, серой и азотом с образованием соответственно Sc_2O_3 , ScCl_3 , ScBr_3 , ScI_3 , Sc_2S_3 , ScN .

Характеристика химической активности скандия приведена ниже.



СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые простые или координационные соединения, в которых скандий постоянно электроположителен и трехвалентен.

В химических соединениях скандий присутствует либо в виде катиона Sc^{3+} , либо в составе комплексных анионов: $[\text{ScF}_4]^-$, $[\text{ScF}_5]^{2-}$, $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и т. д.

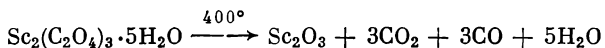
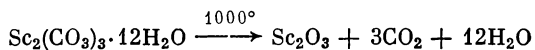
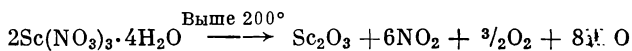
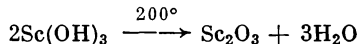
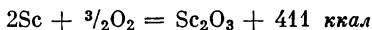
Соли скандия похожи на соли алюминия: они бесцветны, сильно гидролизуются в теплой воде, склонны к образованию комплексных соединений, как-то: галогено-, псевдогалогено-, сульфато-, карбонато- или оксалатосоли.

С точки зрения растворимости и отношения к различным химическим реагентам соединения скандия напоминают соединения щелочноземельных металлов.

В отличие от соответствующих соединений щелочноземельных металлов окись скандия Sc_2O_3 является слабым основанием, хлорид ScCl_3 более летуч, нитрат $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ термически менее устойчив, сульфат $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворим в воде.

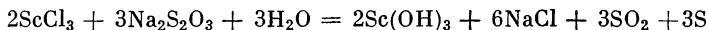
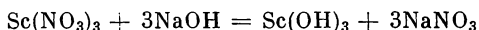
Неорганические соединения

Окись скандия, Sc_2O_3 , получают при нагревании металла в атмосфере кислорода, а также прокаливанием на воздухе гидроксиды, нитрата, карбоната или оксалата скандия:



Окись скандия представляет собой рыхлый белый порошок или бесцветные кубические кристаллы с плотностью $3,86 \text{ г/см}^3$. Обе формы плохо растворимы в воде или в разбавленных кислотах на холоду и поглощают двуокись углерода из воздуха. После сильного прокалывания Sc_2O_3 плохо растворяется в концентрированной HCl .

Гидроокись скандия, $\text{Sc}(\text{OH})_3$, получают обработкой растворов солей скандия щелочами (или аммиаком) при pH 4,9—5,45 или путем гидролитического осаждения из растворов солей скандия тиосульфатом натрия:



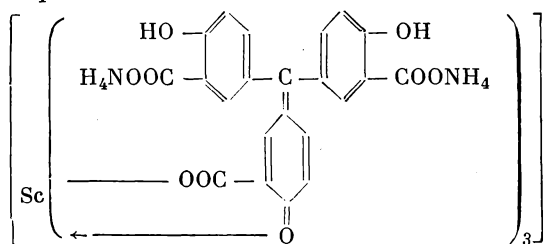
На этой реакции основано количественное весовое определение скандия.

Гидроокись скандия получают в виде студнеобразного белого осадка, трудно растворимого в воде, обнаруживающего слабо основные свойства, в отличие от амфотерной $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Гидроокись скандия можно выделить в виде белого аморфного порошка или в виде бесцветных кубических гранецентрированных кристаллов с плотностью $2,6 \text{ г/см}^3$. Нагреванием при $250\text{--}255^\circ$ и давлении $0,1 \text{ мм рт. ст.}$ получают ScOOH , а при более высокой температуре — Sc_2O_3 .

Разбавленные кислоты растворяют гидроокись скандия с образованием солей, а избыток гидроокиси или карбоната аммония частично растворяет гидроокись скандия с образованием гексаминскандиевого катиона $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Гидроокись скандия с алюминоном $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ образует темно-красный, хорошо растворимый в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ лак. Последний получают путем добавления концентрированного NH_4OH к смеси растворов нитрата скандия, алюминона и ацетата аммония. Алюминон с ионом Sc^{3+} в слабо основной среде образует хелат следующего строения:

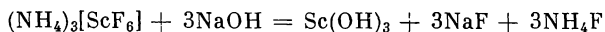


Фторид скандия, $\text{ScF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой растворов солей скандия фтористоводородной кислотой или фторидом калия:



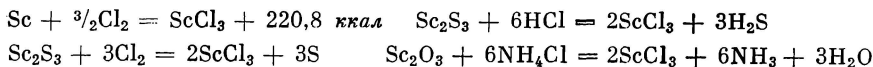
Соль $\text{ScF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные гексагональные кристаллы с т. пл. 1227° и т. кип. 1527° , трудно растворимые в воде. При обработке фторида скандия фторидами щелочных металлов или аммония образуются растворимые фторосоли (ацидосоли) типов $\text{Me}^I[\text{ScF}_4]$, $\text{Me}_2^I[\text{ScF}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{ScF}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Na^+).

При кипячении фтороскандиатов с гидроокисями щелочных металлов осаждается гидроокись скандия:

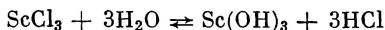


Безводный хлорид скандия, ScCl_3 , получают действием сухого хлора на металлический скандий при нагревании, на сульфиды, карбиды скандия или смесь Sc_2O_3 с углем. ScCl_3 получают также обработкой газообразным хлористым водородом сульфидов или карбидов скандия либо нагреванием окиси скандия с хлоридом

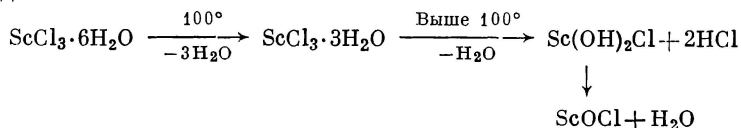
аммония:



Хлорид скандия представляет собой бесцветные ромбоэдрические кристаллы (плотность 2,3 г/см³, т. пл. 960°, т. кип. 1513°), растворимые в спирте и гидролизующиеся легче, чем хлориды редкоземельных металлов:



Гексагидрат хлорида скандия, $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, существующий в виде бесцветных кристаллов, при нагревании превращается в кристаллогидрат $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и в конечном итоге в оксихлорид скандия ScOCl :

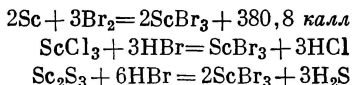


Безводный хлорид скандия получают при дегидратации соединения $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере сухого газообразного HCl .

Благодаря хорошей растворимости в воде, насыщенной газообразным HCl , или в растворах вода — спирт, вода — эфир, насыщенных газообразным HCl , хлорид скандия можно легко отделить от хлоридов алюминия, иттрия и лантана.

Хлорид скандия с хлоридами некоторых металлов образует двойные соли, например $3\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{AuCl}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ — кристаллы желтого цвета.

Безводный бромид скандия, ScBr_3 , получают при нагревании исходных компонентов либо хлорида или сульфида скандия в токе бромистого водорода, а также при взаимодействии гидратированного бромида скандия с бромидом аммония в высоком вакууме при 550—600°:

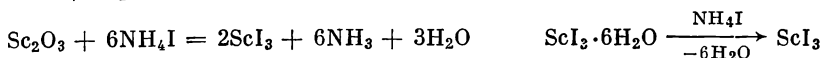


Бромид скандия ScBr_3 образуется в виде бесцветных кристаллов (плотность 3,91 г/см³, т. пл. 960°), гигроскопичных, растворимых в спирте, ацетоне и гидролизующихся в воде.

При растворении окиси скандия в бромистоводородной кислоте образуется водный раствор бромида скандия, из которого на холоду выделяются кристаллы $\text{ScBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

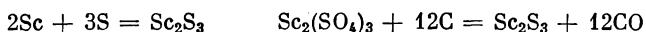
Безводный иодид скандия, ScI_3 , получают при нагревании исходных компонентов или при взаимодействии окиси скандия Sc_2O_3 с иодидом аммония при 350°. ScI_3 можно получить также действием

иодистоводородной кислоты на нагретый примерно до температуры плавления безводный хлорид скандия или нагреванием кристаллогидрата $\text{ScI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере иодистого водорода до 350° , а в присутствии иодида аммония — до $600\text{—}650^\circ$:

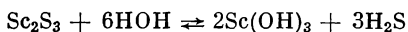


Соединение ScI_3 образуется в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 945° , растворимых в воде, пиридине, спирте, ацетоне и т. д.

Сульфид скандия, Sc_2S_3 , получают действием паров серы на металлический скандий, обработкой сероуглеродом окиси скандия, восстановлением безводного сульфата скандия углем при нагревании и нагреванием безводного сульфата скандия в атмосфере сероводорода.



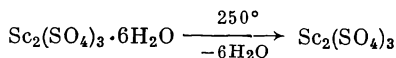
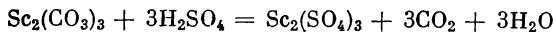
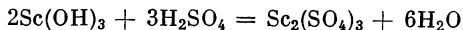
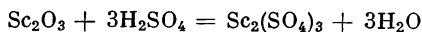
Сульфид скандия — желтое твердое вещество; устойчив на воздухе, гидролизуется кипящей водой:



Сульфит скандия, $\text{Sc}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, — хлопьевидное белое вещество, плохо растворимое в воде; его получают, пропуская газобразный SO_2 через свежеприготовленный охлажденный во льду раствор гидроокиси скандия:



Сульфаты скандия. *Безводный сульфат скандия*, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, получают при нагревании окиси, гидроокиси или карбоната скандия с концентрированной H_2SO_4 или путем дегидратации при 250° кристаллогидратов $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Безводный сульфат скандия — белый гигроскопичный порошок с плотностью $2,605 \text{ г/см}^3$; при обработке 40%-ной H_2SO_4 образует соединение $\text{H}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$.

Гексагидрат сульфата скандия, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяют из концентрированных (сиропообразной консистенции) водных растворов сульфата скандия. При хранении на воздухе бесцветные кристаллы гексагидрата $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ превращаются в пентагидрат $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а при 250° — в безводную соль $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$.

При обработке сернокислых растворов сульфата скандия избытком сульфата натрия, калия или таллия образуются комплексные сульфаты $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{Tl}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$, которые являются производными кислоты $\text{H}_3[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$.

При низкой температуре, смешивая растворы сульфата скандия с сульфатами щелочных металлов или сульфатом аммония, можно выделить безводные трудно растворимые квасцы общей формулы $\text{Me}^I[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ .

Селенид скандия, Sc_2Se_3 , — твердое фиолетовое вещество с плотностью 4,52 г/см³.

Селенаты скандия. *Безводный селенат скандия*, $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$, выделяется в виде тетрагональных кристаллов с плотностью 3,27 г/см³ при упаривании (песчаная баня 100—110°) насыщенного водного раствора селената скандия, содержащего селеновую кислоту.

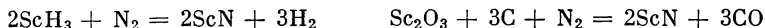
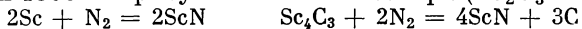
Упариванием смеси, полученной растворением окиси скандия в разбавленной селеновой кислоте, получают моноклинные кристаллы $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с плотностью 2,63 г/см³.

Октагидрат селената скандия, $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выпадает на холоду при медленном упаривании раствора, полученного растворением окиси скандия в селеновой кислоте. Добавлением H_2SeO_4 к 10%-ному раствору $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3$ (1 г кислоты на 10 г соли) выделяют бесцветные устойчивые на воздухе кристаллы в виде гексагональных призм $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с плотностью 2,21 г/см³.

Диселенатоскандиевая кислота, $\text{H}[\text{Sc}(\text{SeO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, получается добавлением соединения $\text{Sc}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 60%-ный раствор H_2SeO_4 .

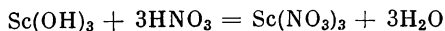
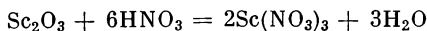
Известен гидратированный основной селенат скандия $\text{Sc}(\text{OH})\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные кристаллы с плотностью 2,58 г/см³.

Нитрид скандия, ScN , получают при нагревании исходных компонентов или действием азота на гидрид скандия ScH_3 при 800—900°, на карбид Sc_4C_3 при 1200° и на смесь окиси скандия с углем при 1300° в присутствии катализатора (Fe_2O_3 или Na_2CO_3):

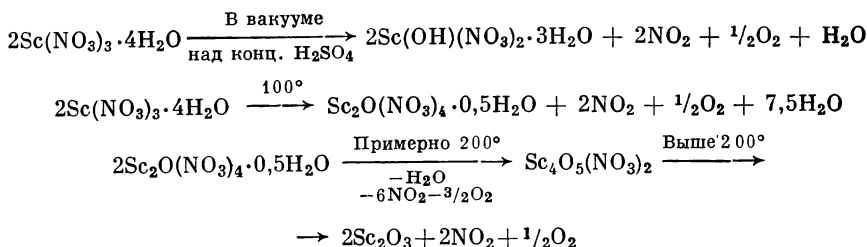


Соединение включения ScN представляет собой устойчивые и тугоплавкие (плавятся при 2900°) синие кубические кристаллы. Вещество разлагается водой с образованием $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и выделением аммиака.

Нитрат скандия, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяют, упаривая на водяной бане раствор окиси или гидроокиси скандия в азотной кислоте:



Бесцветные расплывающиеся на воздухе призмы $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворимы в воде. При нагревании превращается в основные нитраты и в конечном итоге разлагается до Sc_2O_3 :

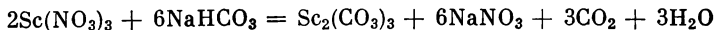


Соединение $\text{Sc}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ можно получить и нагреванием при 90° раствора нитрата скандия со стехиометрически необходимым количеством Sc_2O_3 .

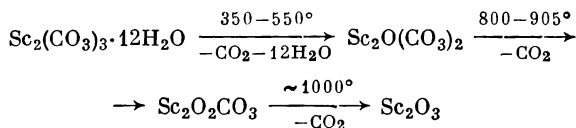
При взаимодействии нитрата скандия с нитратами щелочных металлов или аммония образуются комплексные нитраты, например $\text{K}[\text{Sc}(\text{NO}_3)_4]$.

Карбид скандия, Sc_4C_3 , образуется в виде гексагональных кристаллов восстановлением окиси скандия углем при нагревании.

Карбонат скандия, $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой на холоду растворов солей скандия раствором бикарбоната щелочного металла, насыщенным газообразным CO_2 :

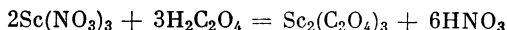


Карбонат скандия — белое твердое вещество, плохо растворимое в воде, растворимое в минеральных кислотах и теплых растворах карбонатов щелочных металлов. При нагревании карбонат скандия ступенчато разлагается до Sc_2O_3 :

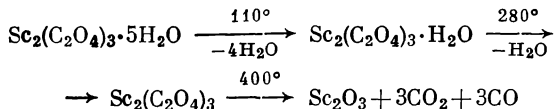


Смесь карбоната и основных карбонатов скандия получают обработкой растворов солей скандия карбонатами щелочных металлов при нагревании. При упаривании этих растворов выделяют комплексные карбонаты, например $\text{K}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Оксалат скандия, $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде кристаллического осадка при обработке слабо кислых растворов солей скандия щавелевой кислотой:



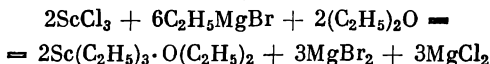
При нагревании оксалат скандия разлагается:



Известны также комплексные оксалаты общей формулы $\text{Me}^I[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot (5-6)\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ и т. д.

Алкильные производные

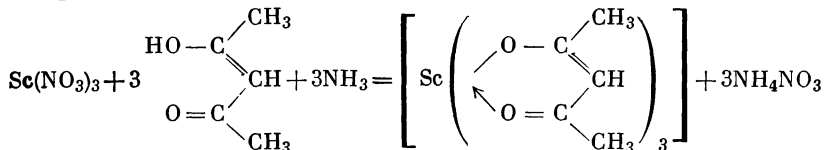
Продукт присоединения эфира к триэтилскандию $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ получают действием магнийбромэтила на суспензию безводного хлорида скандия в эфире в атмосфере азота:



Соединение $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ — желтая прозрачная жидкость (плотность $1,071 \text{ г/см}^3$) с неприятным запахом, дымящая на воздухе, смешивающаяся в любых соотношениях с бензолом, толуолом, ксилолом, этилацетатом и т. д. Разлагается при соприкосновении с водой или спиртом, образуя $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})$, и энергично реагирует с бромной водой, давая бромид диэтилскандия $\text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$.

Хелатные соединения

Ацетилацетонат скандия, $\text{Sc}(\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CO} - \text{CH}_3)_3$, получают обработкой растворов солей скандия спиртовым раствором ацетилацетона в присутствии аммиака:



Ацетилацетонат скандия представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы, плавящиеся при $187,5^\circ$, возгоняющиеся без разложения при $210-215^\circ$, растворимые в воде, спирте, эфире, хлороформе, бензоле и четыреххлористом углероде.

Оксихинолят скандия, $[\text{Sc}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_6 \cdot \text{OH}]$, получают обработкой растворов солей скандия 5%-ным раствором 8-оксихинолина при рН, равном 8,5.

Оксихинолят скандия — желтое твердое вещество, плавящееся при 197° , плохо растворимое в воде и очень хорошо раство-

римое в соляной кислоте, бензоле, толуоле, хлороформе, ацетоне, метаноле, этаноле и т. д.

Помимо перечисленных, известны и другие соединения скандия, например: гидрид ScH_3 , сульфит $\text{NH}_4[\text{Sc}(\text{SO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, гидроксотиосульфат $\text{Sc}(\text{OH})\text{S}_2\text{O}_3$, тиоцианат $\text{Sc}(\text{SCN})_3$, гексатиоцианатоскандиат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Sc}(\text{SCN})_6]$, ортоборат ScBO_3 , гексафторосиликат $\text{Sc}_2[\text{SiF}_6]_3$, германат, ортованадат ScVO_4 , формиат $\text{Sc}(\text{HCOO})_3$, формиаты $\text{Me}_3[\text{Sc}(\text{HCOO})_6]$, где $\text{MeI} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ и т. д., ацетаты $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, тартрат скандия — аммония $\text{NH}_4\text{OOC} - \text{CHON} - \text{CHON} - \text{COOSc}(\text{OH})_2$.

ИТТРИЙ Y

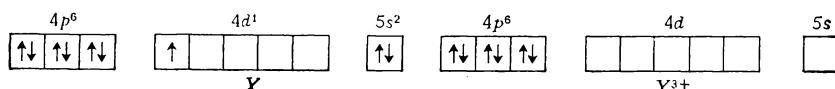
$Z = 39$; ат. вес = 88,92

Валентность III, заряд $3+$

Массовое число природного изотопа 89

Электронная структура атома иттрия: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^1 \cdot 5s^2$.

Электронная структура атома и иона иттрия для $4p$ -, $4d$ - и $5s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1835 г. Мозандер разделил иттриевые земли на собственно иттриевую землю (которая обладает более основным характером и дает бесцветные соли), тербиевые земли (менее основного характера, образующие розовые соли) и эрбиевые земли (дающие желтые окислы и бесцветные соли).

В 1887 г. Крукс получил спектр катодной флуоресценции иттриевой земли. В 1900 г. Мутман и Баур описали флуоресцентный спектр чистого иттрия. Среди исследователей, изучавших иттрий, упоминаются Лекок де Буабодран, Баур, Марк и др.

Металлический иттрий впервые был получен по способу Вёлера путем восстановления хлорида иттрия YCl_3 металлическим калием при нагревании.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе иттрий находится в малых количествах в полиметаллических минералах, содержащих соединения лантанидов, кальция, скандия, титана, циркония, гафния, тория, ниобия, тантала, урана, железа и т. д.

В земной коре содержится примерно $5,0 \cdot 10^{-3}$ вес. % иттрия.

Важнейшие минералы иттрия — ксенотим YPO_4 , самарскит $(\text{Y}, \text{Er})_4[(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7]_3$, гадолинит $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{10}$, таленит $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, тортвейтит $(\text{Y}, \text{Sc})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, иттриалит $(\text{Y}, \text{Th})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, фергусонит

(Y, Er, Ca...) (Ta, Nb)O₄, иттрокальцит YF₃·CaF₂, евксенит, поликраз, монацит, хлопинит, иттротитанит, иттротанталит, лессингит и т. д.

Описание некоторых из этих минералов можно найти в разделе, посвященном нахождению в природе редкоземельных металлов.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИТТРИЯ

Источником иттрия служат минералы ксенотим, самарскит, тортвейтит, фергусонит и др.

Извлечение иттрия из минералов весьма трудоемко, поскольку этот элемент находится в рудах в малых количествах.

Руды, содержащие соединения иттрия, концентрируют и перерабатывают различными химическими методами для получения окиси иттрия или его галогенидов YX₃, являющихся сырьем для получения металлического иттрия.

Об обработке минералов, содержащих соединения иттрия, см. раздел, посвященный редкоземельным металлам. Там же указаны способы разделения катионов металлов, содержащихся в этих рудах.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЯ

Металлический иттрий получают металлотермическим восстановлением окиси или галогенидов иттрия, а также электролизом расплавленного хлорида иттрия.

Металлотермическое восстановление окиси или галогенидов иттрия

При термическом восстановлении окиси Y₂O₃ или безводного хлорида иттрия YCl₃ металлическим магнием (взятым в 10%-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым для восстановления количеством) получают магнийиттриевый сплав, содержащий 4—6% иттрия. Восстановление проводится в графитовом тигле, футерованном молибденом. Тигель нагревается в электрической печи. Контроль температуры осуществляется термопарой.

Магний удаляется из магнийиттриевого сплава перегонкой в вакууме при 1300—1350°.

Восстановление фторида иттрия YF₃ металлическим кальцием (взятым в 10%-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым для восстановления количеством) ведут в танталовом тигле в атмосфере аргона примерно при 1550°. При этом получают металлический иттрий с примесью 0,1% кальция и 0,1%

тантала. При использовании смеси YF_3 с $CaCl_2$ восстановление проводят при 1300° .

Металлический иттрий можно получить (по способу Вёлера) металлотермическим восстановлением безводного хлорида иттрия YCl_3 (или YF_3) с металлическим натрием, калием, рубидием или цезием в вакууме (или в атмосфере сухого аргона) при $200—350^\circ$, используя аппаратуру из иенского стекла или стекла супремакс.

Электролиз хлорида иттрия

При электролизе расплава хлорида иттрия (или смеси YCl_3 — $NaCl$) получают сплав из 24% иттрия, 56% магния и 20% кадмия. Электролиз проводят при $700—800^\circ$ в графитовом тигле—аноде; катодом служит жидкий сплав магния с 25—30% кадмия. Электролитическая ячейка подобна ячейке для электролитического получения скандия (рис. 1).

Для удаления магния и кадмия сплав $Y—Mg—Cd$ нагревают в вакууме до $900—1200^\circ$.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

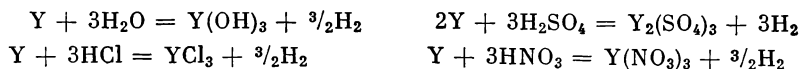
Физические и химические свойства иттрия похожи на свойства скандия, лантана и тяжелых редкоземельных металлов, которым он сопутствует в минералах.

Иттрий — металл серовато-белого цвета с плотно упакованной гексагональной кристаллической решеткой и плотностью $4,48 \text{ г/см}^3$ при 20° (легкий металл). Иттрий плавится при 1509° , кипит при 2927° (тугоплавок, нелетуч, огнеупорен, как и эрбий или диспрозий), обнаруживает хорошую ковкость, очень слабо парамагнитен.

Металлический иттрий химически устойчив в сухом и неустойчив во влажном воздухе, так как покрывается пленкой Y_2O_3 или $Y(OH)_3$.

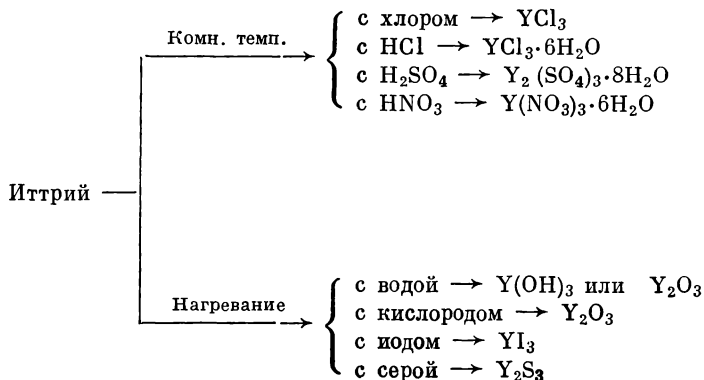
Металлический иттрий окисляется значительно медленнее, чем лантаниды группы церия.

Поскольку нормальный потенциал системы Y/Y^{3+} равен $-2,37 \text{ в}$ при 25° , иттрий является активным металлом, разлагающим воду при нагревании и легко растворяющимся при комнатной температуре в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



При нормальной температуре иттрий взаимодействует с хлором, образуя YCl_3 , а при нагревании — с кислородом, иодом и серой, образуя соответственно Y_2O_3 , YI_3 , Y_2S_3 .

Химическая активность иттрия характеризуется следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический иттрий используется в качестве компонента конструкционного материала для ядерных реакторов, поскольку он обладает малым сечением захвата нейтронов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

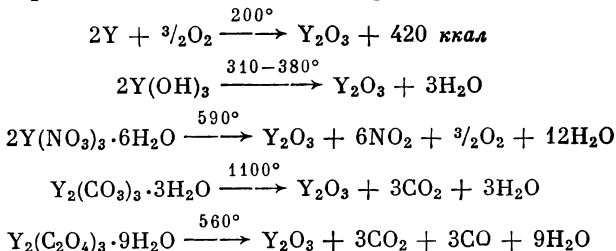
Известны многочисленные устойчивые простые и координационные соединения, в которых иттрий всегда электроположителен и трехвалентен.

В химических соединениях иттрий может присутствовать в виде катиона Y^{3+} или входить в состав комплексных анионов, например, $[\text{YF}_4]^-$, $[\text{YF}_5]^{2-}$, $[\text{YF}_6]^{3-}$, $[\text{Y}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Y}(\text{CO}_3)_2]^-$ и т. д.

Соли иттрия бесцветны, гидролизуются, склонны к образованию двойных и комплексных солей.

Неорганические соединения

Оксид иттрия, Y_2O_3 , образуется при нагревании исходных компонентов, а также прокаливанием на воздухе гидроокиси, нитрата, карбоната или оксалата иттрия:

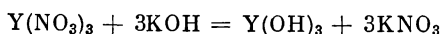


Оксид иттрия представляет собой белый порошок с плотностью 5,046 г/см³ или бесцветные кристаллы с плотностью 4,84 г/см³. Оксид иттрия диамагнитен, плавится при 2417°, кипит при 4297°, плохо растворяется в холодной воде и щелочах, растворяется в кислотах, поглощает газообразный аммиак.

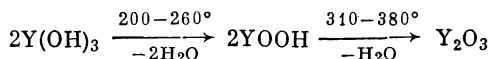
При 2000° Y₂O₃ восстанавливается водородом до металлического иттрия.

Раньше из смеси оксидов иттрия и циркония (15 и 85% соответственно) изготовляли стержни ламп Нернста, которые при сильном нагревании испускали интенсивный свет.

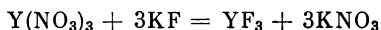
Гидроокись иттрия, Y(OH)₃, получают взаимодействием солей иттрия со щелочами при pH 6,83:



Гидроокись иттрия можно выделить в виде студнеобразного желтовато-белого осадка, аморфного порошка или желтовато-белых гексагональных кристаллов. Гидроокись иттрия имеет более основной характер, чем Al(OH)₃. Она поглощает двуокись углерода из воздуха, вытесняет аммиак из его солей, образует с перекисью водорода перекись иттрия, при нагревании разлагается:



Фторид иттрия, YF₃·1/2H₂O, получают обработкой солей иттрия фторидами щелочных металлов:



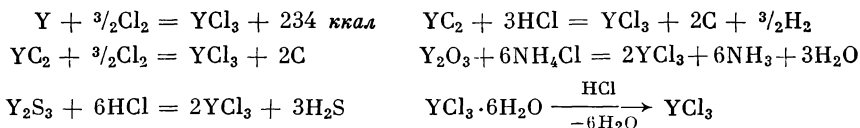
Фторид иттрия можно выделить в виде студнеобразного белого осадка или в виде бесцветных орторомбических (плотность 5,06 г/см³) или кубических (плотность 4,01 г/см³) кристаллов; он плавится при 1387°, кипит при 2227° и нагреванием с фторидом аммония превращается в безводные соли.

Оксифторид иттрия, YOF, получают в виде бесцветных тетрагональных кристаллов с плотностью 5,18 г/см³ взаимодействием окиси иттрия с YF₃·1/2H₂O в вакууме при 900° в течение нескольких часов или гидролизом безводного фторида иттрия в токе влажного воздуха при 800°.

Фторид иттрия образует следующие комплексные фториды с фторидами щелочных металлов и кальция: Na[YF₄], K₃[YF₆], Rb₃[YF₆], Cs₃[YF₆], Ca[YF₅].

Хлорид иттрия, YCl₃, получают действием хлора на сульфиды, карбиды или металлический иттрий, а также действием газообразного HCl на сульфиды или карбиды иттрия, нагреванием Y₂O₃ с NH₄Cl, дегидратацией YCl₃·6H₂O при нагревании

в токе сухого газообразного HCl:



Хлорид иттрия представляет собой белые ромбоэдрические кристаллы, растворимые в воде или спирте; плотность 2,67 г/см³, т. пл. 721°, т. кип. 1507°.

При испарении водных растворов хлорида иттрия в условиях нормальной температуры выпадают бесцветные гексагональные призмы YCl₃·6H₂O с плотностью 2,8 г/см³, растворимые в воде и спирте и плохо растворимые в эфире. При нагревании YCl₃·6H₂O на водяной бане теряются 5 молекул воды, а при 160° в присутствии газообразного HCl образуется безводный YCl₃.

Хлорид иттрия с хлоридами некоторых металлов образует двойные соли, например, 2YCl₃·3PtCl₂·4H₂O, YCl₃·2AuCl₃·16H₂O, YCl₃·3HgCl₂·9H₂O.

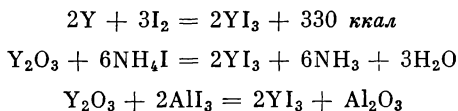
Оксихлорид иттрия, YOCl, образуется при нагревании безводного хлорида иттрия в атмосфере кислорода или хлорида иттрия YCl₃·6H₂O в токе воздуха или кислорода; YOCl плохо растворяется в воде и растворяется в концентрированных кислотах.

Бромид иттрия, YBr₃, получают нагреванием хлорида или сульфида иттрия Y₂S₃ в токе HBr или нагреванием гидрата бромида иттрия с NH₄Br в вакууме при 550—600°:



Бромид иттрия представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы; т. пл. 904°, т. кип. 1467°; растворимы в воде и спирте, труднорастворимы в эфире. Известен кристаллогидрат YBr₃·9H₂O.

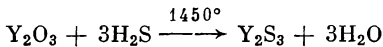
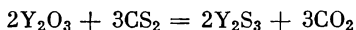
Иодид иттрия, YI₃, получают прямым взаимодействием исходных компонентов при нагревании в атмосфере инертного газа или нагреванием окиси Y₂O₃ с иодидом аммония или алюминия:



Иодид иттрия представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы с т. пл. 1000° и т. кип. 1307°; они растворяются в воде и спирте и плохо растворяются в эфире.

Сульфид иттрия, Y₂S₃, получают при нагревании исходных компонентов или восстановлением сульфата иттрия углем, а также сильным нагреванием окиси иттрия Y₂O₃ в парах CS₂ или в атмосфере H₂S и сплавлением окиси иттрия с серой и карбонатом

натрия:

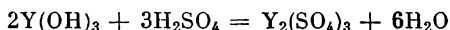


Сульфид иттрия представляет собой серовато-коричневые моноклинные кристаллы с плотностью $3,87 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при $1900\text{—}1950^\circ$, разлагающиеся водой и образующие двойные сульфиды с сульфидами щелочных металлов, например $Y_2S_3 \cdot Na_2S$.

Окисульфид иттрия, Y_2O_2S , получают при действии сероводорода на сульфат иттрия; он образуется в виде серовато-белых гексагональных кристаллов с плотностью $4,95 \text{ г/см}^3$, с т. пл. 2120° .

Полисульфиды иттрия: *дисульфид*, YS_2 (фиолетово-коричневый, плотность $4,25 \text{ г/см}^3$), *моносульфид*, YS (красный, плотность $4,51 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2040°), *гептасульфид*, Y_5S_7 (моноклинные кристаллы, плотность $4,10 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1630°).

Сульфат иттрия, $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, выделяют из концентрированных водных растворов сульфата иттрия, полученных обработкой гидроокиси иттрия разбавленной H_2SO_4 :



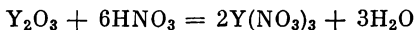
Соль $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ выделяется в виде бесцветных моноклинных кристаллов (плотность $2,558 \text{ г/см}^3$), растворимых в воде и разлагающихся при 700° .

Сульфат иттрия безводный, $Y_2(SO_4)_3$, представляет собой белый порошок (плотность $2,53 \text{ г/см}^3$), растворимый в воде и разлагающийся при нагревании.

Сульфат иттрия основной, $2Y_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10H_2O$, получают обработкой сульфата иттрия разбавленным раствором аммиака.

Сульфат иттрия с сульфатами щелочных металлов образует комплексные сульфаты общей формулы $Me^I_3[Y(SO_4)_3]$, $Me^I_3[Y_2(SO_4)_5]$, $Me^I_3[Y_2(SO_4)_7]$, где $Me^I = Na^+$, K^+ , NH_4^+ . Известна кислота $H_3[Y(SO_4)_3]$.

Нитрат иттрия, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, выделяется при комнатной температуре из концентрированных водных растворов окиси или гидроокиси иттрия в азотной кислоте:



Соль $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ образует бесцветные призмы, растворимые в воде, спирте, азотной кислоте и разлагающиеся при нагревании; при 100° соединение дегидратируется до $Y(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, при $150\text{—}300^\circ$ превращается в основной нитрат иттрия, а при 590° разлагается на окись иттрия, двуокись азота и кислород.

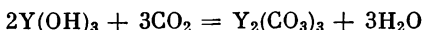
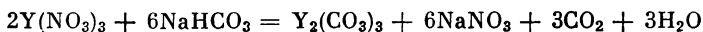
Основной нитрат иттрия, $Y_8O_{14}(NO_3)_4 \cdot 17H_2O$, выпадает при кипячении водного раствора нитрата иттрия.

При концентрировании (25°) раствора, полученного действием азотной кислоты на окись иттрия, выпадает основной нитрат

$Y_6O_5(NO_3)_8 \cdot 20H_2O$ в виде белых кристаллов с плотностью 2,431 г/см³.

Нитрат иттрия с хинолином образует аддукт $Y(NO_3)_3 \cdot 2C_9H_7N \cdot 10H_2O$.

Карбонат иттрия, $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$, получают обработкой растворов солей иттрия раствором бикарбоната щелочных металлов, насыщенным CO_2 , или пропусканием газообразного CO_2 через водную суспензию гидроокиси иттрия:



Карбонат иттрия представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде, спирте, эфире и т. д. и растворимый в карбонатах щелочных металлов или в кислотах.

Кипячением растворов солей иттрия с карбонатами щелочных металлов или аммония, гидролизом карбоната иттрия или действием щелочей на карбонат иттрия получают основные карбонаты переменного состава.

Карбонат иттрия с карбонатами аммония, натрия, таллия, гуанидиния образует следующие соединения: $NH_4[Y(CO_3)_2] \cdot H_2O$, $Na[Y(CO_3)_2] \cdot 2H_2O$, $Tl[Y(CO_3)_2] \cdot 3H_2O$ и т. д.

Ацетат иттрия, $Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$, выпадает при концентрировании растворов карбоната или окиси иттрия в уксусной кислоте.

Ацетат иттрия представляет собой бесцветные триклинные кристаллы, растворимые в воде и плохо растворимые в спирте и эфире.

Известны *основной ацетат иттрия*, $Y(OH)(CH_3COO)_2$, и ацетат иттрия и гуанидиния, образующийся при смешивании концентрированных растворов ацетата иттрия и ацетата гуанидиния.

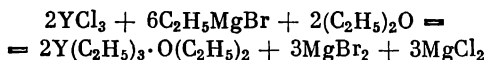
Карбид иттрия, YS_2 , получают нагреванием в электрической печи окиси иттрия с сахарным углем; он представляет собой серые гексагональные кристаллы с плотностью 4,13 г/см³, довольно твердые и хрупкие. Карбид иттрия взаимодействует с водородом, кислородом, хлором, бромом, серой, селеном, сероводородом, аммиаком, а также с хлористым водородом, бромистым водородом и иодистым водородом.

Борид иттрия, YB_6 , получают электролизом расплава смеси $Y_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ с $MgO + MgF_2$ (1 : 15) при 990°; применяются вольфрамовые, молибденовые, ниобиевые, платиновые катоды и электрический ток силой 20 а и напряжением 8,5 в.

Борид иттрия — окрашенное в темно-синий цвет вещество (плотность 3,72 г/см³), реагирующее с расплавами щелочей, карбонатов, нитратов, гидросульфатов щелочных металлов, с концентрированной H_2SO_4 при нагревании и с концентрированной HNO_3 на холоду.

Алкильные производные

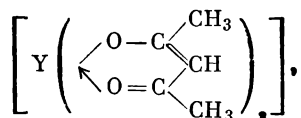
Аддукт эфира и триэтилиттрия $Y(C_2H_5)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ получают действием магнийбромэтила на суспензию безводного хлорида иттрия в эфире в атмосфере азота:



Соединение $Y(C_2H_5)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ представляет собой бесцветную жидкость (плотность $1,132 \text{ г/см}^3$) с сильным сладковатым запахом; окисляется на воздухе без воспламенения, смешивается в любых пропорциях с бензолом, толуолом, ксилолом и т. д., разлагается водой или спиртом с образованием $Y(OH)(C_2H_5)_2$.

Хелатные соединения

Ацетилацетонат иттрия,



получают обработкой водного раствора соли иттрия спиртовым раствором ацетилацетона при значении pH 6,2, установленном с помощью аммиака.

Ацетилацетонат иттрия, $Y(C_5H_7O_2)_3$, — белое твердое вещество (плотность $1,403 \text{ г/см}^3$), плавящееся при 133° , растворимое в воде, эфире, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде и сероуглероде. Образует аддукты состава $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot NH_3$ (белые кристаллы, т. пл. 129°), $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot C_5H_5N$ (белые иглы, т. пл. 121°), $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot C_6H_5NH_2$ (белые иглы, т. пл. 109°), $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot CH_3$ — CN (белое вещество, т. пл. 138°).

Гликолят иттрия, $[Y(HO-CH_2-COO)_3]$, представляет собой белое твердое вещество, образующееся при действии гликолевой кислоты на окись или гидроокись иттрия.

Помимо перечисленных, известны и другие соединения иттрия, например: гидрид YN_3 , хлорит $Y(ClO_2)_3$, бромат $Y(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, иодат $Y(IO_3)_3 \cdot 3H_2O$, периодаты $YIO_5 \cdot 8H_2O$, $Y_4I_2O_{13} \cdot 11H_2O$, селениты $Y_2(SeO_3)_3 \cdot 12H_2O$, $Y_2H_2(SeO_3)_4 \cdot 4H_2O$, селенаты $Y_2(SeO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $Y_2(SeO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Y_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SeO_4 \cdot 6H_2O$; фосфаты $YPO_4 \cdot 2H_2O$, $Y_4(P_2O_7)_3$, $Y(PO_3)_3$, ортоарсенаты $YAsO_4 \cdot 2H_2O$, силикаты, иттротриосиликаты, хромит $YCrO_3$, феррит $YFeO_3$, титанат $Y_2Ti_2O_7$, ортованадат YVO_4 , ортониобат $YNbO_4$, ортотанталат $YTaO_4$, молибдат $Y_2(MoO_4)_3 \cdot 4H_2O$, ортоборат YBO_3 , комплексы $Y_2[Pt(CN)_4]_3 \cdot 24H_2O$, $Tl_5Y[Cu(NO_2)_6]_2$, $K_5Y[Co(NO_2)_6]_2$, $K_5Y[Ni(NO_2)_6]_2$, $NaY[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$, $KY[Fe(CN)_6] \cdot 8H_2O$, $Y[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, $Y[Co(CN)_6]$, лактат $Y(CH_3-CHOH-COO)_3$, оксалаты $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$, $K_3[Y(C_2O_4)_3] \cdot 9H_2O$, тартрат $Y_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 5H_2O$.

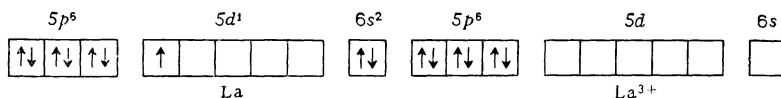
ЛАНТАН La

 $Z = 57$; ат. вес = 138,92Валентность III, заряд $3+$

Массовое число основного стабильного изотопа 139

Электронная структура атома лантана: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2 5p^6 5d^1 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома и иона лантана (для $5p$ -, $5d$ - и $6s$ -орбиталей):



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1839 г. Мозандер выделил из цериевых земель желтую окись церия и лантановую землю, разделенную им в 1841 г. на белую окись лантана и красную землю, названную *didim* (двойник). Лантан был выделен из «двойника» дробной кристаллизацией двойных сульфатов или нитратов лантана с магнием или аммонием.

Название «лантан» происходит от греческого слова *Lantanos*, что означает «скрытый». Действительно, он с трудом был обнаружен, так как образует бесцветные соли и обладает общими для всех редкоземельных металлов реакциями.

Металлический лантан впервые был получен по методу Вёлера восстановлением хлорида лантана $LaCl_3$ металлическим калием при нагревании. В 1875 г. Гиллебранд, Нертон и Мутман получили металлический лантан электролизом расплавленного $LaCl_3$.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Лантан встречается в природе в виде соединений (фосфата, фторокарбоната, силиката и т. д.) в некоторых полиметаллических минералах, которые кроме редкоземельных металлов, содержат также кальций, иттрий, скандий, цирконий, гафний, торий, уран, барий, железо и т. д.

Содержание лантана в земной коре составляет $6,5 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Важнейшими минералами лантана являются: монацит ($La, Ce, Th, Ca \dots PO_4$), паризит $Ca(La, Ce, \dots)_2(CO_3)_3F_2$, кордлит $Ba(La, Ce \dots)_2(CO_3)_3F_2$, бастнезит $(La, Ce)CO_3F$, синхизит $Ca(La, Ce)(CO_3)_2F_2$, ланханит $(La, Ce, Pr \dots)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$, флюоперит $(La, Ce)F_3$, ортит, лессингит, ринколит, роуландит и т. д. Некоторые из этих минералов описаны в разделе, посвященном распространению в природе редкоземельных металлов.

Процесс выделения лантана из соответствующих руд рассматривается при описании переработки руд редкоземельных металлов. Там же указаны способы отделения лантана от сопутствующих ему в природе элементов. (Методы отделения лантана от актиния см. стр. 61.)

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЛАНТАНА

Металлический лантан получают металлотермическим восстановлением окиси или галогенидов лантана, термической диссоциацией иодида лантана и электролизом расплавленных галогенидов лантана.

Металлотермическое восстановление окиси или галогенидов лантана

При магниитермическом восстановлении окиси или хлорида лантана (берется 10%-ный избыток магния по сравнению со стехиометрически необходимым для восстановления количеством) получают сплав магний — лантан:



Восстановление осуществляется в графитовом тигле, футерованном молибденом, в электрической печи.

Из магниилантанового сплава магний удаляют перегонкой в глубоком вакууме при 1300—1350°.

Металлотермическим восстановлением хлорида или бромида лантана с металлическим кальцием (взятым в 10%-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым для восстановления количеством) в танталовом тигле в атмосфере аргона или гелия получают сплав кальций — лантан. Кальций из сплава удаляют перегонкой в вакууме (нагревая сплав в тигле из окиси магния, кальция или тантала).

Металлический лантан получают также металлотермическим восстановлением хлорида лантана LaCl_3 металлическим натрием, калием, рубидием или цезием в вакууме (или в атмосфере аргона) в аппаратуре из специального стекла при 250—350°.

Термическая диссоциация иодида лантана

Чистый металлический лантан получают термической диссоциацией иодида лантана LaI_3 по способу Боера и Фаста. Термическая диссоциация осуществляется в стеклянном сосуде (в котором предварительно был создан вакуум), при соприкосновении паров LaI_3 с вольфрамовой нитью, нагретой до 1300°.

Иодид лантана LaI_3 , образующийся в результате прямого взаимодействия исходных компонентов при 700° , превращается в пар примерно при 800° и термически диссоциирует приблизительно при 1200° .

Электролиз расплава галогенидов лантана

Электролиз расплава хлорида (или фторида) лантана при 900° проводят в графитовом тигле, являющемся анодом; катодом служит молибденовый или вольфрамовый стержень, покрытый флюоритом для защиты от хлора или фтора. На катоде выделяется металлический лантан 99,6—99,8%-ной чистоты, который собирают в флюоритовый тигель, помещенный внутри графитового тигля.

Последний обогревается снаружи, его температуру измеряют при помощи термопары. Электролитическая ячейка для получения лантана подобна ячейке для получения металлического скандия. В качестве электролита можно использовать смесь LaCl_3 — NaCl (или KCl) — CaF_2 . В зависимости от катода, представляющего собой расплавленный цинк или кадмий, получают сплавы Zn — La или Cd — La , из которых цинк и кадмий удаляют перегонкой в вакууме.

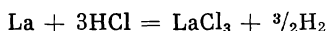
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лантан — блестящий серебристо-белый металл с плотно упакованной кристаллической структурой типа плотнейшей гексагональной упаковки (модификация α -La, устойчивая между -195° и 152°) или с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой (модификация β -La, устойчивая выше 352°). В интервале между 152 и 352° могут существовать обе аллотропные модификации.

Лантан — тяжелый металл (плотность $6,18 \text{ г/см}^3$ при 20°), очень ковкий, тягучий (в чистом состоянии), тверже олова, плавится при 920° , кипит при 3469° , обладает очень слабыми парамагнитными свойствами.

С некоторыми металлами, например с Ag, Cu, Tl, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Sn и др., металлический лантан при нагревании образует сплавы. С железом лантан образует пиррофорный сплав.

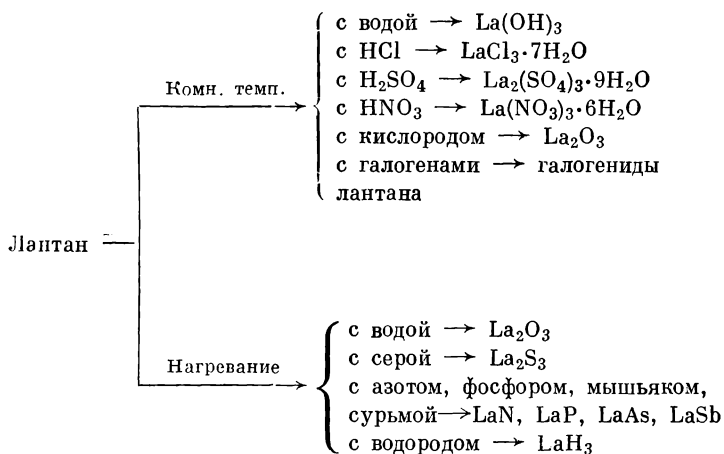
Нормальный потенциал системы La/La^{3+} равен $-2,52 \text{ в}$ (при 25°). Лантан является активным металлом, он разлагает воду при комнатной температуре (быстрее при нагревании), растворяется в разбавленных кислотах с образованием солей и выделением водорода:



Металлический лантан хранят в бензоле, поскольку в сухом воздухе он покрывается слоем La_2O_3 , а во влажном воздухе превращается в $\text{La}(\text{OH})_3$.

При комнатной температуре лантан взаимодействует с кислотами и галогенами, образуя La_2O_3 и LaX_3 (где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). При нагревании металлического лантана с водородом, серой, азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой и т. д. получают соответственно LaH_3 , La_2S_3 , LaN , LaP , LaAs , LaSb .

Приведенная ниже схема иллюстрирует химическую активность лантана.



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический лантан используют при получении самария, европия, иттербия и пирофорных сплавов.

Соли лантана применяют в стекольной промышленности при изготовлении стекол для защитных очков (для работы с ультрафиолетовым излучением), поскольку такие стекла поглощают ультрафиолетовые лучи.

Окись, гидроокись и галогениды лантана служат катализаторами.

Лантан входит в состав люминофоров в качестве активатора флуоресцентных материалов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

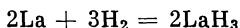
Известны многочисленные устойчивые простые, двойные или координационные соединения, в которых лантан электроположителен и трехвалентен. В химических соединениях лантан присутствует в виде катиона La^{3+} или входит в состав комплексных

анионов $[\text{LaF}_4]^-$, $[\text{LaF}_6]^{3-}$, $[\text{LaCl}_6]^{3-}$, $[\text{LaBr}_4]^-$, $[\text{LaI}_4]^-$, $[\text{LaI}_6]^{3-}$, $[\text{La}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{La}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{La}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, $[\text{La}(\text{CO}_3)_2]^-$ и т. д.

Соли лантана бесцветны, гидролизуются, образуя гидроксосоли, и проявляют склонность к образованию двойных и комплексных солей. Основные соли лантана можно получить обработкой растворов солей лантана малым количеством либо гидроокиси, либо карбоната щелочного металла, либо NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и т. д. Окись и гидроокись лантана имеют более основной характер, чем соответствующие соединения скандия и иттрия.

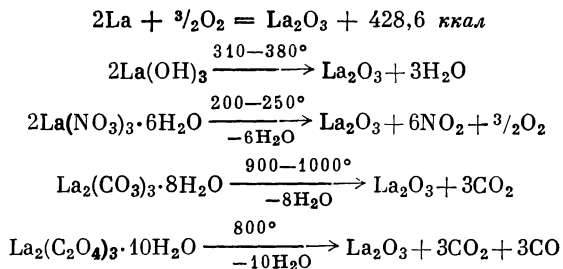
Неорганические соединения

Гидрид лантана, LaH_3 , с примесью LaH_2 получают действием чистого водорода на металлический лантан, нагретый до $210\text{--}290^\circ$:



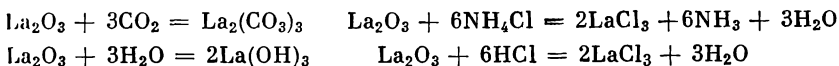
Гидрид лантана (имеющий характер соединения включения) образует хрупкие темно-синие кубические кристаллы с плотностью $5,14 \text{ г/см}^3$, которые разлагаются при нагревании на составные элементы, превращаются в La_2O_3 и LaN при нагревании на воздухе, а под действием воды (или в атмосфере влажного воздуха) разлагаются с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и выделением водорода. По свойствам гидрид лантана напоминает гидриды щелочно-земельных элементов.

Окись лантана, La_2O_3 , образуется при нагревании исходных компонентов, при прокаливании на воздухе гидроокиси, нитрата, карбоната, оксалата лантана или при сплавлении металлического лантана с бурой:



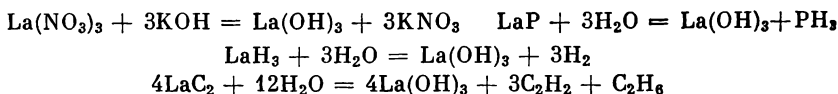
Окись лантана диамагнитна, может быть получена в виде белого аморфного порошка или в виде бесцветных кристаллов (кубическая модификация устойчива до 400° , гексагональная — до 2317°) с плотностью $6,57 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2317° , т. кип. 4197° . Вещество обладает основным характером (приближается к окиси кальция), поглощает двуокись углерода из воздуха, образуя карбонат; взаимодействует с водой, выделяя тепло; вытесняет аммиак из солей аммония и в отличие от окислов редкоземельных элементов легко

растворяется в разбавленных кислотах:



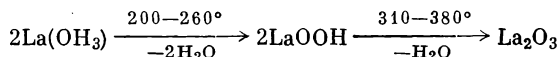
Оксид лантана хранят в условиях, исключающих доступ влаги и CO_2 .

Гидроокись лантана, $\text{La}(\text{OH})_3$, можно получить несколькими способами:



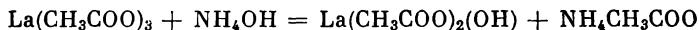
Гидроокись лантана — самое сильное основание в ряду гидроокисей редкоземельных металлов. Растворяется в разбавленных минеральных кислотах или в водных растворах тартрата натрия и калия, при обработке иодом дает подобно крахмалу синее окрашивание.

При нагревании гидроокись лантана дегидратируется, превращаясь в конечном итоге в La_2O_3 :

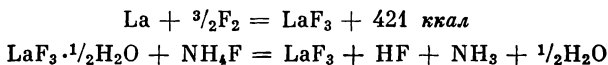


Если к соли лантана в растворе добавляют KOH и H_2O_2 , образуется соединение $\text{La}(\text{OH})_2 \cdot \text{OOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Основной ацетат лантана получают обработкой при нагревании раствора ацетата лантана малым количеством аммиака:



Фторид лантана, LaF_3 , получают действием фтора на металлический лантан или на карбид лантана при нагревании, а также обезвоживанием кристаллогидрата $\text{LaF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ с NH_4F :



В слоистой гексагональной решетке кристаллов LaF_3 (рис. 2) каждый ион La^{3+} окружен пятью равноотстоящими (2,36 Å) ионами F^- , образующими тригональную бипирамиду, и другими шестью равноотстоящими (2,70 Å) ионами F^- , образующими тригональную призму.

Соединение $\text{LaF}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ получают обработкой концентрированных растворов хлорида лантана фтористоводородной кислотой или фторидом калия, а также кипячением оксалата лантана с раствором фторида щелочного металла. Этот гидрат фторида выделяется в виде студнеобразного белого осадка или бесцветных гексагональных кристаллов с плотностью 5,93 г/см³, т. пл. 1427°, т. кип. 2327°; они плохо растворяются в разбавленных кислотах, растворяются в концентрированных растворах фторидов щелочных

металлов с образованием октаэдрических кристаллов гексафторидов (ацидосоли) $\text{Me}_3[\text{LaF}_6]$.

Известны многочисленные примеры фторосолей: $\text{Na}[\text{LaF}_4]$, $\text{K}[\text{LaF}_4]$, $\text{Rb}[\text{LaF}_4]$, $\text{Na}_3[\text{LaF}_6]$, $\text{K}_3[\text{LaF}_6]$, $\text{Rb}_3[\text{LaF}_6]$, $\text{Cs}_3[\text{LaF}_6]$ и т. д.

Оксифторид лантана, LaOF , в виде бесцветных кубических кристаллов (с решеткой типа фторида кальция) получают гидролизом безводного фторида лантана в токе влажного воздуха при

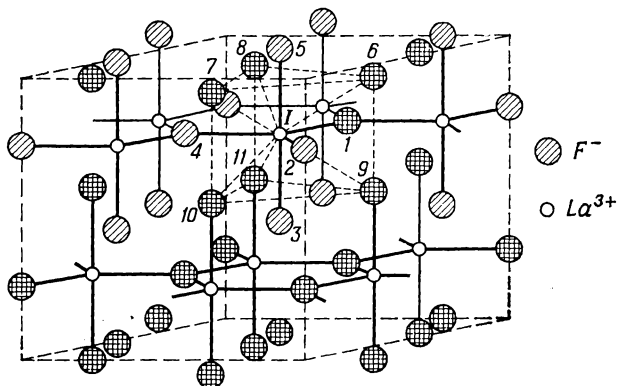
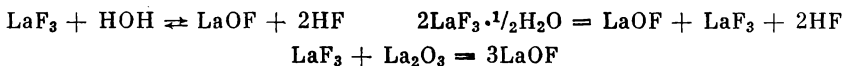
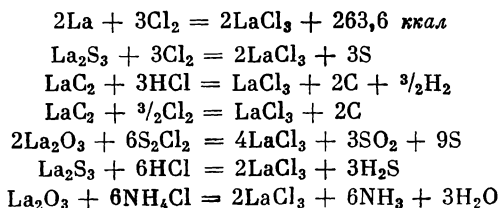


Рис. 2. Структура LaF_3 .

800° , термическим разложением кристаллогидрата $\text{LaF}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ или действием окиси лантана на безводный фторид лантана в высоком вакууме при 900° :



Безводный хлорид лантана, LaCl_3 , получают действием газообразного хлора на металлический лантан, сульфид или карбид лантана; действием сухого хлористого водорода на сульфид или карбид лантана; действием паров монохлорида серы на окись лантана; действием хлористого аммония на окись лантана и дегидратацией кристаллогидрата $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в токе сухого газообразного HCl :



Хлорид лантана образует бесцветные гексагональные гигроскопичные кристаллы с плотностью $3,84 \text{ г/см}^3$, т. пл. 852° , т. кип. 1747° , растворимые в воде, спирте, пиридине и плохо растворимые в эфире и бензоле.

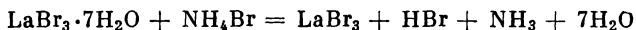
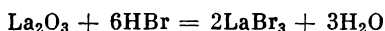
При охлаждении сиропообразного раствора, полученного растворением La_2O_3 в HCl , выделяются бесцветные, растворимые в спирте триклинные кристаллы $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Хлорид лантана с хлоридами многих металлов образует двойные соли, например, $\text{LaCl}_3 \cdot \text{PtCl}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{BiCl}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и комплексные хлориды $\text{Cs}_3[\text{LaCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Термическим разложением $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на воздухе получают красные тетрагональные кристаллы оксихлорида лантана LaOCl , устойчивые на воздухе (до 900°), плохо растворимые в воде или разбавленных кислотах и легко растворимые в концентрированных кислотах.



Бромид лантана, LaBr_3 , можно получить нагреванием хлорида или сульфида лантана в токе газообразного HBr ; нагреванием окиси лантана в смеси паров S_2Cl_2 и HBr ; нагреванием в вакууме кристаллогидрата $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с NH_4Br :

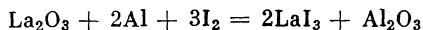
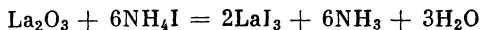
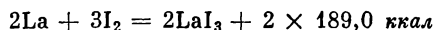


Бромид лантана образует бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $5,06 \text{ г/см}^3$, т. пл. 783° , т. кип. 1577° , растворимые в воде, спирте, ацетоне, плохо растворимые в эфире. LaBr_3 образует комплексные бромиды с бромидными щелочных металлов, например $\text{Me}^I[\text{LaBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При концентрировании на холоду (над H_2SO_4) раствора окиси лантана La_2O_3 в HBr выпадают бесцветные кристаллы $\text{LaBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Нагреванием окиси лантана при $500\text{--}600^\circ$ в парах брома выделяют тетрагональные кристаллы оксидобромида лантана LaOBr .

Иодид лантана, LaI_3 , получают при нагревании исходных компонентов в инертной атмосфере; нагреванием окиси лантана с NH_4I при 350° или с AlI_3 при 450° ; нагреванием окиси лантана с алюминием и иодом в кварцевой трубке, а также действием иодистоводородной кислоты на расплавленный безводный хлорид лантана:

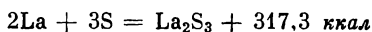


Иодид лантана образует желтые орторомбические кристаллы с плотностью $5,26 \text{ г/см}^3$, т. пл. 761° , т. кип. 1402° , растворимые в воде, спирте, ацетоне, пиридине и образующие с иодидами щелочных металлов комплексные иодиды общей формулы $\text{Me}^I[\text{LaI}_4]$, $\text{Me}_3^I[\text{LaI}_6]$.

Антипирин с иодидом лантана образует соединение $[\text{La}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6]\text{I}_3$ в виде желтых, растворимых в воде кристаллов.

Оксиидид лантана, LaOI , получают сплавлением в вакууме иодида лантана с окисью лантана.

Сульфид лантана, La_2S_3 , получают при нагревании исходных компонентов, восстановлением $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ углем (при нагревании), действием сероуглерода на окись лантана или нагреванием La_2S_3 с серой и карбонатом натрия:



Сульфид лантана образует коричневые кубические кристаллы с плотностью $5,01 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $2100\text{--}2150^\circ$.

Сульфид лантана, LaS , имеет вид золотистых кубических кристаллов с плотностью $5,76 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1970° .

Дисульфид лантана, LaS_2 , образует коричневые кубические кристаллы с плотностью $4,775 \text{ г/см}^3$.

Окисульфид лантана, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, представляет собой желтовато-белые гексагональные кристаллы с плотностью $5,77 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1940° . Для получения окисульфида лантана сульфат лантана нагревают при 750° в токе кислорода (для превращения в $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$), а затем $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ восстанавливают водородом при 750° до $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$.

Сульфаты лантана. *Безводный сульфат лантана*, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, получают нагреванием окиси, гидроокиси, карбоната или нитрата лантана с конц. H_2SO_4 , а также дегидратацией кристаллогидратов сульфата лантана.

Сульфат лантана представляет собой гигроскопичный белый порошок с плотностью $3,60 \text{ г/см}^3$, разлагающийся на воздухе при 1150° .

Известны кристаллогидраты $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 6, 8, 9$ и 16 .

Кристаллогидрат $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ выделяют упариванием при $30\text{--}40^\circ$ насыщенного водного раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Это бесцветные, слабо парамагнитные гексагональные кристаллы (плотность $2,82 \text{ г/см}^3$), устойчивые при комнатной температуре.

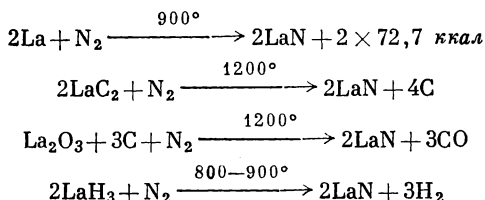
Кристаллогидрат $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде бесцветных моноклинных кристаллов (устойчивых при комнатной температуре) при добавлении абсолютного спирта к раствору, получен-

ному смешением стехиометрически необходимого количества серной кислоты с нейтральным раствором нитрата лантана.

Кристаллогидраты $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ неустойчивы при комнатной температуре.

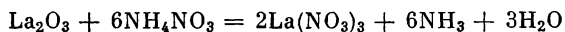
Сульфат лантана образует комплексные сульфаты с многочисленными сульфатами, например $\text{Me}^{\text{I}}[\text{La}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{La}(\text{SO}_4)_3]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Tl^+ и т. д. Известна кислота $\text{H}_3[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3]$.

Нитрид лантана, LaN , получают нагреванием металлического лантана в атмосфере азота или в токе сухого NH_3 , нагреванием окиси лантана с углем в атмосфере азота, действием азота на карбиды или гидриды лантана при нагревании:



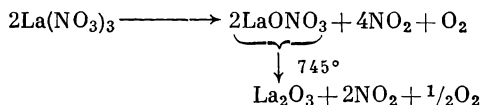
Соединение внедрения LaN представляет собой белый аморфный порошок, который при соприкосновении с водой разлагается с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и выделением NH_3 .

Нитраты лантана. *Безводный нитрат лантана*, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, получают сплавлением окиси лантана с нитратом аммония:



Его нельзя получить дегидратацией кристаллогидратов нитрата лантана, поскольку образуются основные соли.

Безводный нитрат лантана выделяется в виде белого порошка, растворимого в воде, спирте, этилендиамина и т. д.; при нагревании разлагается:



При концентрировании раствора окиси или гидроокиси лантана в азотной кислоте выпадают бесцветные триклинные кристаллы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — очень гигроскопичные, плавящиеся при $66,5^\circ$, разлагающиеся при температуре выше 126° , превращающиеся при хранении в эксикаторе над конц. H_2SO_4 в $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

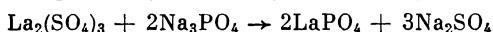
Нитрат лантана образует двойные или комплексные нитраты с нитратами других металлов, например $2\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} и т. д.; $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{La}(\text{NO}_3)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+$, Rb^+ , Tl^+ и т. д.; $n = 1$ или 4 .

Известны оксинитраты лантана: LaONO_3 , $\text{La}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{LaONO}_3$ и т. д.

Фосфид лантана, LaP , получают нагреванием при $400-500^\circ$ металлического лантана с избытком фосфора в вакууме.

Фосфид лантана образует очень неустойчивые черные кубические кристаллы, которые под действием влаги воздуха разлагаются с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и выделением PH_3 .

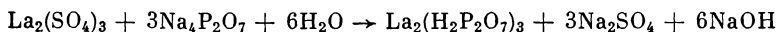
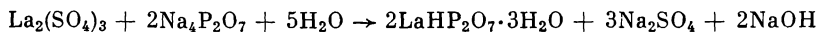
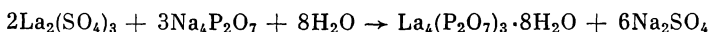
Фосфаты лантана. *Ортофосфат лантана*, $\text{LaPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, получают прокаливанием окиси лантана с $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ или смешиванием растворов сульфата лантана и фосфата натрия:



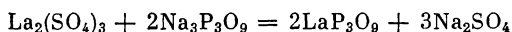
Соединение $\text{LaPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белые гексагональные кристаллы с плотностью $4,28 \text{ г/см}^3$ или белые моноклинные кристаллы с плотностью $5,08 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде.

Известен *кислый ортофосфат лантана*, $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$, полученный смешением растворов сульфата лантана с кислым фосфатом натрия.

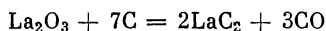
Дифосфаты лантана, $\text{La}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaHP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$, можно получить при взаимодействии растворов сульфата лантана с различными количествами дифосфата натрия.



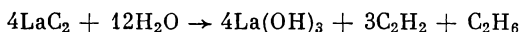
Триметафосфат лантана, LaP_3O_9 , получают обработкой сульфата лантана триметафосфатом натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$:



Карбид лантана, LaC_2 , получают нагреванием смеси окиси лантана с сахарным углем (или порошком графита) при 2000° в электрической печи в атмосфере водорода:

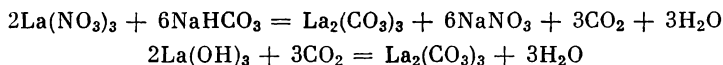


Карбид лантана образуется в виде желтых тетрагональных кристаллов (плотность $5,02 \text{ г/см}^3$), которые легко разлагаются водой:



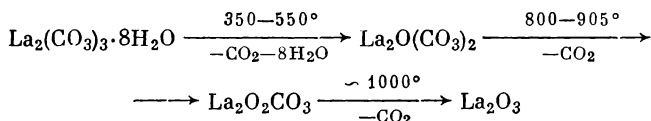
При нагревании карбид лантана взаимодействует с азотом, хлором, бромом, серой, сероводородом, соляной, иодистоводородной кислотами и аммиаком.

Карбонат лантана, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде белых ромбических кристаллов, при обработке растворов соли лантана раствором соды или поташа, насыщенными газообразным CO_2 , или при пропускании двуокиси углерода в водную суспензию $\text{La}(\text{OH})_3$:

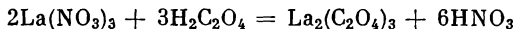


При кипячении растворов солей лантана с карбонатами щелочных металлов образуются основные карбонаты лантана переменного состава, а в присутствии избытка карбоната щелочного металла образуются комплексные карбонаты: $\text{Na}[\text{La}(\text{CO}_3)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{La}(\text{CO}_3)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4[\text{La}(\text{CO}_3)_2]$.

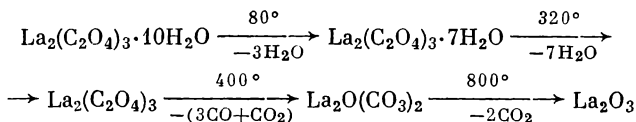
Карбонат лантана растворяется в разбавленных кислотах с образованием соответствующих солей лантана и разлагается при нагревании:



Оксалат лантана, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, получают из растворимых солей обработкой растворов нитрата (подкисленных 0,5 н. HCl) избытком щавелевой кислоты:



Оксалат лантана представляет собой белое вещество, плохо растворимое в воде, которое при нагревании разлагается:



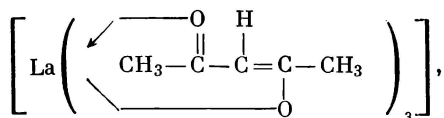
При дегидратации оксалата лантана в интервале температур $80-320^\circ$ можно получить его кристаллогидраты $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Силицид лантана, LaSi_2 , выделяется на катоде при электролизе расплава (1100°), состоящего из 30 г SiO_2 , 50 г CaCO_3 , 78 г CaF_2 , 20 г CaCl_2 и 10 г La_2O_3 , в графитовом тигле (анод) с алюминиевым катодом.

Силицид лантана образует гексагональные кристаллы серо-стального цвета с плотностью $5,05 \text{ г/см}^3$, реагирующие с разбавленными кислотами — HNO_3 , H_2SO_4 , HCl .

Хелатные соединения

Ацетилацетонат лантана,



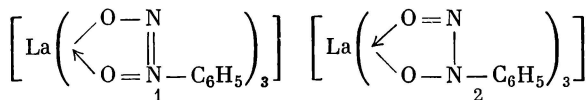
получают обработкой растворов солей лантана спиртовым раствором ацетилацетона в присутствии небольшого количества аммиака (рН = 7,8).

Ацетилацетонат лантана растворим в воде, спирте, эфире, хлороформе, бензоле, четыреххлористом углероде. Он образует аддукты с одной молекулой аммиака $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{NH}_3$, пиридина $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и анилина $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Бензоилацетонат лантана, $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой растворов солей лантана спиртовым раствором бензоилацетона с последующим добавлением спиртового раствора, насыщенного аммиаком. Соль выделяется в виде желтых игольчатых призм.

Купферонат лантана, $[\text{La}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{O}\}_3]$, получают в виде желтых кристаллов с т. пл. 184° обработкой хлорида лантана (рН = 3—4) устанавливают с помощью HCl 0,2 М раствором купферона (нитрозофенилгидроксиламин).

Купферонат лантана существует в двух таутомерных формах:



Кроме приведенных, известны и другие соединения лантана, например: перхлорат $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, бромат $\text{La}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, иодат $\text{La}(\text{IO}_3)_3$, периодаты $\text{La}(\text{IO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaIO}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфит $\text{La}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тиосульфат $\text{La}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, селенид La_2Se_3 , арсенид LaAs , антимонид LaSb , борид LaB_6 , бораты LaBO_3 , $\text{La}_2\text{B}_4\text{O}_9$, германат La_2GeO_5 , кобальтат LaCoO_3 , хромит LaCrO_3 , манганит LaMnO_3 , феррит LaFeO_3 , метаванадат LaV_3O_9 , хромат $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, двойные хроматы $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, молибдаты $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, La_3MoO_6 , $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{La}[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, вольфраматы $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Na}_5\text{La}(\text{WO}_4)_4$, перренаты $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 3$), гексафтороплатинат $\text{La}_2[\text{PtF}_6]_3$, гексацианоферрат(III) $\text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, гексацианоферрат(II) $\text{Me}^+ \cdot \text{La}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+$, K^+), гексацианокобальтат(III) $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, цианамид $\text{La}_2(\text{CN}_2)_3$, ацетат $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, цитрат $\text{LaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

АКТИНИЙ Ac

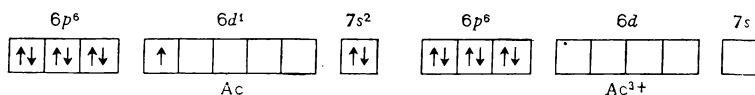
Z = 89; ат. вес = 227,035

Валентность III, заряд 3+

Массовые числа природных изотопов 227 и 228

Электронная структура атома актиния: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^2 6p^6 6d^1 \cdot 7s^2$.

Электронная структура атома и иона актиния для $6p$ -, $6d$ - и $7s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1899 г. Дебьерн в остатках после переработки смоляной обманки наряду с полонием и радием, открытыми в 1898 г. Пьером и Марией Кюри, нашел новый радиоактивный элемент, названный им *actinium*.

Независимо от него Гизель в 1902 г., исследуя фракцию, содержащую редкоземельные элементы (выделенные из смоляной обманки), нашел радиоактивный продукт, названный им *emanium*. В 1904 г. Дебьерн и Гизель, сравнивая методы получения и свойства вновь открытых ими радиоактивных элементов, пришли к выводу, что это один и тот же элемент.

После установления закона радиоактивного распада, открытого Содди и Фаянсом, актиний окончательно нашел свое место в периодической системе элементов как аналог лантана.

Существование взаимосвязи между ураном и актинием (предположенное в 1908 г. Болтвудом, который установил, что в минералах урана отношение Ac/U примерно постоянно) было окончательно установлено после открытия урана (Антонов, 1911 г.), протоактиния (Ган, Мейтнер и одновременно Содди, Крэнстон и Флекк, 1918 г.) и актино-урана ^{235}U (Демпстер, 1935 г.).

Чистый актиний был впервые получен Хагеманном в 1947 г. искусственным превращением радия под действием нейтронов.

Мезоторий 2 был открыт в 1908 г. Ганом расщеплением мезотория 1, который является вторым природным изотопом актиния.

ИЗОТОПЫ

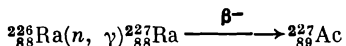
Все изотопы с атомным номером 89 и массовыми числами 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227 (Ac), 228 ($MsTh_2$), 229 и 230 выделены и радиоактивны.

Важнейший изотоп ^{227}Ac , названный актинием, и изотоп ^{228}Ac (или $MsTh_2$) являются естественными продуктами радиоактивного распада и принадлежат радиоактивным рядам актиния и тория (см. т. I, стр. 135) и характеризуются массовыми числами $(4n + 3)$ и $4n$.

Среди продуктов деления в ряду ^{238}U нельзя выделить ни одного элемента с атомным номером 89. Ряд нептуния $(4n + 1)$, элементы

которого существуют в природе только в ничтожных количествах, содержит изотоп ^{225}Ac .

В 1945 г. Петерсон, подвергая радий (1 мг) действию нейтронов в ядерном реакторе, получил искусственным путем изотоп ^{227}Ac :



Искусственные изотопы актиния образуются в основном при бомбардировке тория нейтронами, α -частицами, протонами или ускоренными дейтронами.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Природный изотоп ^{227}Ac присутствует во всех минералах урана в очень малых количествах. Так, в 1 т смоляной руды содержатся 400 мг радия и 0,15 мг актиния.

Природный изотоп $^{228}\text{MsTh}_2$ находится в минералах тория. В земной коре актиний содержится в количестве $2,3 \cdot 10^{-15}$ вес. %.

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПА ^{227}Ac

Изотоп ^{227}Ac выделяют из минералов урана и из выдержанных длительное время отработанных препаратов протактиния.

Выделение актиния из минералов урана довольно затруднительно, поскольку его концентрация в этих минералах мала, а по химическим свойствам он близок к редкоземельным элементам.

Химической переработкой минералов урана добываются отделения актиния и лантанидов от остальных сопутствующих элементов, а затем отделяют актиний от лантанидов.

Остатки от химической переработки смоляной обманки после выделения урана содержат соединения свинца, висмута, меди, железа, кальция, бария, тория, церия, актиния, лантана, празеодима, неодима, самария и др. Из содержащих актиний хлоридов (остатков от переработки смоляной обманки) различными реакциями осаждения выделяют свинец, висмут, медь, железо, кальций барий, торий и, наконец, церий.

Отделение актиния и лантанидов от остальных сопутствующих элементов осуществляют путем соосаждения с гидроокисью или фторидом лантана (в отсутствие тория, циркония, радия) или с иодатом циркония и сульфатом бария или свинца (когда актинию сопутствуют малые количества лантанидов).

Актиний и лантан отделяют от празеодима, неодима и самария дробной кристаллизацией двойных нитратов этих элементов с нитратом аммония. Обогащение актинийсодержащего лантана возможно дробным осаждением оксалатов в сильно азотнокислой среде.

Отделение актиния от лантана осуществляют дробной кристаллизацией двойных нитратов этих элементов с магнием или марганцем; хроматографией на бумаге (ватман № 1) при 60° в сложном растворителе (100 мл бутанола, 30 мл ацетилацетона, 5 мл уксусной кислоты и 65 мл воды); электрохроматографией на бумаге (ватман № 1), используя в качестве электролита 1%-ный раствор лимонной кислоты; разделением на катионитах.

Из отработанных препаратов протактиния можно выделить актиний в чистом состоянии как с помощью органических растворителей, так и с помощью ионообменных смол, поскольку в этом случае актиний не загрязнен редкоземельными элементами.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АКТИНИЯ

Металлический актиний получают восстановлением в вакууме фторида актиния парами лития при 1100—1275° или хлорида актиния парами калия при 350°.

При электролизе спиртового раствора лантана и мезотория 2 в присутствии 15—25% ацетона используют серебряный катод при плотности тока 1—2 ма/см^2 . В течение нескольких минут на катоде осаждается лантан и мезоторий 2.

Искусственным путем актиний можно получить в ядерном реакторе при облучении радия нейтронами.

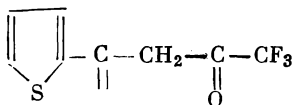
ОЧИСТКА

Важнейшим изотопам актиния сопутствуют примеси других изотопов, например $^{227}\text{RaAc}$, ^{223}AcX , ^{223}AcK , ^{211}AcB в случае изотопа ^{227}Ac и $^{228}\text{MsTh}_1$, $^{228}\text{RaTh}$, ^{224}ThX , ^{226}Ra в случае изотопа $^{228}\text{MsTh}_2$.

Очистка изотопов актиния ^{227}Ac , $^{228}\text{MsTh}_2$ осуществляется удалением названных примесей путем осаждения, которое проводят в присутствии веществ, играющих роль соосадителей; применяют также экстракцию 0,25 M бензольным раствором теноилтрифторацетона* при контролируемом рН и, наконец, ионный обмен.

Изотоп $^{227}\text{RaAc}$ отделяют осаждением тиосульфатом натрия в слабокислом растворе или экстрагируют 0,25 M бензольным раствором теноилтрифторацетона при рН 1.

* Тиофенкарбонилтрифторацетон, часто обозначаемый ТТА,



Экстракция актиния ТТА основывается на образовании в среде неполярных органических растворителей (например, бензола) кристаллического комплекса. Степень экстракции зависит от кислотности растворов и от присутствия в водной среде неорганических ионов, также образующих кристаллические комплексы с ТТА.

Изотоп ^{223}AcX выделяют соосаждением с хроматом бария в ацетатной буферной смеси или он остается в водной фазе вместе с ^{223}AcK , когда ^{227}Ac экстрагируется 0,25 М бензолным раствором теноилтрифторацетона при pH 5,5—6.

Изотоп $^{228}\text{MsTh}_2$ отделяют от $^{228}\text{MsTh}_1$ элюированием на колонке со смолой дауэкс 50 раствором цитрата аммония при pH 4,3 (или лактатом аммония при pH 5—7), а также соосаждением с соединениями циркония, бария и т. д.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Актиний — серебристо-белый металл, имеющий кубическую гранецентрированную решетку, т. пл. 1050° , т. кип. 3300° . В темноте заметно голубоватое излучение, обусловленное его радиоактивностью.

Для наиболее интенсивного излучения актиния характерны следующие длины волн: 2625,44; 2952,55; 3487,59; 3565,59; 3863,11; 4088,43; 4168,40; 4179,98; 4183,12; 4507,20; 4716,58.

Актиний проявляет сходство с лантаном, кальцием и металлами цериевой группы; он радиоактивен и в результате радиоактивного распада, в конечном итоге переходит в стабильный изотоп ^{207}Pb .

α -Активность чистого актиния очень слаба, но быстро растет вследствие образования радиоактиния, актиния X и их производных. β -Активность, сильно пониженная у чистого актиния, также растет по мере образования актиния X, причем спустя 2 часа между ними устанавливается равновесие.

С химической точки зрения актиний является активным металлом: он очень легко окисляется на воздухе и разлагает воду с образованием гидроокиси актиния и выделением водорода. Нормальный потенциал системы Ac/Ac^{3+} равен $-2,6$ в.

Актиний, так же как радий и плутоний, относится к радиоактивным элементам.

Идентификация и дозировка актиния осуществляются радиоактивными методами.

ПРИМЕНЕНИЕ

В лаборатории актиний служит источником получения радиоактиния, актиния X и других продуктов радиоактивных превращений.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известен ряд соединений, в которых актиний электроположителен и трехвалентен.

Соединения актиния окрашены в белый цвет, за исключением сульфида (черного цвета). В отличие от соответствующих соединений лантана соли актиния трудно гидролизуются, так как обладают большей основностью.

Многие соединения актиния изоморфны соответствующим соединениям лантана.

К трудно растворимым в воде соединениям актиния относятся гидроокись, фторид, фторосиликат, ортофосфат, карбонат, оксалат и двойной сульфат калия и актиния.

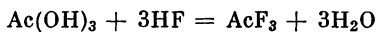
Актиний количественно соосаждается с гидроокисью лантана при pH 8,4—8,8 или с фторидом лантана в сильно кислой среде (5 н. раствор HNO_3), или карбонатом лантана и иодатом циркония (в 0,2 н. растворе HNO_3).

Неорганические соединения

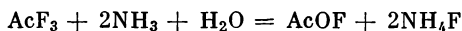
Окись актиния, As_2O_3 , получают прокаливанием в кислороде при 1100° оксалата актиния. Она представляет собой бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $9,19 \text{ г/см}^3$, основной характер которых выражен более резко, чем у La_2O_3 .

Гидроокись актиния, $\text{As}(\text{OH})_3$, получают в виде студнеобразного белого осадка при обработке растворов солянокислых или азотнокислых солей актиния аммиаком или щелочами.

Фторид актиния, AsF_3 , получают, обрабатывая плавиковой кислотой гидроокись актиния (700°) или растворы солей актиния.

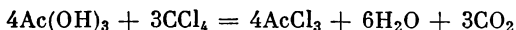


Фторид актиния образует бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $7,88 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1327° и т. кип. 2277° . При нагревании до 800° на воздухе или до 900 — 1000° в атмосфере аммиака AsF_3 превращается в *оксифторид* AsOF :



Оксифторид актиния образуется в виде белых кубических кристаллов с плотностью $8,28 \text{ г/см}^3$.

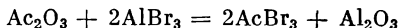
Хлорид актиния, AsCl_3 , получают нагреванием при высокой температуре гидроокиси или безводного оксалата актиния с CCl_4 :



Хлорид актиния образуется в виде бесцветных гексагональных кристаллов с плотностью $4,81 \text{ г/см}^3$, т. пл. 927° и т. кип. 1757° . При нагревании до 1000° в токе аммиака превращается в оксихлорид AsOCl .

Оксихлорид актиния представляет собой белые тетрагональные кристаллы с плотностью $7,23 \text{ г/см}^3$.

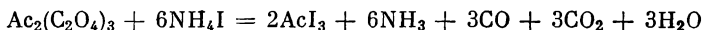
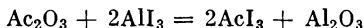
Бромид актиния, AsBr_3 , получают при нагревании окиси или оксалата актиния с бромидом алюминия при 750° :



Бромид актиния представляет собой бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $5,85 \text{ г/см}^3$, т. пл. 827° и т. кип. 1597° .

Оксибромид актиния, AsOBr , выделен в виде белых тетрагональных кристаллов с плотностью $7,89 \text{ г/см}^3$.

Иодид актиния, AsI_3 , можно получить нагреванием окиси актиния с иодидом алюминия при 700° или действием иодида аммония на оксалат актиния при 500° :



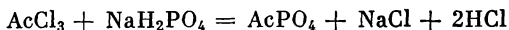
Иодид актиния — белое вещество, кипящее при 1407° и гидролизующееся в парах аммиака при 700° с образованием оксиоида AsOI .

Сульфид актиния, As_2O_3 , получают нагреванием окиси или оксалата актиния при 1400° в графитовом тигле в атмосфере смеси H_2S и CS_2 .

Сульфид актиния образует черные кубические кристаллы с плотностью $6,75 \text{ г/см}^3$.

Двойной сульфат калия и актиния выделяется в виде белого кристаллического осадка при действии насыщенного раствора K_2SO_4 на $0,003 \text{ н.}$ раствор актиния в $0,1 \text{ н.}$ растворе H_2SO_4 .

Ортофосфат актиния, $\text{AsPO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, образуется при высушивании (70°) осадка, полученного обработкой растворов солей актиния в $0,1 \text{ н.}$ HCl 1 н. раствором дигидрофосфата натрия:



Ортофосфат актиния представляет собой белые гексагональные кристаллы с плотностью $5,48 \text{ г/см}^3$; при нагревании до 700° превращается в безводную соль AsPO_4 .

Оксалат актиния получают в виде белого осадка обработкой $0,003 \text{ н.}$ раствора актиния в $0,1 \text{ н.}$ HCl 1 н. раствором оксалата аммония.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА ТИТАНА)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе IV группы периодической системы находятся титан (Ti), цирконий (Zr) и гафний (Hf) *.

В табл. 16 приведена электронная структура элементов титана, циркония и гафния.

Таблица 16

	K		L			M				N				O			P		
Эле- мент	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d		
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											$3d^2.4s^2$
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2	—	2							$4d^2.5s^2$
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2				$5d^2.6s^2$

Атомы этих элементов имеют на последнем электронном уровне по 2 электрона и по 2.6.2 электрона на предпоследнем электронном уровне. *d*-Орбитали предпоследнего уровня титана, циркония и гафния заполнены неполностью и содержат по 2 электрона. Вступая в химические реакции, атомы титана, циркония и гафния отдают 2, 3 или 4 электрона, образуя соединения, в которых они двух-, трех- или четырехвалентны.

Самым устойчивым соединениям элементов подгруппы титана соответствует степень окисления, равная четырем, поскольку электроположительные четырехвалентные ионы этих элементов имеют на последнем электронном уровне устойчивую конфигурацию из 8 электронов.

В табл. 17 приведены наиболее важные константы элементов подгруппы титана.

В твердом состоянии титан, цирконий и гафний представляют собой блестящие, серебристо-белые металлы. Титан обладает плот-

* К этой подгруппе относится и курчатовий (Ku), $Z = 104$ (см. примечание на стр. 7).— *Прим. перев.*

Таблица 17

Элемент	Титан Ti	Цирконий Zr	Гафний Hf
Цвет	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
Кристаллическая структура	Плотнейшая гексагональная ниже 882°, кубическая гранцентрированная выше 882°	α -Zr — плотнейшая гексагональная; β -Zr — кубическая объемноцентрированная	Плотнейшая гексагональная и кубическая объемноцентрированная
Атомный номер	22	40	72
Атомный вес	47,90	91,22	178,49
Атомный радиус, А (по Полингу)	1,47	1,60	1,62
Ионный радиус Me^{4+} , А (по Гольдшмиду, Полингу и Аренсу)	0,64; 0,68; 0,68	0,87; 0,80; 0,79	0,84; —; 0,78
Атомный объем (при 20°), $см^3/г-атом$	10,7	14,6	13,43
Плотность (при 20°), $г/см^3$	4,49	6,25	13,31
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	160	107—200	78
Твердость по шкале Мооса	4	4,5	—
Температура плавления, °С	1677	1855	2222

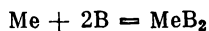
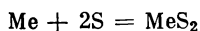
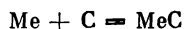
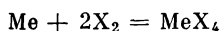
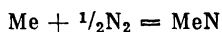
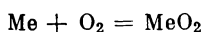
Температура кипения, °С	3277	4474	5389
Удельная теплоемкость при 20°, $\text{кал/г} \cdot \text{град}$	0,113	0,068	0,0341
Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ при 0°, $\text{ом} \cdot \text{см}$	43,5	41,0	30,0
Электропроводность ($\text{Hg} = 1$)	2,1	2,3	3,1
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ при 18°, эл.-магн. ед.	1,25	-0,45	
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, кал/г-атом	112	125	
Потенциал ионизации, эв	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$ $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + e^-$ $\text{Me}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{5+} + e^-$	6,84 13,13 22,98 34,83 82,6	7,0 14,90 21,00 31,00 —
Потенциал ионизации, кал/г-атом	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$ $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + e^-$	156,9 313,0 636,0 992,4	— 341 — —
Нормальный потенциал (при 25°), в	$\text{Ti/Ti}^{3+} - 1,63$	$\text{Zr/Zr}^{4+} - 1,56$	$\text{Hf/Hf}^{4+} - 1,70$
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем, в	$\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{3+} - 0,37$ $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} - 0,20$		
Валентность	II, III, IV	(II), (III), IV	(II), (III), IV
Массовые числа природных изотопов	48, 46, 47, 49, 50	91, 92, 94, 91, 96	180, 178, 177, 179, 176, 174
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	0,65	0,025	4,0-10-4

ностью $4,49 \text{ г/см}^3$ при 20° и относится к легким, а цирконий и гафний — к тяжелым металлам. Все они тугоплавки (температура плавления от 1677 до 2222° , температура кипения от 3277 до 5280°). В чистом состоянии обладают хорошими механическими свойствами. При загрязнении кислородом, азотом, углеродом, бором, водородом и т. д. теряют пластичность и становятся твердыми и хрупкими.

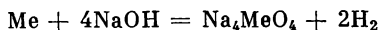
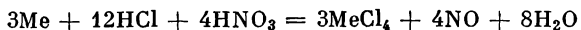
Значения атомных радиусов и объемов циркония и гафния, а также ионных радиусов Zr^{4+} и Hf^{4+} очень близки.

Для металлов подгруппы титана известно большое число природных изотопов. Эти металлы образуют сплавы с железом, хромом, марганцем, ванадием, алюминием, медью, углеродом, серой, азотом, фосфором, бором и т. д. В порошкообразном состоянии они способны поглощать большие количества водорода.

С химической точки зрения металлы подгруппы титана не активны, устойчивы на воздухе или в воде при нормальных условиях. При повышенных температурах становятся очень активными по отношению к кислороду, галогенам, сере, азоту, углероду, бору и т. д.



Титан, цирконий и гафний растворяются в царской водке или в смеси плавиковой и азотной кислот. Титан и цирконий реагируют с расплавленным NaOH , а гафний взаимодействует с расплавленным KHF_2 :



При обработке титана, циркония и гафния концентрированной плавиковой кислотой образуется TiF_3 , ZrF_4 и HfF_4 .

В природе элементы подгруппы титана встречаются в виде соединений (титан — в виде двуокиси, титанатов, ниобатов и т. д., а цирконий и гафний сопутствуют друг другу в виде двуокисей и силикатов) в различных минералах, достаточно распространенных в земной коре.

Обогащение титан-, цирконий- и гафнийсодержащих руд осуществляется гравитационными, электромагнитными, электростатическими и флотационными методами.

Металлы подгруппы титана получают металлотермическим восстановлением тетрахлоридов или гексафторосоединений в вакууме или в атмосфере инертного газа (аргон, гелий), а также термической диссоциацией тетраоксидов или электролизом расплавленных

в смеси с KCl солей $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Me}^{\text{IV}}\text{F}_6]$. Для очистки металлов применяют метод Ван-Аркеля — де Бура, заключающийся в термической диссоциации тетраиодида, полученного действием паров иода на сырой металл. Превращение порошкообразного или губчатого титана и гафния в плотный металл осуществляется прессованием, а также спеканием или плавлением в вакууме (в атмосфере инертного газа) в индукционной или электродуговой печи.

Металлы подгруппы титана и их сплавы имеют огромное значение для современной техники, как это будет показано при рассмотрении этих элементов.

Двух- и трехвалентные соединения титана, циркония и гафния с увеличением атомного номера становятся все менее устойчивыми. Они являются восстановителями и окрашены в черный, черно-коричневый, фиолетовый и зеленый цвет.

Четырехвалентные соединения этих элементов, как правило, устойчивы, бесцветны или окрашены в желтый цвет. Некоторые соединения имеют фиолетовую или красную окраску.

В табл. 18—20 приведены наиболее важные константы двуокисей и тетрагалогенидов этих элементов.

При сжигании металлов подгруппы титана в кислороде или прокаливании соединений общей формулы H_4MeO_4 , соответственно $\text{Me}(\text{OH})_4$, образуются устойчивые, тугоплавкие, плохо растворимые в воде и разбавленных кислотах и щелочах двуокиси MeO_2 . Последние взаимодействуют с конц. H_2SO_4 при нагревании и с расплавленными щелочами.

Сплавлением двуокисей титана, циркония и гафния со щелочами получают соли общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_3$ или $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_4$, которые в большинстве трудно растворимы в воде, а растворимые, переходя в раствор, полностью гидролизуются.

Двуокись титана обладает слабо кислыми свойствами, а ZrO_2 и HfO_2 — слабо основными.

Соединения H_4TiO_4 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Hf}(\text{OH})_4$ (или в виде гидратированных двуокисей $\text{MeO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) образуются при обработке растворов соответствующих тетрагалогенидов щелочами и представляют собой гелевидные белые осадки, плохо растворимые в воде, обнаруживающие очень слабо выраженные кислые свойства, вследствие чего они почти не реагируют со щелочами. Основной характер соединений усиливается от титана к гафнию, одновременно появляется способность растворяться в сильных кислотах.

Тетрагалогениды металлов подгруппы титана, за исключением TiF_4 , ZrF_4 , растворяясь в воде, гидролизуются, образуют аддукты с аммиаком, пиридином, анилином или другими аминами, а также с PCl_3 , POCl_3 , PCl_5 и др. Они образуют также комплексные соли с галогенидами щелочных металлов. Координационные числа у галогеносоелей для титана 5, 6, 7, циркония — 5, 6, 7, 8, гафния — 6 и 7.

Таблица 18

Соединение	TiO ₂			ZrO ₂		HfO ₂	
	Белый порошок или бесцветные кристаллы			Белый порошок или бесцветные кристаллы		Белый порошок или бесцветные кристаллы	
Вид	тетрагональные (рутил)	ромбические (брукит)	тетрагональные (анатаз)	моноклинные	тетрагональные	моноклинные	тетрагональные
Молекулярный вес	79,899			123,219		210,489	
Плотность (при 20°), г/см ³	4,2—4,3	4,1—4,2	3,6—3,95	5,8	6,1	9,98	10,47
Температура плавления, °С	1855			2677		2790	
Температура кипения, °С	Разлагается выше 2927°			4300		—	
Теплота образования, ккал/моль	225,5			261,5		266,4	

Таблица 19

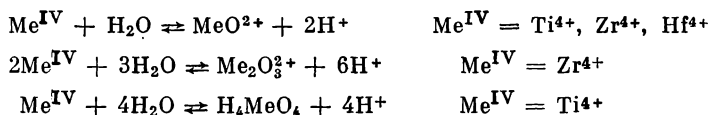
Соединение	TiF ₄	ZrF ₄	HfF ₄	TiCl ₄	ZrCl ₄	HfCl ₄
Вид	Расплавляющийся белый порошок	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Бесцветная (чуть желтоватая) жидкость	Блестящие белые кристаллы	Белый порошок
Молекулярный вес	123,886	167,206	254,476	189,712	233,032	320,302
Плотность (при 20°), г/см ³	2,79	4,43	7,13	1,76	2,80	—
Температура плавления, °C	284	912	927	-21,4	437 (под давлением)	522 (под давлением)
Температура кипения, °C	327	—	—	136,5	Сублимируется при 331	Сублимируется при 317
Теплота образования, ккал/моль	393,6	456,8	435	194,9	234,5	237
Образует ацидосоли типа	Me ₂ [TiF ₆] Me ₁ [TiF ₆] Me ₃ [TiF ₇]	Me ¹ [ZrF ₅]·H ₂ O Me ₂ [ZrF ₆]·nH ₂ O Me ₃ [ZrF ₇] Me ₃ ²⁺ [ZrF ₈]·(6 или 12)H ₂ O	Me ₂ [HfF ₆] Me ₃ [HfF ₇]	Me ₂ [TiCl ₆]·2H ₂ O	Me ₂ [ZrCl ₆]	Me ₂ [HfCl ₆]
Аддукты	TiF ₄ ·4NH ₃ TiF ₄ ·2NH ₃ TiF ₄ ·C ₅ H ₅ N	—	—	TiCl ₄ ·nNH ₃ (n = 8, 6, 4) TiCl ₄ ·2C ₅ H ₅ N TiCl ₄ ·2C ₆ H ₅ NH ₂ TiCl ₄ ·PCl ₃ TiCl ₄ ·PCl ₅ TiCl ₄ ·2POCl ₃ TiCl ₄ ·SCl ₄	ZrCl ₄ ·nNH ₃ (n = 8, 4, 2) ZrCl ₄ ·4C ₅ H ₅ N ZrCl ₄ ·4CH ₃ NH ₂ ZrCl ₄ ·4C ₂ H ₅ NH ₂ ZrCl ₄ ·4C ₃ H ₇ NH ₂ ZrCl ₄ ·4C ₆ H ₅ NH ₂ 3ZrCl ₄ ·2POCl ₃	2HfCl ₄ ·PCl ₅ 3HfCl ₄ ·2POCl ₃

Таблица 20

Соединение	TiBr ₄	ZrBr ₄	HfBr ₄	TiI ₄	ZrI ₄	HfI ₄
Внешний вид	Желтые октаэдрические кристаллы	Белый порошок или бесцветные гидроскопические кристаллы	Бесцветные кристаллы	Красные кубические кристаллы	Желтые октаэдрические кристаллы	Желтые кристаллы
Молекулярный вес	367,536	410,856	498,126	555,518	598,838	686,108
Плотность (при 20°), г/см ³	3,25	—	—	—	—	—
Температура плавления, °С	38,3	450 (под давлением)	420 (под давлением)	155	499 (под давлением)	477 (под давлением)
Температура кипения, °С	230	Сублимируется при 357	Сублимируется при 322	377	Сублимируется при 431	Сублимируется при 427
Теплота образования, ккал/моль	170	181,6	225	131	160	175

Действием теплой воды на тетрафториды TiF_4 , ZrF_4 , HfF_4 получают кислоты $\text{H}_2[\text{TiOF}_4]$, $\text{H}_2[\text{ZrOF}_4]$, $\text{H}_2[\text{HfOF}_4]$, из которых при упаривании образуются кристаллогидраты $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При гидролизе растворимых солей титана, циркония и гафния образуются соли титанила TiO^{2+} , цирконила ZrO^{2+} , дицирконила $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ и гафнила HfO^{2+} , а при более глубоком гидролизе солей титана можно получить H_4TiO_4 или H_2TiO_3 :



Действием перекиси водорода на растворы солей элементов подгруппы титана в присутствии щелочей получают пероксосоединения, являющиеся энергичными окислителями, устойчивость которых растет в ряду титан, цирконий, гафний.

Бесцветные ионы Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} образуют окрашенные хелатные соединения с ацетилацетоном, ализарином, 8-оксихинолином, купферином и т. д.

Металлы подгруппы титана и их соединения проявляют сходства в физических и химических свойствах как с элементами побочных подгрупп III и V групп, так и с элементами главной подгруппы IV группы периодической системы.

Элементы подгруппы титана имеют средние значения атомных радиусов, атомных объемов и плотностей среди металлов побочных подгрупп III, IV и V групп.

Металлы побочных подгрупп III и IV групп имеют серебристо-белый цвет в отличие от светло-серого цвета металлов побочной подгруппы V группы.

По химической активности титан, цирконий и гафний отличаются от металлов подгруппы скандия и приближаются к металлам подгруппы ванадия.

В то время как металлы побочной подгруппы III группы всегда трехвалентны и большинство их соединений бесцветны или окрашены в белый цвет, металлы побочных подгрупп IV и V групп проявляют переменную валентность и многие их соединения окрашены.

В отличие от элементов главной подгруппы IV группы, которые проявляют как металлические (олово, свинец), так и неметаллические (углерод, кремний, германий) свойства, элементы побочной подгруппы IV группы обладают только металлическими свойствами.

Двуокиси металлов подгруппы титана похожи на окислы металлов побочных подгрупп III и V групп, поскольку они устойчивы, тугоплавки и плохо растворимы в воде.

Продукты гидролиза соединений элементов подгруппы титана отличаются от продуктов гидролиза соединений элементов побочной подгруппы III группы, имеющих амфотерный или основной характер.

Элементы подгруппы титана подобны остальным переходным металлам по своим физическим и химическим свойствам, обусловленным электронным строением (d -орбитали не заполнены) и по склонности к образованию электроположительных ионов и координационных соединений.

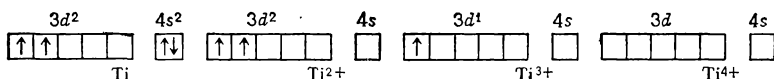
ТИТАН Ti

$Z = 22$; ат. вес = 47,90

Валентность II, III, IV, заряд $2+$, $3+$, $4+$
Массовые числа природных изотопов 48, 46, 47,
49 и 50

Электронная структура атома титана $K \cdot L \cdot M \cdot 3s^2 3p^6 3d^2 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома и ионов титана Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} для $3d$ - и $4s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1789 г. Грегор открыл входящее в состав силикатных пород неизвестное вещество, названное им меначином по названию долины Меначан, в которой была найдена порода. В 1795 г. Клапрот пришел к выводу, что упомянутое вещество является окислом металла, и назвал его «титановой землей» *. Затем почти столетие соединения титана имели очень ограниченное применение. Однако с быстрым развитием химии, металлургии и электротехники некоторые соединения титана, например двуокись титана (титановые белила) TiO_2 , стали широко применяться.

Титановые белила как пигмент обладают исключительно ценными свойствами, благодаря которым они постепенно заменили свинцовые и цинковые белила, малостойкие к атмосферным воздействиям и оказывающие вредное физиологическое действие (свинцовые).

В 1825 г. Берцелиусу впервые удалось получить металлический титан восстановлением $K_2[TiF_6]$ металлическим натрием. В 1887 г. Нильсон и Петтерсон получили металлический титан

* Некоторые ошибки Клапрота исправил Ловиц, выделивший титан из ильменита.— *Прим. ред.*

95%-ной чистоты восстановлением тетрахлорида титана металлическим натрием в герметичном стальном сосуде.

В 1910 г. Гюнтер выделил металлический титан 99%-ной чистоты восстановлением тетрахлорида титана металлическим натрием при 700° в стальной бомбе. Полученный металл обнаруживал большую хрупкость и низкую механическую прочность, обусловленные примесями соединений с кислородом и азотом воздуха.

В 1925 г. Ван-Аркель и де Бур получили металлический титан в результате термического разложения тетраиодида титана.

В 1938 г. Кроль разработал технологический процесс восстановления тетрахлорида титана металлическим магнием или кальцием, в вакууме или в атмосфере инертного газа, и предложил необходимую аппаратуру.

Особо чистый металлический титан, обладающий превосходными механическими свойствами, можно получить только при использовании высоковакуумной техники.

С помощью вакуумной металлургии получают тугоплавкие металлы высокой чистоты, поскольку при плавлении или переплавке в вакууме осуществляется дегазация металлов. Вакуумная металлургия возникла из потребности ядерной техники иметь в промышленных количествах сверхчистые металлы (U, Be, Hf, Th, Zr и др.) для строительства ядерных реакторов.

В наши дни мировое производство металлического титана достигло десятков тысяч тонн в год.

Металлический титан высокой степени чистоты прочен, стоек и играет важную роль как конструкционный материал в современной технике. Из термостойких и механически прочных сплавов на основе карбида титана изготавливают различные детали реактивных двигателей и ракет; корпуса сверхзвуковых самолетов делают из сплавов или даже чистого титана, вместо алюминия, поскольку последний при больших скоростях нагревается и теряет прочность.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе титан встречается только в виде соединений (двуокиси, титанаты, силикаты, ниобаты и т. д.) в различных распространенных в земной коре минералах. По распространенности в земной коре (0,65 вес.%) титан занимает десятое место.

Важнейшими минералами титана являются следующие.

Ильменит, FeTiO_3 (метатитанат железа или титанистый железняк), впервые найденный в Ильменских горах на Южном Урале, содержит 31,6% Ti и 36,8% Fe. Ему сопутствуют примеси в виде изоморфных минералов MgTiO_3 и MnTiO_3 . Ильменит встречается в виде черных или серо-стальных ромбоэдрических кристаллов с плотностью $4,72 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5—6 по шкале Мооса в вулканических породах, часто вместе с магнетитом в титаномagnetитах

(которые являются растворами FeTiO_3 в Fe_3O_4 , загрязненном MnO , CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 и другими окислами).

Залежи титаномagnetитов находятся в СССР, Канаде, США, Южной Африке, Норвегии, Швеции, Финляндии, Румынии; титаномagnetитные наносные породы находятся в Индии, Австралии. США и др.

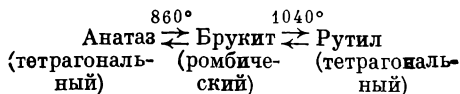
Рутил, TiO_2 , содержит 60% Ti и имеет вид желтых (или коричневых, красных, черных — в зависимости от примесей) тетрагональных кристаллов с плотностью $4,26 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса. Рутил часто встречается вместе с кварцем, ильменитом, ильмениторутилом, гематитом, magnetитом, цирконом, монацитом, пирохлором и др., реже — в залежах бокситов. Залежи рутила найдены в СССР, США, Австралии, Бразилии, Индии и др. Рутил содержится в песках морских и океанских побережий.

Рутил, брукит и анатаз служат для получения ферротитана; они применяются также в керамической промышленности в качестве коричневого пигмента, для получения титановых белил, используемых как пигмент в масляных красках, в радиотехнике в качестве детектора.

Брукит, TiO_2 , встречается в СССР, США, Австралии, Бразилии и др.; имеет вид желтых (красных, коричневых или черных) ромбических кристаллов с плотностью $4,17 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5—6 по шкале Мооса.

Анатаз, TiO_2 , находится в СССР, США, Бразилии, Швейцарии и др.; имеет вид коричневых или черно-коричневых тетрагональных кристаллов с плотностью $3,84 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5—6 по шкале Мооса.

Переходы анатаза в брукит и рутил и рутила в анатаз могут быть осуществлены термически:



Перовскит, CaTiO_3 (метатитанат кальция), содержит 58,9% TiO_2 ; он встречается в СССР, Швейцарии и др.; имеет вид серовато-черных или красновато-коричневых кубических кристаллов с плотностью $3,97\text{—}4,04 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5—6 по шкале Мооса. Обычно перовскит находится в залежах титаномagnetита и в хромовых рудах.

Сфен (эмпирическая формула $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) содержит 40,8% TiO_2 ; он встречается в СССР, Италии, Швейцарии и имеет вид желтых (коричневых или серых) моноклинных кристаллов с плотностью $3,29\text{—}3,56 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5—6 по шкале Мооса. Обычно сфен встречается в малых количествах вместе с полевым шпатом,

нефелином, цирконом, апатитом и другими минералами в гранитах, сиенитах, андезитах и др.

К титансодержащим минералам относятся также пирофанит $MnTiO_3$, лопарит $(Na, Ce, Ca, Nb, Ti)O_3$, пирохлор $(Na, Ca)_2(Nb, Ti)_2O_6(F, OH)$, микролит $(Na, Ca, \dots)_2(Ta, Ti, \dots)_2O_6(F, OH)$, эпинит $(Ce, Ca, Th)(Ti, Nb)_2O_6$.

В большинстве пород (глинах, песчаниках, базальтах, гранитах и др.) земной коры титан находится в рассеянном состоянии. Небольшие количества титана содержатся в некоторых минеральных водах, в организме млекопитающих и в зеленых тканях растений.

ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ТИТАНОВЫХ РУД

Титаномagnetитовые руды, содержащие 8—20% TiO_2 , 30—40% FeO и Fe_2O_3 , обогащают при помощи гравитационных, магнитных или флотационных методов, в результате получают концентраты, содержащие 37—43% TiO_2 , 45—55% FeO и Fe_2O_3 .

Если наносные породы ильменита, рутила, циркона, монацита и др. обогащаются гравитационными или магнитными методами, то образующиеся концентраты, содержащие до 98% TiO_2 , используются как техническая двуокись титана. Титан извлекают также из остатков от переработки боксита.

Получение двуокиси титана обработкой концентрата ильменита серной кислотой

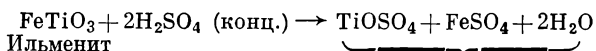
В стальном реакторе, футерованном кислотоупорной плиткой, смешивают сухой и тонко измельченный концентрат ильменита с 92—96%-ной H_2SO_4 . Смесь перемешивается воздухом, а затем в реактор добавляют небольшое количество воды, что приводит к разогреванию смеси до температуры 170—190°, при которой за 5—10 мин происходит бурное разложение ильменитового концентрата. При дальнейшем добавлении в реактор холодной воды растворимые сульфаты титана, железа, алюминия и других металлов переходят в раствор и отделяются декантацией от остатка, состоящего из кремнезема и неполностью разложившегося концентрата ильменита.

Кристаллы $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ выделяют из общего раствора сульфатов добавлением железной стружки и отделяют. Оставшийся раствор разбавляют теплой водой (гидролиз при $pH = 1,5$) и отделяют белый осадок метатитановой кислоты H_2TiO_3 . Таким образом, кислота не загрязнена двухвалентным железом, поскольку гидролиз $FeSO_4$ осуществляется при pH , равном 6—7.

Дальнейшим прокаливанием при 500—800° дегидратированной и высушенной метатитановой кислоты получают TiO_2 99%-ной чистоты.

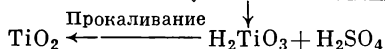
Этот процесс переработки концентрата ильменита не применяют в широких масштабах, поскольку он сопровождается большими потерями H_2SO_4 и повышенным расходом TiO_2 .

Схема переработки концентрата ильменита по этому методу представлена ниже.



При выпаривании в вакууме из раствора выпадает $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

При кипячении раствора TiOSO_4 с водой



Получение титановых шлаков из руд и концентратов ильменита

Титаномagnetиты с флюсами (MgO или $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и коксом перерабатывают в доменных печах примерно при 1600° . При этом получают бедные титаном (до 45% TiO_2) шлаки. Железо почти полностью отделяется в виде чугуна, а в шлак переходят окислы TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , SiO_2 и частично FeO в случае руд с большим содержанием SiO_2 .

Бедные титансодержащие шлаки в смеси с окислами железа перерабатываются с коксом в доменных печах с целью получения титансодержащих сталей.

Концентраты ильменита, содержащие 35—50% TiO_2 , перерабатывают с флюсами и коксом в электрических печах при 1600 — 1700° и получают шлаки, богатые титаном (70—80% TiO_2). Температура плавления шлака растет с увеличением содержания TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и кокса.

Пирометаллургической переработкой ильменита с Na_2CO_3 или NaOH и коксом получают шлак с низкой температурой плавления (1000 — 1100°) и губчатое железо. Этот процесс имеет ограниченное применение из-за большого расхода Na_2CO_3 (или NaOH).

Переход двуокиси титана в шлак зависит от его содержания в руде или концентрате, от состава и качества флюсов, от температуры плавления и от типа печи (доменная или электрическая).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА

Металлический титан можно получить несколькими способами: восстановлением при нагревании тетрахлорида титана с щелочно-земельными или щелочными металлами либо в присутствии водорода в вакууме или в атмосфере инертного газа; восстановлением $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ металлическим натрием при нагревании в вакууме или

атмосфере инертного газа; термической диссоциацией тетраиодида титана; электролизом галогенидов TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов; электролизом расплавов окислов титана; алюмотермическим восстановлением концентрата ильменита.

В чистом состоянии металлический титан получить сравнительно трудно, поскольку он легко взаимодействует с восстановителями: алюминием, углеродом, водородом или азотом, с которыми образует соединения включения.

Для получения металлического титана применяют главным образом тетрагалогениды титана и не используют окислы, гидроксиды, кислоты, нитриды и карбиды титана, поскольку для этих соединений характерна высокая химическая устойчивость.

Металлотермическое восстановление тетрахлорида титана (процесс Кроля)

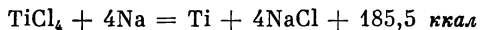
Порошкообразный или губчатый металлический титан получают магниитермическим восстановлением тетрахлорида титана при 850° в молибденовом тигле, находящемся в реакторе (или реторте), наполненном после предварительного создания глубокого вакуума аргоном или гелием:



Во избежание образования низших хлоридов титана магний берут в 30%-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым по реакции количеством. Избыток магния удаляют плавлением и переплавкой сырого титана или промывкой сырого титана разбавленными кислотами.

Для восстановления тетрахлорида титана вместо магния можно использовать сплав Mg и Ca (82 : 18), металлический кальций, щелочные металлы в присутствии смеси галогенидов щелочных металлов и гидрида натрия.

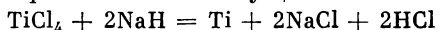
Натрийтермическим восстановлением тетрахлорида титана при $800\text{--}900^\circ$ в вакууме (или атмосфере аргона, гелия) в реакторах получают губчатый металл:



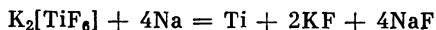
После отделения непрореагировавшего натрия спиртом и хлорида натрия водой металлический титан промывают спиртом и сушат.

При металлотермическом восстановлении тетрахлорида титана получается металлический титан 99,5%-ной чистоты, который в качестве примесей содержит железо, кислород, азот и др.

Восстановление тетрахлорида титана гидридом натрия в атмосфере водорода при $300\text{--}350^\circ$ осуществляется по уравнению



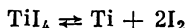
**Восстановление гексафторотитаната(IV) калия $K_2[TiF_6]$
металлическим натрием (процесс Берцелиуса)**



Порошкообразный металлический титан получают восстановлением фторосоли $K_2[TiF_6]$ металлическим натрием в вакууме или атмосфере аргона, гелия и др. при $800-900^\circ$ в герметически закрытом сосуде. Процесс ведут с избытком металлического натрия.

После отделения непрореагировавшего натрия спиртом и фторидов калия и натрия водой порошок титана промывают разбавленной HCl , водой, спиртом и затем сушат.

**Термическая диссоциация тетраиодида титана
(процесс Ван-Аркеля и де Бура)**



Тетраиодид титана получают прямым взаимодействием металлического титана или титаноалюминиевых сплавов с элементарным иодом при 200° в вакуумированном сосуде. Соединение TiI_4 сублимируется при 377° , и его пары, соприкасаясь с титановой проволокой, нагретой до $1100-1400^\circ$, разлагаются; металлический титан оседает на проволоку, а пары иода конденсируются на холодной части прибора. Таким путем получают прутки металлического титана диаметром 5—30 мм.

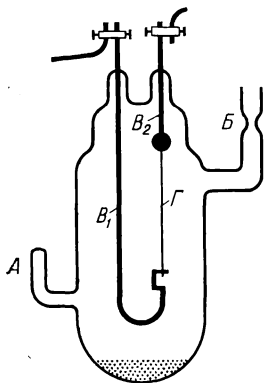


Рис. 3. Сосуд для получения титана термической диссоциацией TiI_4 .

На рис. 3 изображен сосуд из стекла пирекс для получения металлического титана. Через отверстие А поступают порошкообразный титан и иод, через отверстие Б откачивают воздух. Электроды B_1 и B_2 — вольфрамовые, а проволока Г — из титана. В ходе процесса сосуд нагревают до 600° в электрической печи, а проволока нагревается до $1100-1400^\circ$ электрическим током.

Этим путем получают металлический титан высокой чистоты, поскольку большинство примесей, содержащихся в исходном металле, или не реагирует с иодом, или не образует летучих при 377° иодидов. Металлический титан, полученный этим способом, очень пластичен, прочен и легко поддается механической обработке.

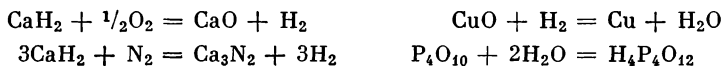
Методом термической диссоциации могут быть получены в чистом состоянии и другие металлы: Zr, Hf, Ge, V, Nb, Ta.

Электролитическое получение металлического титана

Металлический титан в виде порошка или губчатой массы получают электролизом галогенидов титана (TiCl_2 , TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$, смесь TiCl_2 с TiCl_3 и т. д.) в расплаве галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, а также электролизом двуокиси титана в расплаве $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Для этого используют галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, образующих эвтектические смеси: $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{KCl} - \text{LiCl}$, $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{CaCl}_2$ и др. Когда металлический титан получают электролизом тетрахлорида титана TiCl_4 , пары последнего барбатируют через расплав электролита.

Электролитическое получение титана осуществляется в атмосфере аргона при $500-950^\circ$ в графитовом тигле, который служит анодом; материалом катода служит молибден, сталь, никель, цирконий или даже титан, защищенный графитовой обкладкой в выступающей над расплавом части.

Аргон, используемый при электролитическом получении титана, должен быть чистым, т. е. не должен содержать кислорода, азота и влаги. Для очистки его пропускают через кварцевые трубки с нагретым примерно до 350° гидридом кальция CaH_2 , затем через трубки с нагретой до 550° окисью меди(I) и через осушительные колонки с перхлоратом магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и P_4O_{10} .



При плавлении титана, полученного электролитическим методом в вакууме ($10^{-5}-10^{-6}$ мм рт. ст. при 950°) в виде губчатой массы, образуется металлический титан 99,3—99,8%-ной чистоты; он содержит в качестве примесей 0,03—0,12% углерода, 0,004—0,017% азота и ничтожные количества Si, Fe, Mg, Mn, Al, Mo, V, Cu, Zr, Ni, Pb, Ca, Cr, Co, Ta, W, Bi, Zn и др.

Получение металлического титана лабораторным методом

Металлический титан в небольших количествах можно получить восстановлением двуокиси титана металлическим кальцием или гидридом кальция при нагревании без доступа воздуха:



Восстановление при помощи CaH_2 осуществляется при $900-1000^\circ$ в аппаратуре из стали. Хотя гидрид титана почти полностью диссоциирует на составные элементы при нагревании в вакууме, все же металлический титан, полученный по этому методу, загрязнен гидридом.

В промышленности металлический титан не получают восстановлением двуокиси титана углем, поскольку параллельно образуется карбид титана TiC , который сильно изменяет физические и химические свойства металла.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОТИТАНА

Алюмотермическим восстановлением предварительно прокаленного при $1100-1200^\circ$ (с целью удаления серы) концентрата ильменита получают ферротитан, содержащий 18—45% титана, 5—8% алюминия, 3—5% кремния, 0,1% фосфора, 0,01% серы, остальное — железо. Восстановление осуществляется в футерованном магнезитом тигле в электрической печи. Для связывания окислов SiO_2 , Al_2O_3 в виде шлаков добавляют CaO .

Ферротитан является одной из основных добавок при получении сталей специальных марок, поскольку добавка до 1% титана увеличивает коррозионную устойчивость и механическую прочность стали при повышенных температурах.

Превращение порошкообразного или губчатого титана в компактный металл

Получение брусков или стержней металлического титана прессованием и спеканием порошкообразного или губчатого титана (методом порошковой металлургии). Смоченный чистым бензином крупнозернистый порошок металлического титана, просеянный через сито, которое имеет от 12 до 60 отверстий на сантиметр длины, прессуют на гидравлических прессах в обычных формах на холоду при больших давлениях — $7-8 \text{ т/см}^2$, а при нагревании — при меньших давлениях. Тонкоизмельченный порошок титана имеет большую поверхность, более высокую химическую активность и быстрее окисляется, покрываясь пленкой окиси, поэтому его не используют. Цилиндрические или кубические бруски, полученные прессованием титанового порошка или губки, спекают при $950-1000^\circ$ (по некоторым данным даже при 1200°) в трубках из огнеупорных сплавов или фарфора, предварительно вакуумированных до давления $10^{-3}-10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$, в течение 16 час. При этом удаляются магний, водород, кислород и азот и остается металлический титан. Спекание не проводят просто в атмосфере инертного газа (аргон или гелий), поскольку в этом случае магний и водород не удаляются.

Когда прессование осуществляется при нагревании в графитовом тигле, на поверхности металлического титана образуется твердый тугоплавкий карбид. Можно провести спекание в вакууме при $1300-1500^\circ$ под давлением 10 т/см^2 за 2—3 час.

Металлический титан, полученный прессованием и спеканием крупных частиц, обладает высокой пластичностью и легко перерабатывается на холоду в отличие от компактного металла, полученного прессованием и спеканием тонкого порошка титана, который хрупок и с трудом поддается переработке на холоду.

Получение брусков или стержней металлического титана сплавлением порошкообразного или губчатого титана. Плавление порошкообразного или губчатого титана осуществляют в вакууме или атмосфере инертного газа (гелия или аргона) в графитовом тигле или тигле из двуокиси тория, помещенного в индукционную или электродугую печь. Чаще применяют метод плавления порошкообразного или губчатого титана в электродуговой печи с медным (в форме тигля) и вольфрамовым электродами, которые охлаждаются водой. Используются также и печи с электронным сфокусированным пучком (с кольцеобразным катодом). Плавление осуществляется в высоком вакууме. Электронный поток, излучаемый нагретой до 2000° вольфрамовой проволокой, фокусируют на порошок (губку) расплавляемого металла и на поверхность ванны. Расплавленный титан разливают в формы (прутки или блоки) без доступа воздуха.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Титан — блестящий серебристо-белый металл: ниже 882° существует модификация со структурой плотнейшей гексагональной упаковки, выше — с кубической объемноцентрированной. Титан относится к сравнительно легким (плотность 4,49 г/см³ при 20°), тугоплавким (т. пл. 1677°, т. кип. 3277°), парамагнитным металлам.

Металлический титан высокой чистоты обладает превосходными механическими свойствами, особенно прочностью при низких температурах — до —180°, а также при нагревании до 500°. Будучи ковким и вязким, он легко поддается механической обработке, при нагревании легко протягивается в тонкие нити или полосы. Титан имеет преимущества перед алюминием, сплавы которого быстрее теряют механическую прочность при нагревании. Значение отношения между механической прочностью и плотностью металлического титана высокой чистоты более значительно, чем те же показатели для сталей или для легких сплавов алюминия. В связи с этим титан находит все большее применение в самолетостроении.

Однако следует отметить, что пластичность, ковкость, тягучесть, твердость, прочность на разрыв и другие механические свойства титана резко ухудшаются в присутствии примесей кислорода, азота, углерода, водорода и др.

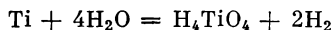
Известны многочисленные сплавы, образуемые титаном с элементами Be, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, C, As, Sb, Bi, Te, Cu,

Ag, Au, Zn, Cd, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и редкоземельными металлами. Если классифицировать сплавы титана по свойствам, то различают сплавы, характеризующиеся низкой плотностью, твердостью и высокой температурой плавления, повышенной механической и химической стойкостью. Титан входит в состав углеродистых и нержавеющих сталей и сверхтвердых сплавов.

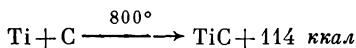
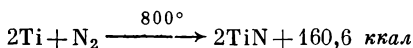
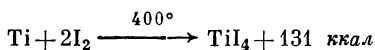
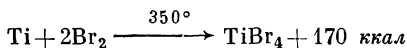
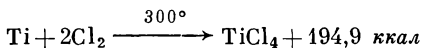
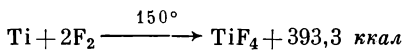
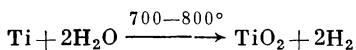
К интерметаллическим соединениям титана относятся: TiBe_4 , TiAl , TiAl_3 , TiAl_4 , Ti_4Pb , TiSb , TiSb_2 , Ti_4Bi , Ti_3Cu , Ti_2Cu_3 , TiCu , TiCu_3 , Ti_3Au , TiAu_2 , TiZn , TiZn_2 , TiCr_2 , Ti_2Cr_3 , Ti_2Mn , TiMn_2 , TiFe , Ti_2Fe , TiFe_2 , TiFe_3 , TiCo , Ti_2Co , Ti_2Ni , TiNi , Ti_3Pt и др. Среди важнейших тройных и четверных систем титана можно назвать: $\text{Ti} - \text{Si} - \text{C}$, $\text{Ti} - \text{Cu} - \text{C}$, $\text{Ti} - \text{Mn} - \text{C}$, $\text{Ti} - \text{V} - \text{C}$, $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Sn}$, $\text{Ti} - \text{Al} - \text{V}$, $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Mn}$, $\text{Ti} - \text{Cr} - \text{C} - \text{N}$, $\text{Ti} - \text{Cr} - \text{Al} - \text{C}$, $\text{Ti} - \text{Al} - \text{Nb} - \text{Ta}$.

Металлический титан в компактном состоянии химически устойчив на воздухе примерно при температурах до 610° , а в морской воде — до 100° . В тонкоизмельченном состоянии при комнатной температуре титан окисляется в кислороде (или на воздухе) до TiO и TiO_2 . Титан энергично взаимодействует с кислородом воздуха при 1200° и с чистым кислородом при 600° . С повышением температуры увеличивается сродство титана к кислороду, азоту, водороду, углероду; вследствие этого его механическая переработка осуществляется при температуре не выше 950° . Поглощая кислород, азот или водород, металлический титан становится хрупким.

Металлический титан разлагает воду при кипячении:

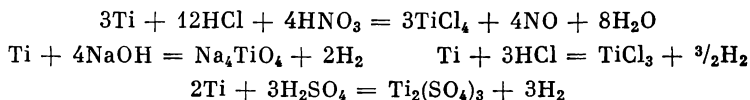


Тонкий порошок титана реагирует с водой, галогенами, серой, азотом, фосфором и углеродом следующим образом:

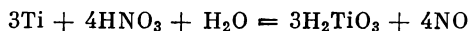


В атмосфере сухого хлора титан горит, превращаясь в TiCl_4 , а во влажном хлоре и в растворах гипохлоритов натрия, калия или кальция он устойчив.

Металлический титан растворяется в царской водке, расплавах щелочей и концентрированных кислотах HF , HCl , H_2SO_4 и т. д.



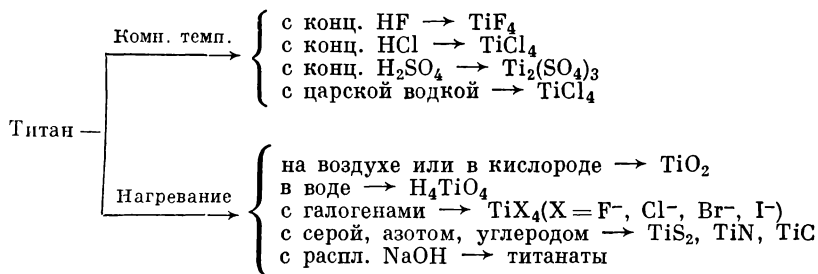
Под действием концентрированной азотной кислоты металлический титан превращается в метатитановую кислоту $\text{H}_2\text{TiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



Металлический титан очень медленно взаимодействует с разбавленными кислотами HCl , HNO_3 и растворами органических кислот. Он устойчив к действию хромового ангидрида, формальдегида, лимонной, молочной, стеариновой кислот и др.

По отношению к большинству агрессивных сред металлический титан проявляет коррозионную устойчивость.

Химическая активность титана иллюстрируется следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический титан входит в состав сплавов, не содержащих железа, в количестве 0,1—0,6%, а также в состав углеродистых, нержавеющих и высококачественных сталей.

В сплавах титан может быть *легирующей добавкой* (придающей эластичность, механическую прочность, химическую стойкость, плотность, твердость и другие свойства), или *дегазантом*, препятствующим образованию пор в сплавах, поскольку он связывает кислород, азот, водород и другие газы в трудно растворимые соединения, удаляемые в шлак.

Такие сплавы титана, как ферротитан, феррокарботитан, ферросиликотитан и др., очень важны для современной техники, поскольку они обладают высокой механической прочностью, легки, тугоплавки, тверды, устойчивы к коррозии.

Установки и приборы, изготовленные из титана или его сплавов, могут эксплуатироваться и при высоких и при очень низких температурах, в морской воде и в сильно влажном воздухе. Благодаря низкой плотности и высокой механической прочности даже при температуре 500° титан и его сплавы являются очень ценным материалом не только для авиации, но и для кораблестроения, в производстве железнодорожных рельсов, вагонных осей и колес.

Вследствие большой химической стойкости металлический титан (и его сплавы) идет на оборудование в производстве хлора (в условиях контакта с влажным хлором), для изготовления ванн для хромирования, никелирования, электрополировки, а также как материал для оборудования в пищевой промышленности и промышленности синтетических волокон.

Металлические детали, покрытые титаном методом *титанизации* (по подслою меди), приобретают большую поверхностную прочность.

Сверхтвердые сплавы, полученные методом порошковой металлургии из карбида титана, карбида вольфрама и металлического кобальта, используются для изготовления резцов, сверл, калибров, фильер и т. д. Нитрид и борид титана могут быть также использованы как твердые материалы с большой механической прочностью на износ. Из борида титана изготавливаются детали турбин, турбореакторов и ракет.

Кристаллы титаната бария или бария и стронция с добавкой 0,003% лантана, редкоземельных элементов, висмута и тория применяются как термисторы. Последние используются в простых электронных системах регулирования температуры в качестве прерывателей электрического тока, в автоматических коммутаторах и др.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны двух-, трех- и четырехвалентные соединения титана. Самые устойчивые (как простые, так и координационные) — соединения четырехвалентного титана. В современной учебной литературе чаще применяется термин «степень окисления», что обозначается римскими цифрами II, III, IV, например соединения $Ti(IV)$.

Соединения титана в низшей степени окисления проявляют основной характер, в высшей степени окисления — кислотный. Хлориды титана в низшей степени окисления являются ионными соединениями, а тетрахлорид титана — соединение ковалентное.

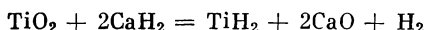
Соли титана (цитраты, титанаты и др.), в малых количествах не токсичны и являются стимуляторами дыхания, в больших же количествах приводят к параличу органов дыхания. Салицилаты титана применяются при лечении конъюнктивита и некоторых экзем.

В табл. 21 приведены формулы и указан цвет важнейших соединений титана.

Соединения двухвалентного титана

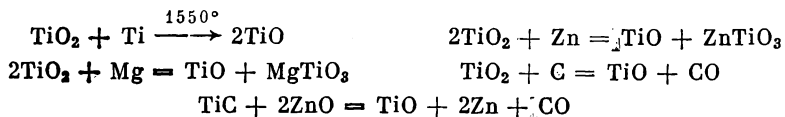
Соединения двухвалентного титана достаточно редки и могут быть получены путем энергичного восстановления соединений трех- или четырехвалентного титана. Они неустойчивы, легко окисляются на воздухе и превращаются в соединения более высокой степени окисления.

Дигидрид титана, TiH_2 , получают восстановлением двуокиси титана гидридом кальция при нагревании:

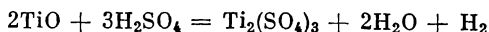


Дигидрид титана — твердое серое вещество, разлагающееся на составные элементы при нагревании до высоких температур в вакууме. Применяется в качестве добавки к порошкам различных металлов, которые переводят спеканием в компактное состояние. Образующийся при разложении гидрида водород защищает поверхность металла от окисления.

Моноокись титана, TiO , получают восстановлением при нагревании в вакууме (или в атмосфере аргона) двуокиси титана с титаном, цинком или углем; нагреванием карбида титана с окисью цинка; электролитическим восстановлением смеси TiO_2 (20%) и CaCl_2 (80%) при $1000\text{--}1100^\circ$ в атмосфере аргона при плотности тока $200\text{--}400 \text{ а/дм}^2$ и напряжении 4,5 в:



Моноокись титана образует кристаллы бронзового цвета с плотностью $4,93 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 1750° , растворяющиеся в разб. H_2SO_4 (или в разб. HCl) с образованием $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ и выделением водорода:



Нагреванием моноокиси титана выше 800° получают двуокись титана.

Гидроокись титана, $\text{Ti}(\text{OH})_2$, получается в виде черного осадка при обработке галогенидов титана(II) щелочами.

Соединение	Окис- лы	Гидроокиси, кислоты, ти- танаты	Фториды и фторосоеди- нения	Хлориды и хло- росоединения	Бромиды и бромо- соедине- ния
Соединения двухвалент- ного титана	TiO цвета бронзы	Ti(OH) ₂ черная	TiF ₂ черный	TiCl ₂ черно-коричне- вый	TiBr ₂ черный
Соединения трехвалент- ного титана	Ti ₂ O ₃ фиоле- товый	Ti(OH) ₃ коричнево- фиолетовая	TiF ₃ фиолетовый Me ₂ ^I [TiF ₅] Me ₃ ^I [TiF ₆]	TiCl ₃ фиолетовый [Ti(H ₂ O) ₆]Cl ₃ [Ti(H ₂ O) ₅ Cl]Cl ₂ [Ti(H ₂ O) ₄ Cl ₂]Cl [Ti(NH ₃) ₆]Cl ₃ Me ₂ ^I [TiCl ₅ H ₂ O]	TiBr ₃ черно-си- ний
Соединения четыре- валентного титана	TiO ₂ бес- цвет- ный	H ₄ TiO ₄ белая студне- образная H ₂ TiO ₃ белая студне- образная H ₂ TiO ₅ оранжево-жел- тая Me ₄ ^I TiO ₄ Me ₂ ^I TiO ₃ Me ^{II} TiO ₃ Me ₂ ^I TiO ₃ ·3H ₂ O Me ₄ ^I TiO ₈ ·6H ₂ O	TiF ₄ белый TiF ₄ ·2H ₂ O или H ₂ [TiOF ₄]·H ₂ O H ₂ [TiF ₆] Me ₂ ^I [TiF ₆] Me ^{II} [TiF ₆] Me ₂ ^I [TiF ₇]	TiCl ₄ бесцветная жидкость TiOCl ₂ H ₂ [TiCl ₆] H ₂ [TiCl ₄ Br ₂] H ₂ [TiCl ₄ I ₂] Me ₂ ^I [TiCl ₆]·2H ₂ O	TiBr ₄ желтый H ₂ [TiBr ₆] Me ₂ ^I [TiBr ₆]

Таблица 21

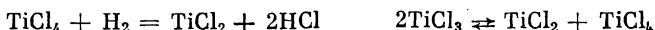
Иодиды и иодосое- динения	Суль- фиды	Сульфаты и сульфа- тосоединения	Хелатные соединения титана(IV)	Соеди- нения вклю- чения
TiI_2 черный	TiS черно- корич- невый		$\left[\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right) \right)_2 \right]$ желтый	TiN
$\text{TiI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фиолетовый TiI_3 черно-фио- летовый	Ti_2S_3 черно- зеле- ный	$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ зеленый $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и двойные соли	$\left[\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{O}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \right)_4 \right]$ желтый	TiN медного цвета
TiI_4 коричнево- красный $\text{H}_2[\text{TiI}_6]$	TiS_2 желтый	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ бесцветный $\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$ $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ пероксоединение	$\left[\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right)_4 \right]$ фиолетово-красный $\left[\text{Ti} \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}-\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_4 \right]$ желтый	TiC черный

Гидроокись титана — активный восстановитель; она легко окисляется в присутствии воды с выделением водорода:



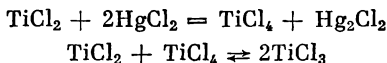
Дифторид титана, TiF_2 , — черное твердое вещество с т. пл. 1277° и т. кип. 2152° .

Дихлорид титана, TiCl_2 , получают восстановлением тетрахлорида титана амальгамой натрия на холоду или водородом под давлением при 700° , а также диспропорционированием трихлорида титана при 420° без доступа воздуха:



Продукты реакции обладают разными температурами кипения и могут быть разделены перегонкой.

Дихлорид титана можно выделить в виде черно-коричневого порошка или в виде черных расплывающихся на воздухе кристаллов, которые способны к самопроизвольному воспламенению на воздухе; плотность TiCl_2 $3,13 \text{ г/см}^3$, т. пл. 677° , т. кип. 1479° . Он разлагается в вакууме при 600° на металлический титан и тетрахлорид титана, растворяется в спирте, воде, кислотах и др.; плохо растворим в эфире, сероуглероде и др., является восстановителем по отношению к HgCl_2 , разб. HNO_3 , TiCl_4 (в солянокислом растворе):

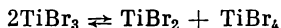


Водный раствор дихлорида титана следует хранить в атмосфере водорода или двуокиси углерода, поскольку вещество легко окисляется, превращаясь в TiCl_3 и TiCl_4 .

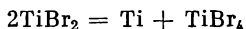
При нагревании раствора дихлорида титана в соляной кислоте образуется трихлорид или тетрахлорид титана и выделяется водород.

Дихлорид титана с жидким аммиаком образует серый порошок состава $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Дибромид титана, TiBr_2 , получают нагреванием трибромида титана при 450° без доступа воздуха:

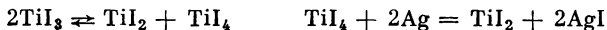


Дибромид титана представляет собой черный порошок с плотностью $4,31 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 627° ; при нагревании он разлагается по уравнению:



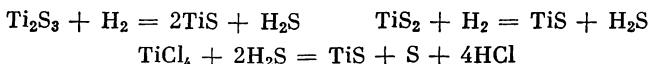
Диiodид титана, TiI_2 , получают нагреванием триiodида титана без доступа воздуха или восстановлением тетраiodида титана

металлическим серебром или ртутью при нагревании в токе водорода:



Диодид титана представляет собой черный порошок или очень гигроскопичные пластинчатые кристаллы с плотностью 4,99 г/см³, т. пл. 627° и т. кип. 1027°.

Моносulfид титана, TiS, получают нагреванием трисульфиды или дисульфиды титана в токе водорода, а также пропусканием паров TiCl₄, смешанных с H₂S, над раскаленной вольфрамовой нитью:



Моносulfид титана — черно-коричневое вещество, напоминающее металл, устойчивое при комнатной температуре.

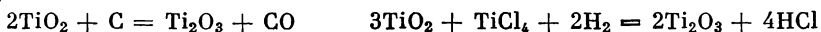
Соединения трехвалентного титана

Известно большое число соединений трехвалентного титана, получающихся восстановлением соединений четырехвалентного титана водородом при нагревании, цинком в кислой среде или восстановлением на катоде.

Водные растворы соединений трехвалентного титана окрашены в фиолетовый цвет; они неустойчивы, обладают восстановительными свойствами (хранение без доступа воздуха либо в атмосфере инертного газа или CO₂), легко окисляются до четырехвалентного титана. Благодаря восстановительным свойствам растворы солей трехвалентного титана используются в титанометрии. Нормальный потенциал системы Ti³⁺/Ti⁴⁺ равен —0,04 в. Ион Ti³⁺ — более сильный восстановитель, чем ион Sn²⁺.

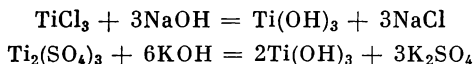
Известны как простые соединения трехвалентного титана (например, Ti₂O₃, TiCl₃, Ti₂S₃), так и координационные соединения — анионные и катионные, в которых трехвалентный титан имеет координационные числа 5 и 6.

Оксид титана (трехоксид титана), Ti₂O₃, получают нагреванием двуокиси титана с углем при 870° или действием смеси водорода и тетрахлорида титана на двуокись титана при 1400° в вакууме:

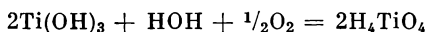


Оксид титана Ti₂O₃ представляет собой фиолетовые кристаллы с решеткой, подобной корунду; они имеют плотность 4,601 г/см³, т. пл. 2127°, т. кип. 3027°, плохо растворяются в воде и легко — в H₂SO₄. Нагреванием Ti₂O₃ на воздухе при 1000° или кипячением с азотной кислотой получают двуокись титана.

Гидроокись титана(III), $\text{Ti}(\text{OH})_3$, образуется в виде коричнево-фиолетового осадка при обработке соединений титана(III) щелочами при $\text{pH} = 4$:



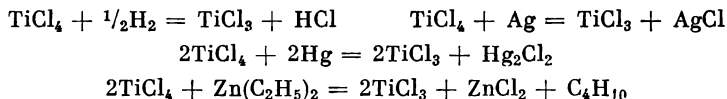
Гидроокись титана обладает только основными свойствами, не растворяется в щелочах и исключительно легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в белый осадок H_4TiO_4 :



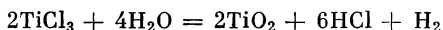
Трифторид титана, TiF_3 , получают растворением металлического титана в фтористоводородной кислоте или восстановлением тетрафторида титана кремнием или медью при нагревании.

Трифторид титана представляет собой фиолетовый порошок, устойчивый на воздухе, плавящийся при 1227° , кипящий при 1727° , растворяющийся в воде и образующий с фторидами щелочных металлов комплексные фториды общей формулы $\text{Me}_2[\text{TiF}_5]$ и $\text{Me}_3[\text{TiF}_6]$, например $\text{K}_2[\text{TiF}_5]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_6]$.

Трихлорид титана, TiCl_3 , получают восстановлением тетрахлорида титана; водородом при 650° , металлическим серебром при 180 — 200° , металлической ртутью при 98° , диэтилцинком при 100° :



Трихлорид титана представляет собой фиолетовые кристаллы, которые сублимируются при 432° , диспропорционируют при 700° до TiCl_2 и TiCl_4 и легко взаимодействуют с галогенами с образованием соединений титана(IV); они растворимы в воде и спирте, плохо растворимы в эфире, легко окисляются во влажном воздухе, превращаясь в гидратированную двуокись титана:

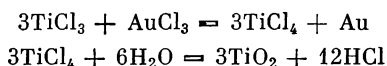


При восстановлении тетрахлорида титана металлической медью в обычных условиях получают окрашенное в черный цвет соединение $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CuCl}$.

Растворением металлического титана в конц. HCl или восстановлением тетрахлорида титана в водном растворе активированным водородом (металлический Zn в растворе HCl 1 : 1) получают фиолетовый раствор, из которого выделяют кристаллогидрат $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, существующий в виде гидратных изомеров: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — фиолетовый, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый.

Водные растворы трихлорида титана хранят в атмосфере водорода или CO_2 : их применяют как восстановители в объемном анализе.

Восстановлением в растворе трихлорида золота трихлоридом титана получают гидратированную двуокись титана, которая адсорбирует коллоидное золото, окрашиваясь в фиолетовый цвет:



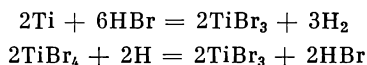
Трихлорид титана восстанавливает также перманганат калия до соединений двухвалентного марганца, соединения трехвалентного железа до двухвалентного, соединения двухвалентной меди до одновалентной.

При 420° трихлорид титана диспропорционирует до TiCl_4 и TiCl_2 (см. реакцию получения дихлорида титана).

Трихлорид титана с хлоридами щелочных металлов образует комплексные хлориды, например $\text{Cs}_2[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Это соединение в растворе имеет фиолетовый цвет, а в твердом состоянии окрашено в зеленый.

Известен хлорид гексамминтитана(III) $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, а также аддукт $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, который получается из трихлорида титана и жидкого аммиака.

Трибромид титана, $\text{TiBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получают растворением порошкообразного металлического титана в концентрированной бромистоводородной кислоте или восстановлением тетрабромида титана цинком в кислой среде ($\text{Zn} + \text{HCl}$):



Трибромид титана выделяется в виде расплывающихся на воздухе фиолетово-красных кристаллов, которые плавятся при 115° , растворяются в воде, спирте и ацетоне.

Безводную соль TiBr_3 получают восстановлением TiBr_4 водородом при 400° или восстановлением TiBr_4 металлическим серебром, ртутью или титаном в бензольном растворе.

Соединение представляет собой черно-синие кристаллы, которые при 927° диспропорционируют на TiBr_2 и TiBr_4 .

Триодид титана, $\text{TiI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде фиолетовых кристаллов при упаривании в вакууме раствора, полученного электролитическим восстановлением TiI_4 в иодистоводородной кислоте (электроды из титана). При сильном нагревании в вакууме триодид титана диспропорционирует на TiI_2 и TiI_4 (см. реакцию получения диiodида титана).

Сульфид титана (трисульфид титана), Ti_2S_3 , образуется при осторожном нагревании дисульфида титана в токе водорода,

азота или двуокиси углерода, а также действием сероуглерода на двуокись титана при 800° .

Сульфид титана представляет собой черно-зеленый порошок, напоминающий металлический, плохо растворимый в воде, в NaOH и разбавленных кислотах.

Сульфаты титана(III). *Безводный сульфат титана*, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, получают обработкой фиолетовых кристаллов кислого сульфата титана $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ конц. H_2SO_4 . Соль представляет собой зеленый порошок, плохо растворимый в воде, спирте, эфире и легко растворимый в разб. H_2SO_4 (образуются фиолетовые растворы).

Кристаллы $3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ выделяются из фиолетового раствора, получающегося при электролитическом восстановлении сульфата титанила TiOSO_4 в 50%-ной серной кислоте со свинцовым катодом.

Соль $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получают упариванием в вакууме при 60° раствора металлического титана в разбавленной H_2SO_4 или обработкой трихлорида титана разб. H_2SO_4 .

Известны титановые квасцы, например красные октаэдрические кристаллы $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, фиолетовые октаэдрические кристаллы $\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, а также двойные сульфаты $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Помимо перечисленных соединений титана(III), известны и другие, например комплексы общей формулы $\text{Me}_3^I[\text{TiF}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{TiCl}_6]$, $\text{Me}_2^I[\text{TiCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Me}_3^I[\text{Ti}(\text{SCN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^+[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^+ = \text{NH}_4^+$, K^+ , Rb^+ и др., затем оксалат $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тартрат, цитрат, галлат, салицилат, сукцинат и др.

Соединения четырехвалентного титана

Наиболее многочисленные и устойчивые соединения (с простыми и координационными связями) характерны для четырехвалентного титана, который встречается в виде катионов Ti^{4+} и TiO^{2+} (радикал титанил) или анионов TiO_3^{2-} , TiO_4^{4-} , $[\text{TiF}_6]^{2-}$, $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ и др.

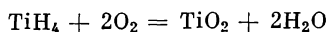
Хлорид, бромид, иодид, сульфат, нитрат титана(IV) сильно гидролизуются в водных растворах, превращаясь в соединения титанила общей формулы TiOX_2 , где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$ и т. д.

Соли титана(IV) бесцветны и относительно устойчивы только в кислых растворах, поскольку в нейтральных растворах выпадает ортотитановая кислота H_4TiO_4 , а при кипячении — метатитановая кислота H_2TiO_3 .

Растворы солей титана(IV) в присутствии солей минеральных кислот восстанавливаются металлическим цинком до солей титана(III), окрашенных в фиолетовый цвет.

Неорганические соединения

Тетрагидрид титана, TiH_4 , получают электролизом 0,1 н. раствора H_2SO_4 при 40° с титановыми электродами при силе тока 0,2 а и напряжении 240 в. Это газ без цвета и запаха, на воздухе он горит:



Двуокись титана, TiO_2 , встречается в природе в виде минералов рутила, анатаза (тетрагональные кристаллы) и брукита (ромбические кристаллы). В тетрагональной кристаллической решетке рутила (рис. 4) и анатаза (рис. 5) каждый ион Ti^{4+} окружен шестью ионами O^{2-} , образующими октаэдр, каждый ион O^{2-} окружен

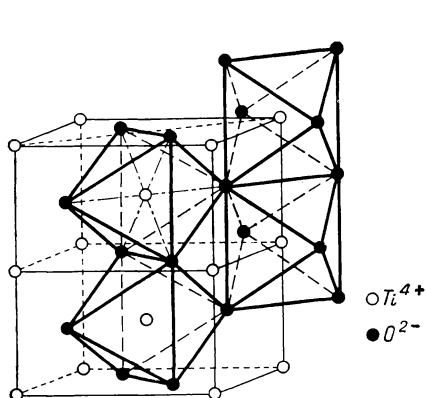


Рис. 4. Структура рутила TiO_2 .

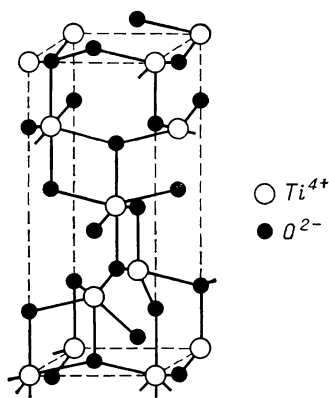
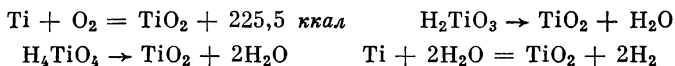


Рис. 5. Структура анатаза TiO_2 .

тремя ионами Ti^{4+} . Кристаллы рутила и анатаза различаются соотношением осей симметрии, плотностью, цветом и некоторыми другими свойствами.

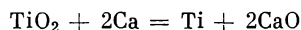
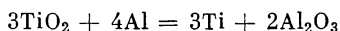
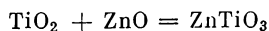
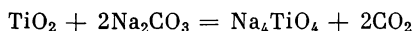
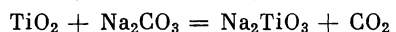
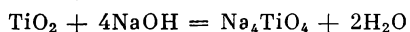
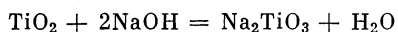
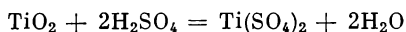
Двуокись титана (титановые белила) получают сжиганием металлического титана в избытке кислорода, прокаливанием ортоили метатитановой кислоты, действием водяного пара на порошкообразный титан при $700\text{--}800^\circ$:



Двуокись титана представляет собой белый порошок, который превращается в бесцветные кристаллы анатаза при охлаждении после нагревания до 700° или в кристаллы рутила при охлаждении после прокаливания выше 850° .

Двуокись титана с плотностью $3,6\text{--}3,95 \text{ г/см}^3$ (анатаз), $4,1\text{--}4,2 \text{ г/см}^3$ (брукит), $4,2\text{--}4,3 \text{ г/см}^3$ (рутил) плавится при 1855° ,

разлагается выше 2927° (тугоплавка), плохо растворима в воде, разбавленных кислотах или растворах щелочей; растворяется в конц. H_2SO_4 при нагревании, в расплавах гидроокисей или карбонатов щелочных металлов и в окислах металлов, проявляя кислотные свойства. Способна к металлотермическому восстановлению (с алюминием или кальцием) до металлического титана.



Титановые белила применяют в качестве пигмента для пластических масс, масляных красок (обладающих большой кроющей способностью и кислотостойкостью), при производстве молочного стекла, тугоплавких стекол, фарфора, огнеупорного кирпича, в производстве эмалей и глазурей.

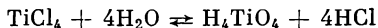
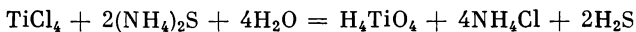
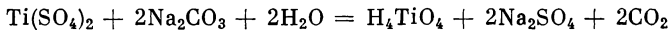
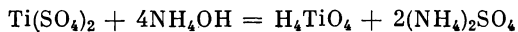
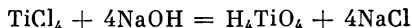
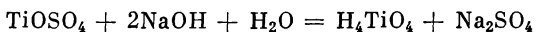
В многочисленных реакциях органической химии двуокись титана служит катализатором.

Кристаллы рутила, обладающие хорошим коэффициентом преломления, применяются в ювелирных изделиях.

Сосуды из листового железа покрываются глазурью из двуокиси титана и моноокиси железа. Из двуокиси титана, содержащей незначительные количества моноокиси железа, изготовляют эмали и материал для зубных протезов.

Природный продукт $\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$ служит для футеровки печей в металлургии.

Ортотитановая кислота (α -титановая кислота), $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получается обработкой на холоду свежеприготовленных растворов сульфата титанила или тетрахлорида титана (в солянокислой среде) растворами щелочей (аммиака), содой или поташом, а также сульфидом аммония. Гидролизом других солей четырехвалентного титана на холоду также можно получить ортотитановую кислоту.



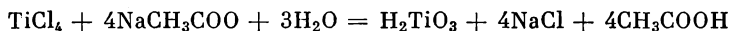
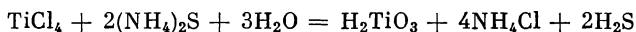
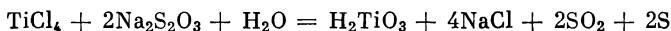
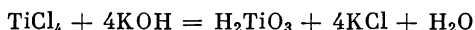
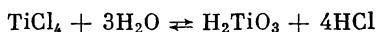
Ортотитановая кислота образует студнеобразный белый осадок (амфотерного характера: растворяется в минеральных кислотах), который при нагревании или хранении ступенчато превращается в метатитановую кислоту. Ортотитановая кислота слабее ортокрем-

невой кислоты H_4SiO_4 . Соли ортотитановой кислоты, называемые ортотитанатами, имеют общую формулу Me^+TiO_4 или $\text{Me}_2^{2+}\text{TiO}_4$ где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и др., а $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и др.

Ортотитанаты получают сплавлением двуокиси титана со стехиометрически необходимым количеством гидроокисей или карбонатов щелочных металлов либо различными окислами металлов.

В специальной литературе упоминаются соли производных гетерополикислот $\text{H}_4[\text{TiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{H}_4[\text{TiW}_{12}\text{O}_{40}]$, которые рассматриваются как производные кислоты H_4TiO_4 .

Метатитановая кислота, H_2TiO_3 (β -титановая кислота $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), выпадает в виде белого осадка (с микрокристаллической структурой) при гидролизе тетрахлорида титана или сульфата титанила при $80-100^\circ$, нагревании или хранении ортотитановой кислоты, обработке солянокислого раствора тетрахлорида титана * растворами щелочей, ацетата или тиосульфата натрия или сульфида аммония при нагревании:



Метатитановая кислота химически более инертна, чем ортотитановая кислота, и растворяется только в HF или конц. H_2SO_4 при нагревании. Соли метатитановой кислоты, называемые метатитанатами, можно представить следующими формулами: $\text{Me}_2^+\text{TiO}_3$, $\text{Me}^{2+}\text{TiO}_3$, где $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и др., $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и др.

В кубической решетке перовскита CaTiO_3 (рис. 6) ионы Ti^{4+} расположены в вершинах куба, ионы O^{2-} — в центре граней куба и ионы Ca^{2+} — в центре диагоналей куба.

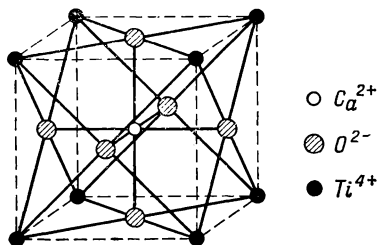


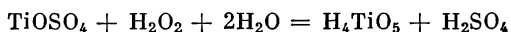
Рис. 6. Структура перовскита CaTiO_3 .

Соединение BaTiO_3 обладает очень высокой диэлектрической постоянной и применяется для изготовления электрических кон-

* В солянокислом растворе Ti^{4+} существует в виде гексахлортитановой кислоты H_2TiCl_6 . Введение щелочных реагентов обуславливает фактически сдвиг реакции гидролиза последней. — *Прим. ред.*

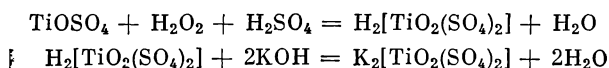
денсаторов большой емкости. Титанат стронция SrTiO_3 служит для изготовления батарей, используемых в автоматических метеорологических станциях.

Пероксотитановые соединения. При обработке нейтральных или кислых растворов сульфата титанила или других солей титана(IV) перекисью водорода H_2O_2 появляется желтое (в случае разбавленных растворов) или интенсивное оранжевое (при использовании концентрированных растворов) окрашивание вследствие образования монопероксоортотитановой кислоты H_4TiO_5 , которая сама обладает желто-оранжевым цветом:



Колориметрическое определение титана основывается на этой реакции.

В подкисленном H_2SO_4 растворе сульфат титанила с перекисью водорода образует монопероксодисульфатотитановую кислоту $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$, при нейтрализации которой (KOH) образуется желтый осадок $\text{K}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Известен также аддукт ортотитаната калия с перекисью водорода $\text{K}_4\text{TiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_4\text{TiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пероксотитановые соединения используются как энергичные окислители.

Тетрагалогениды титана. По своим физическим свойствам тетрагалогениды титана похожи на тетрагалогениды элементов подгруппы германия.

Цвет тетрагалогенидов титана и комплексных кислот общей формулы $\text{H}_2[\text{TiX}_6]$ (где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), становится более интенсивным с увеличением атомного номера галогена.

Тетрагалогениды титана характеризуются пониженными значениями температур плавления и кипения, отчетливо выраженной склонностью к гидролизу* (за исключением тетрафторида), к комплексообразованию с гидроокисями или галогенидами щелочных металлов.

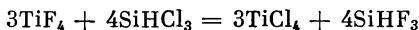
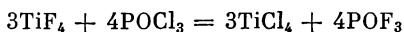
Тетрафторид титана, TiF_4 , получают взаимодействием титана и фтора при нагревании или обработкой тетрахлорида титана взятой в избытке безводной плавиковой кислотой при 100—120°:



Тетрафторид титана представляет собой расплывающийся на воздухе белый порошок с плотностью 2,798 г/см³ и т. пл. 284°;

* Эти соединения относятся к классу галоидоангидридов. Проявляют свойства соединений с полярной связью; при гидролизе дают две кислоты.— *Прим. ред.*

он сублимируется при 327°, плохо растворяется в эфире, образует аддукты с аммиаком и пиридином ($\text{TiF}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{TiF}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), реагирует с POCl_3 , SiHCl_3 по уравнениям

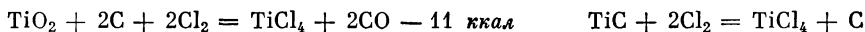


При обработке теплой водой тетрафторида титана получается кислота $\text{H}_2[\text{TiOF}_4]$, из которой концентрированием на холоду выделяют кристаллогидрат $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Действием фтористоводородной кислоты на тетрафторид титана получают бесцветную *гексафтортитановую кислоту* $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$, для которой известны соли *гексафтортитанаты* $\text{Me}^+[\text{TiF}_6]$, $\text{Me}^{2+}[\text{TiF}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+$, K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , а $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др.). Гексафтортитанаты можно получить обработкой TiF_4 растворами фторидов различных элементов или действием на $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$ растворов солей различных элементов.

Известен также *гептафтортитанат аммония* $(\text{NH}_4)_3[\text{TiF}_7]$.

Тетрахлорид титана, TiCl_4 , получают нагреванием порошкообразного металлического титана, карбида титана TiC или смеси двуокиси титана с сахарным углем в токе хлора, а также пропусканием паров CCl_4 над TiO_2 при нагревании:



В промышленности технический TiCl_4 получают хлорированием в хлораторе богатых титановых шлаков или концентратов рутила в присутствии углерода при 700°. Образующийся продукт загрязнен SiCl_4 , FeCl_3 , CoCl_3 , VOCl_3 и др. Искрывающее хлорирование титана из шлаков или концентратов рутила затруднено присутствием окислов CaO , MgO , MnO , SiO_2 , которые хлорируются при $\sim 1000^\circ$, превращаясь в CaCl_2 , MgCl_2 , MnCl_2 , летучие только выше 1200° . Летучие хлориды удаляются из хлоратора по трубопроводу в конденсаторы, а труднолетучие хлориды остаются в хлораторе в расплавленном состоянии в виде эвтектических смесей.

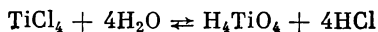
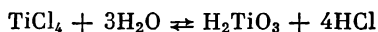
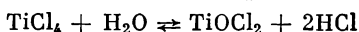
Для очистки TiCl_4 от FeCl_3 , SiCl_4 , VOCl_3 и др. используют процессы, которые основываются на различиях физических и химических свойств этих соединений.

Тетрахлорид титана — бесцветная (чуть желтоватая), сильно преломляющая, с едким запахом жидкость, дымящая на воздухе, гидролизующаяся при соприкосновении с водой; плотность 1,76 г/см³, т. затв. — 24,1°, т. кип. 136,5°. С аммиаком, пиридином, анилином, пиперидином, спиртами, эфирами, хлоридами PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 , SCl_4 и др. TiCl_4 образует аддукты, а с гидроокисями и хлоридами щелочных металлов — координационные соединения. Несколько примеров аддуктов: $\text{TiCl}_4 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 8, 6, 4$),

$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$, $2\text{TiCl}_4 \cdot \text{SCl}_4$; примеры галогенокомплексов: $\text{H}_2[\text{TiCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{TiCl}_4\text{Br}_2]$, $\text{H}_2[\text{TiCl}_4\text{I}_2]$, $\text{Na}_2[\text{TiCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{TiCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

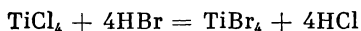
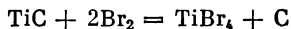
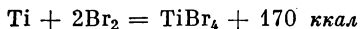
Тетрахлорид титана можно восстановить при нагревании металлическим магнием, кальцием, натрием, магниевокальциевым сплавом, гидридом натрия, водородом, серебром, сурьмой, алюминием, ртутью, цинком медью и др.

При гидролизе тетрахлорида титана получают хлорид титанила TiOCl_2 (при небольшом количестве воды) и ортотитановую кислоту H_4TiO_4 — при нормальной температуре — или метатитановую кислоту H_2TiO_3 — при 80° (при большом количестве воды):



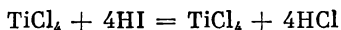
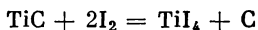
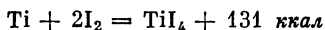
Известен кристаллогидрат $\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который выделяется при выпаривании сильноокислого водного раствора тетрахлорида титана в соляной кислоте. В вакууме соль $\text{TiCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ теряет 3 молекулы воды.

Тетрабромид титана, TiBr_4 , получают нагреванием порошкообразного металлического титана или карбида титана в парах брома, действием бромистого водорода на тетрахлорид титана при 130° , а также действием паров брома на смесь TiO_2 с углем (300°):



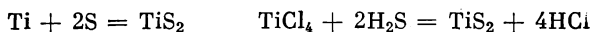
Тетрабромид титана представляет собой гигроскопичные, желтые, октаэдрические кристаллы с плотностью $3,25 \text{ г/см}^3$, гидролизующиеся при растворении в воде; т. пл. $38,3^\circ$, т. кип. 230° . С аммиаком дает аддукты, а с бромистоводородной кислотой — окрашенную в красный цвет гексабромтитановую кислоту $\text{H}_2[\text{TiBr}_6]$, образующую соли общей формулы $\text{Me}_2^+[\text{TiBr}_6]$, (где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$).

Тетраиодид титана, TiI_4 , получают действием паров иода на порошкообразный металлический титан при 400° или на карбид титана, а также обработкой тетрахлорида титана сухим иодистым водородом:

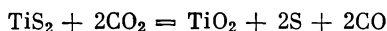
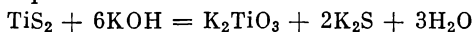


Тетраиодид титана представляет собой металлоподобные красные кубические кристаллы с т. пл. 155° и т. кип. 377° ; под действием теплой воды происходит гидролиз, с иодистоводородной кислотой TiI_4 образует гексаиодтитановую кислоту $\text{H}_2[\text{TiI}_6]$.

Дисульфид титана, TiS_2 , получают прямым взаимодействием исходных элементов при высокой температуре или пропусканием смеси TiCl_4 и H_2S через фарфоровую трубку при $800 - 850^\circ$:



Дисульфид титана образует желтые кристаллы с металлическим блеском; при обычных условиях они устойчивы на воздухе, в воде и разбавленных кислотах (H_2SO_4 , HCl и др.), взаимодействуют с расплавленным едким кали или с двуокисью углерода при нагревании; под действием HNO_3 или конц. H_2SO_4 разлагаются с выделением серы:



При прокаливании дисульфида титана на воздухе образуется двуокись титана и выделяется сернистый газ:

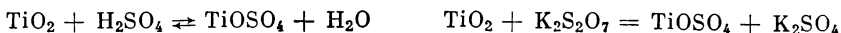


Известны аддукты тетрахлорида и тетрабромид титана с сероводородом: $2\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$, $\text{TiBr}_4 \cdot \text{H}_2\text{S}$, $\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S}$.

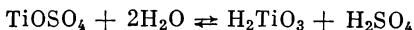
Дисульфат титана, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, образуется при действии SO_3 в SO_2Cl_2 на TiCl_4 и представляет собой бесцветное, сильно гигроскопичное вещество. В водном растворе образуется сульфат титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известны комплексные сульфаты, производные дисульфата титана общей формулы $\text{Me}_2^+[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]$, например $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{SO}_4)_3]$.

Сульфат титанила (оксисульфат титана), TiOSO_4 , получают обработкой двуокиси титана концентрированной серной кислотой или растворением в холодной воде охлажденного расплава двуокиси титана и пиросульфата калия:



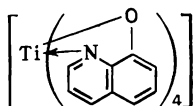
Сульфат титанила представляет собой белый порошок, растворимый в холодной воде и серной кислоте; в теплой воде происходит его гидролиз:



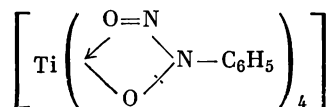
С сульфатами щелочных металлов TiOSO_4 образует комплексные соли общей формулы $\text{Me}_2^+[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, например, $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]$.

Хелатные соединения

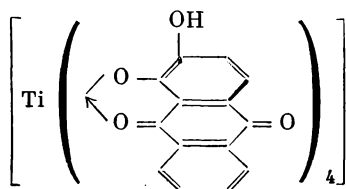
Соли четырехвалентного титана взаимодействуют в растворе при $\text{pH} = 2,7$ с 8-оксихинолином, образуя желтый осадок:



Ион Ti^{4+} с купферином $C_6H_5 - N(NO)ONH_4$ в холодных слабых растворах образует желтый трудно растворимый хелат:



В нейтральной среде соли четырехвалентного титана взаимодействуют с ализарином (1,2-диоксиантрахиноном), образуя красно-фиолетовый лак:

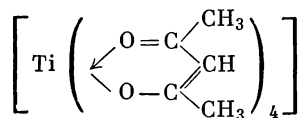


При обработке солей четырехвалентного титана в слабощелочной среде ($pH = 2 - 3$) 2,5%-ным раствором хромотроповой (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновой) кислоты $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3H)_2 \cdot 2H_2O$ образуется интенсивно окрашенное в коричнево-красный цвет вещество.

Пирокатехин (1,2-диоксибензол) $C_6H_4(OH)_2$ с растворами солей титана в слабощелочной среде дает желтое окрашивание.

Обработкой солянокислых растворов соединений титана спиртовым раствором морина (3,5,7, 2',4'-пентоксифлавона) получают комплексное соединение оранжево-красного или красновато-коричневого цвета.

Известен также тетраацетилацетонат титана формулы

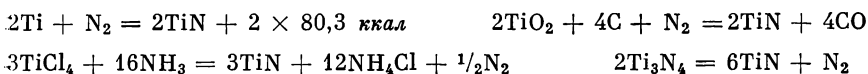


Помимо вышеприведенных соединений четырехвалентного титана известны и другие, например: титанаты Na_2TiO_3 , Na_4TiO_4 , $K_2TiO_3 \cdot 4H_2O$, $K_2H_2TiO_4 \cdot H_2O$, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, Ba_2TiO_4 , $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4 , $ZnTiO_3$, Zn_2TiO_4 , $MnTiO_3$, $FeTiO_3$, $Fe_4(TiO_4)_3$, $NiTiO_3$, $CoTiO_3$, $PbTiO_3$, селенид $TiSe_2$, селениты, селенаты, теллурид $TiTe_2$, нитрид Ti_3N_4 , амид $Ti(NH_2)_4$, тиоцианаты $Ti(SCN)_4 \cdot 8HSCN$, $TiO(SCN)_2 \cdot 2H_2O$, комплексы общей формулы $Me^+[TiO(SCN)_4]$, $Me_2[TiO(C_2O_4)_2]$, металлоорганические соединения $(C_5H_5)_2TiCl_2$, $(C_5H_5)_2TiBr_2$, $(C_5H_5)_2Ti(CH_3)_2$, $(C_5H_5)_2TiCl_2AlR_2$ и др.

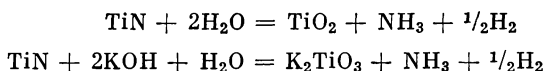
Соединения включения

Нитрид титана, TiN , образуется путем нагревания порошкообразного металлического титана при 800° в атмосфере азота, сильного нагревания тетрахлорида титана в токе аммиака, нагре-

вания при 1205° смеси двуокиси титана с углем в атмосфере азота, а также путем разложения нитрида Ti_3N_4 при нагревании:



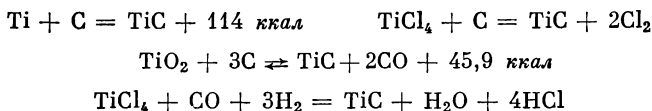
Нитрид титана представляет собой металлоподобный порошок бронзового цвета; он обладает высокой твердостью (8—9 по шкале Мооса), хорошо проводит электрический ток; плотность 5,1—5,28 г/см³, т. пл. 2947°. Под действием водяных паров или при обработке щелочами TiN разлагается.



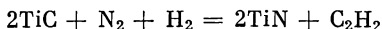
В плавиковой кислоте в присутствии энергичных окислителей растворяется. Применяется в качестве абразивного материала при шлифовке драгоценных камней.

Известен двойной нитрид $2Li_3N \cdot TiN$, или Li_6TiN_3 .

Карбид титана, TiC, всегда присутствует в титансодержащих сталях. В лаборатории может быть получен нагреванием смеси металлического титана с сахарным углем в электрической печи, прокаливанием смеси двуокиси титана с углем в пламени электрической дуги (1620°), нагреванием угольной нити в парах $TiCl_4$ и термической диссоциацией тетрахлорида титана в атмосфере окиси углерода и водорода:



Карбид титана образует металлоподобные черные кубические кристаллы с плотностью 4,70—4,95 г/см³; он обладает высокой твердостью (9 по шкале Мооса), тугоплавкостью (т. пл. 3137°), устойчив к истиранию (будучи менее хрупким, чем карбид вольфрама). При нагревании карбид титана взаимодействует с кислородом, галогенами и азотом. Нагреванием карбида титана при 1800—1900° в атмосфере водорода и азота получают нитрид титана и образуется ацетилен:



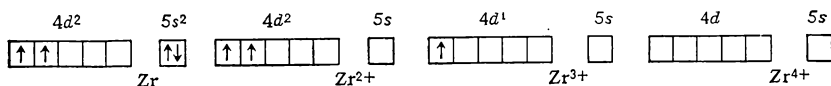
Карбид титана применяется в качестве раскислителя сталей, при изготовлении угольных электродов для дуговых ламп и в сочетании с карбидом вольфрама при получении сверхтвердых сплавов.

ЦИРКОНИЙ Zr

Z = 40; ат. вес = 91,22

Валентность (II), (III), IV, заряд (2+), (3+), 4+

Массовые числа природных изотопов 90, 92, 94, 91, 96

Электронная структура атома циркония: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^2 \cdot 5s^2$.Электронная структура атома и ионов Zr^{2+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} для 4d- и 5s-орбиталей:**ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА**

В старых легендах Востока говорится о красоте золотисто-желтых кристаллов минерала циркона и о красиво расцветенных его разновидностях — гиацинте, иаците и иаргоне. Кристаллы циркона $ZrSiO_4$ (с греческого «zēgs», что означает «драгоценный», или с персидского «ṭar gūn», означающее «цвет золота») применялись как драгоценные камни. Среди античных редкостей упоминается красный камень кристаллов эвдиалита (комплексный силикат циркония, кальция и натрия) и матурские бриллианты, попавшие в Европу с Цейлона. Из минерала циркона $ZrSiO_4$, привезенного с Цейлона в 1787 г., Клапрот впервые получил двуокись циркония.

В 1824 г. Берцелиус впервые получил загрязненный металлический цирконий восстановлением соединения $K_2[ZrF_6]$ при нагревании с металлическим калием или натрием.

Почти 100 лет металлический цирконий не удавалось получить в чистом виде из-за его сродства к другим элементам. Загрязненный металлический цирконий (будучи хрупким и обладая низкой механической прочностью) находил весьма ограниченное применение. В большей степени он использовался как добавка при получении специальных сталей, а также огнеупорных материалов (например, ZrO_2).

Порошкообразный металлический цирконий начали получать в 30-х годах. Металлический цирконий переводят в компактное состояние из порошка методом порошковой металлургии.

Металлический цирконий ядерной чистоты, полученный современными методами вакуумной металлургии, относится к основным материалам ядерной техники благодаря сочетанию химической и термической стойкости с особыми механическими и ядерными свойствами.

Соединения циркония в древности использовались как драгоценные камни, а в наши дни нашли применение для технических

целей, как и сам металл, являющийся конструкционным материалом для ядерных реакторов.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе цирконий встречается в виде соединений в различных минералах, достаточно распространенных в земной коре. Цирконий занимает 21-е место по распространенности элементов и его содержание в земной коре (16-километровая зона литосферы) составляет 0,025 вес.%. В земной коре циркония больше, чем многих других металлов, таких, как медь, цинк, олово, никель и свинец.

Соединениям циркония в природе сопутствуют главным образом соединения гафния.

К важнейшим минералам циркония относятся следующие.

Бадделейт (названный циркониевой землей), ZrO_2 , содержит до 73,9% циркония; загрязнен HfO_2 , U_3O_8 , ThO_2 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и др.; минерал желто-коричневого цвета, плотность 4,8—6 г/см³, твердость 6—7 по шкале Мооса, обладает высокой химической стойкостью. В природе бадделейт часто встречается вместе с ильменитом, рутилом, цирконом, пирохлором, магнетитом, апатитом, турмалином и др. и образуется при выветривании циркона и эвдиолита. Самые большие залежи бадделейта находятся в Бразилии.

Циркон (гиацинт), $ZrSiO_4$, содержит 49,5% Zr (загрязнен HfO_2 , Fe_2O_3 , CaO, иногда Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , P_2O_5 , ThO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , U_3O_8), встречается в виде бесцветных или желтых (иногда оранжевых, красных, редко зеленых в зависимости от примесей) тетрагональных кристаллов с плотностью 4,56 г/см³ и твердостью 7,5 по шкале Мооса. Разновидности циркония *циртолит* и *малакон* обычно радиоактивны. В природе циркону сопутствуют черная слюда, апатит, альбит, нефелин, флюорит и минералы редких земель. Залежи циркона находятся в Калифорнии, Норвегии, Бразилии, Австралии, Индии, США, Африке, Цейлоне и др. Циркон — основной источник получения циркония, он часто служит огнеупорным материалом при футеровке металлургических печей.

В числе других минералов циркония можно назвать эвдиалит (комплексный силикат циркония, кальция и натрия), эльпидит, катапсит (комплексные силикаты циркония) и др. Цирконий встречается и в некоторых минералах редких земель — в монаците, ксенотиме, тортейтите и др.

ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ЦИРКОНИЕВЫХ РУД

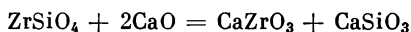
Для обогащения циркона применяется комплекс гравитационных, электромагнитных, электростатических и флотационных методов, а в случае бадделейта — гравитационные и электромагнитные.

Концентраты циркона можно разрушить спеканием с CaO или

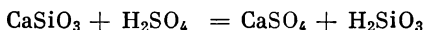
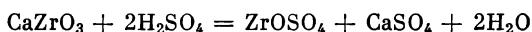
CaCO_3 , сплавлением с NaOH или Na_2CO_3 , спеканием с гексафторосиликатами, а также карбидизацией и хлорированием.

Переработка цирконовых концентратов спеканием с CaO или CaCO_3 и обработка продуктов спекания серной кислотой

Спеканием тонкоизмельченного концентрата циркона с CaO (взятого в 30%-ном избытке по отношению к стехиометрически необходимому количеству) или с CaCO_3 при 1300° во вращающейся цилиндрической печи получают CaZrO_3 и CaSiO_3 :



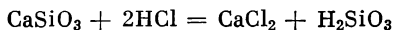
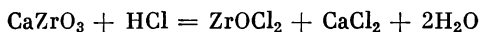
При действии на охлажденный продукт спекания конц. H_2SO_4 , взятой в 15%-ном (по весу) избытке, образуется растворимый в серной кислоте ZrOSO_4 , а также CaSO_4 и H_2SiO_3 , частично растворимые в воде:



Чтобы облегчить отделение метакремневой кислоты, добавляют коагулянт.

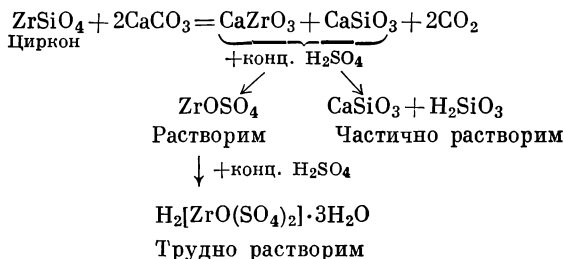
Если к 2 об. ч. раствора ZrOSO_4 прилить 1 об. ч. конц. H_2SO_4 , выпадают кристаллы $\text{H}_2[\text{ZrO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При действии на продукты спекания 15%-ным (по весу) избытком конц. HCl при $80-90^\circ$ протекают следующие реакции:



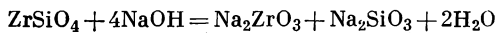
Путем добавления конц. HCl в охлажденные растворы хлоридов при 20° получают кристаллы $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Последовательность переработки циркона при спекании с CaCO_3 и обработки продукта спекания H_2SO_4 показана на следующей схеме:

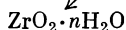


Последовательность переработки концентратов циркона мето-

дом сплавления с NaOH изображена ниже.

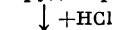


При добавлении горячей воды



Трудно растворим

Растворим

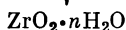


+



Растворим

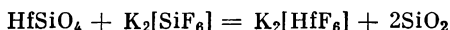
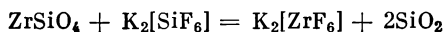
Трудно растворим



Трудно растворим

Переработка концентратов циркона спеканием с гексафторосиликатами

Спеканием измельченного концентрата циркона с $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ и KCl при 650—700° в цилиндрической вращающейся печи получают $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$:



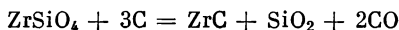
При охлаждении раствора, полученного обработкой продуктов спекания 1%-ным раствором HCl (на 1 вес. ч. продуктов спекания 7 вес. ч. 1%-ной HCl) при 85°, выпадают кристаллы $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$.

Поскольку растворимость соединения $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ в 78%-ном растворе HF при 20° равна 36,5 г/л, а соединения $\text{H}_2[\text{HfF}_6]$ — 72 г/л, эти две соли разделяют методом дробной кристаллизации.

Прокаливанием при 900° $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образующегося при обработке раствора $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ аммиаком, получают ZrO_2 , который содержит очень небольшие количества HfO_2 , Fe_2O_3 и TiO_2 .

Переработка концентратов циркона путем карбидизации и хлорирования

Прокаливанием при 1900—2000° смеси концентрата циркона с углем (20% по весу) получают карбид циркония ZrC, загрязненный SiO_2 :

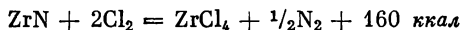
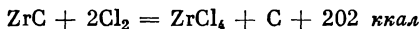


В действительности химический процесс протекает значительно сложнее, поскольку в присутствии воздуха наряду с карбидом циркония образуется и нитрид.

Хлорированием карбида и нитрида циркония при 350—450° (в стальных резервуарах) получают тетрахлорид циркония, загрязненный SiCl_4 и Fe_2Cl_6 .

Для очистки $ZrCl_4$ перегоняют при 450—600° после предварительного восстановления водородом Fe_2Cl_6 до $FeCl_2$.

Поскольку реакции хлорирования карбида и нитрида циркония изотермичны, нагревание необходимо только в начале процесса:



Переработка концентратов бадделеита

При кипячении концентратов бадделеита с HCl двуокись циркония остается в осадке, примеси же переходят в раствор. Затем двуокись циркония сплавляют с $NaHSO_4$ и холодный расплав обрабатывают водой для получения раствора $ZrOSO_4$, из которого под действием аммиака выделяется белый осадок $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

ОТДЕЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ОТ ГАФНИЯ

В минералах цирконию сопутствует гафний. При переработке концентратов руд гафний ведет себя так же, как и цирконий, поскольку эти элементы очень близки по химическим свойствам, обладают близкими значениями ионных радиусов (0,79 Å у иона Zr^{4+} и 0,78 Å у иона Hf^{4+}) и легко замещают друг друга в различных химических соединениях.

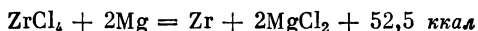
Чтобы получить «ядерно чистый» металлический цирконий, соединения циркония, служащие исходным материалом, не должны содержать соединений гафния.

Цирконий от гафния можно отделить дробной кристаллизацией гексафторосолей $K_2[ZrF_6]$, $K_2[HfF_6]$ или $(NH_4)_2[ZrF_6]$, $(NH_4)_2[HfF_6]$, сульфатосолей калия $K_2[Zr(SO_4)_3]$, $K_2[Hf(SO_4)_3]$, оксихлоридов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$, оксалатов, фосфатов и др. Кроме того, разделение возможно путем термического разложения смеси $(NH_4)_2[ZrF_6]$ и $(NH_4)_2[HfF_6]$, поскольку вначале возгоняются NH_4F , затем HfF_4 и в конце ZrF_4 . Применяются также дробная перегонка смеси $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$ (кипит при 360°) и $3HfCl_4 \cdot 2POCl_3$ (кипит при 355°), селективная экстракция органическими растворителями, такими, как трифторацетил-ацетон $F_3C - COCH_2 - CO - CH_3$, метилизобутилацетон, трибутилфосфат и др., адсорбция катионов Zr^{4+} , Hf^{4+} на катионитах и элюирование гафния соляной кислотой, а циркония — смесью азотной и лимонной кислот, адсорбция комплексных анионов циркония и гафния на ионообменных смолах с соляной кислотой или смесью соляной и фтористоводородной кислот в качестве элюанта; электролиз расплава $K_2[ZrF_6]$ с $NaCl$ (этот метод сочетают с процессами разделения, основанными на кристаллизации солей, являющихся электролитами).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЯ

Металлический цирконий получают восстановлением тетрахлорида циркония металлическим магнием или натрием в атмосфере гелия или аргона, восстановлением гексафторцирконата калия металлическим натрием в вакууме (или в атмосфере водорода, гелия, аргона и др.), термической диссоциацией тетрафторида циркония, электролизом расплава $K_2[ZrF_6]$ с KCl в атмосфере аргона, восстановлением двуокиси циркония металлическим натрием или кальцием (соответственно смесью металлического натрия и кальция) при нагревании в вакууме.

**Магнийтермическое восстановление тетрахлорида циркония
(метод Кроля)**



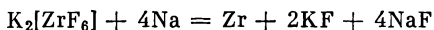
Магнийтермическим восстановлением тетрахлорида циркония в отсутствие $ZrOCl_2$ при 650° в реакторе из сплава инконеля (72,7 % Ni, 15 % Cr, 7 % Fe, 1 % Nb и 2,5 % Ti) в атмосфере гелия или аргона получают губчатый металлический цирконий, загрязненный следами магния, железа, титана, алюминия, марганца, кремния, кислорода, азота, углерода и хлора.

Из губчатого металлического циркония избыток магния и хлорида магния удаляют промывкой HCl или разб. HNO_3 и водой либо перегонкой в вакууме примерно при 800° .

Плавлением губчатого циркония в вакуумной электродуговой печи (соответственно в атмосфере инертного газа) или в печи с сфокусированным пучком электронов в высоком вакууме получают компактный металлический цирконий.

Тетрахлорид циркония можно восстановить до металлического циркония также металлическим натрием в атмосфере гелия или аргона при нагревании.

**Восстановление гексафторцирконата(IV) калия $K_2[ZrF_6]$
металлическим натрием (процесс Берцелиуса)**

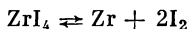


Восстановлением гексафтороцирконата(IV) калия металлическим натрием при 800° в вакууме или атмосфере водорода, гелия, аргона и др. в герметически закрытом сосуде получают порошок металлического циркония, загрязненный главным образом окислами.

Для очистки от KF и NaF порошкообразный металлический цирконий промывают водой, разб. HCl , затем снова водой и сушат при $50-60^\circ$ в вакууме.

Металлический цирконий в компактном состоянии получают плавлением в электродуговых печах (или в печах с сфокусированным пучком электронов) в вакууме или методами порошковой металлургии (см. раздел, посвященный титану).

Термическая диссоциация тетраиодида циркония
(процесс Ван-Аркеля — де Бура)



Этот процесс применяется в промышленности при очистке металлического циркония, полученного магнийтермическим восстановлением ZrCl_4 или $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ металлическим натрием (как описано выше).

При действии паров иода на порошкообразный или губчатый металлический цирконий, нагретый выше 400° , образуется тетраидид циркония ZrI_4 , который сублимируется при 431° и термически диссоциирует при 1200° .

Для получения металлического циркония по этому методу применяют аппаратуру, изображенную на рис. 3. В сосуд помещают сырой цирконий и иод, создают вакуум и затем нагревают, применяя наружный обогрев, примерно до 600° . Пары ZrI_4 , соприкасаясь с нагретой до 1400° циркониевой или вольфрамовой нитью, разлагаются, и цирконий осаждается на нити, а пары иода вновь вступают в реакцию с сырым цирконием.

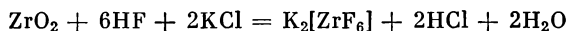
Полученный по этому процессу металлический цирконий пластичен и может подвергаться механической переработке (прокатываться, протягиваться, прессоваться и т. д.).

Электролиз расплава смеси $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ с KCl или NaCl

Электролизом смеси 30 вес. % $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и 70 вес. % KCl при $750\text{—}800^\circ$ в атмосфере аргона получают на катоде порошкообразный (или губчатый) металлический цирконий. На аноде выделяется хлор, в электролите накапливается HF .

Электролиз расплава осуществляется в графитовом тигле, который служит анодом. Катодом является металлический молибден.

Соединение $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ получают действием KCl на раствор ZrO_2 во фтористоводородной кислоте:



Используемые далее соединения $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ и KCl должны быть чистыми и высушенными в вакууме примерно при 120° , поскольку от степени их чистоты зависит чистота металлического циркония.

Для улавливания кислорода и азота аргон пропускают над нагретым до $800\text{—}850^\circ$ металлическим титаном или над нагретыми до 400° брусками металлического урана, а для осушки аргон

пропускают через колонки, содержащие P_4O_{10} . Металлический цирконий, полученный этим способом, очищают от KCl , KF , $K_2[ZrF_6]$, промывая нагретой до 60° водой, 10%-ной HCl и снова водой.

Металлический цирконий можно также получить электролизом расплава системы $K_2[ZrF_6] - NaCl$ при 850° в атмосфере аргона. Этот процесс в настоящее время используется в промышленности.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цирконий — блестящий, серебристо-белый металл с плотнейшей гексагональной (модификация α -Zr) и кубической объемно-центрированной (модификация β -Zr) кристаллическими структурами. Цирконий имеет плотность $6,25 \text{ г/см}^3$ при 20° и твердость 4,5 по шкале Мооса; он тугоплавок (т. пл. 1855° , т. кип. 4474°), диамагнитен, пластичен (ковкий, вязкий, тягучий); обладает высокой механической прочностью. Значение отношения механической прочности и плотности у металлического циркония меньше, чем соответствующие характеристики у специальных сталей и сплавов алюминия с магнием.

Для металлического циркония характерно большое удельное электросопротивление, малая теплопроводность и низкий коэффициент расширения.

Известны многочисленные сплавы металлического циркония с Mg , Al , Sn , Pb , Sb , Bi , Cu , Ag , Au , Cd , Ti , Hf , Th , V , Nb , Cr , Mo , W , Mn , Fe , Ni , C , Si , P , N , B и др.

Амальгамы циркония неизвестны. К интерметаллическим соединениям циркония относятся: $ZrCu_3$, $ZrCu_2$, $ZrMo_3$, ZrW_2 , Zr_2Fe_3 , $ZrNi_3$, $ZrNi_4$ и др.

Добавление небольших количеств Sn , Nb , Cr , Fe , Ni , Mo , Cu к металлическому цирконию приводит к повышению его коррозионной устойчивости, а добавка алюминия или титана уменьшает ее.

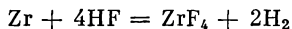
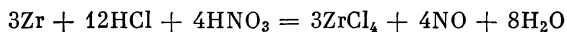
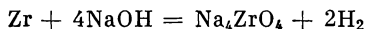
С химической точки зрения компактный металлический цирконий обладает пониженной активностью (напоминает титан) и проявляет высокую коррозионную устойчивость при температуре ниже 200° (занимая второе место после тантала).

При нагревании порошкообразный металлический цирконий взаимодействует с кислородом ($600-800^\circ$) и галогенами ($300-500^\circ$), образуя соответствующие соединения четырехвалентного циркония. При $1100-1800^\circ$ металлический цирконий вступает в реакцию с азотом или углеродом, образуя соответственно ZrN и ZrC . Нагревая в вакууме металлический цирконий в парах серы, получают ZrS_2 .

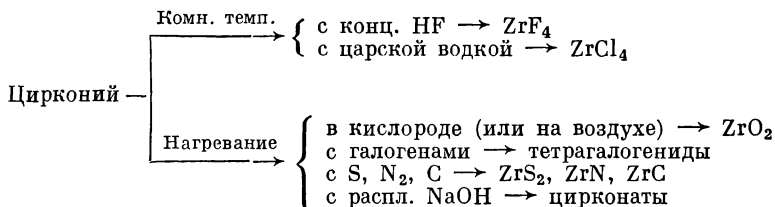
При 1000° модификация β -Zr активно поглощает водород с образованием гидрида ZrH_2 . По своей способности растворять

большие количества водорода при нагревании цирконий напоминает палладий.

Металлический цирконий не взаимодействует с водой, хлорной водой, разбавленными кислотами HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , концентрированными (до 65%-ной концентрации) HCl , HNO_3 , разбавленными или концентрированными щелочами, растворами хлорида натрия, хлорида кальция или других хлоридов. Растворяется только в расплавах гидроокисей щелочных металлов, царской водке и концентрированной фтористоводородной кислоте:



Химические свойства циркония иллюстрируются следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Ядерно чистый металлический цирконий используют в качестве конструкционного материала для термоядерных реакторов, поскольку он обладает низкой теплопроводностью, большой механической прочностью, высокой стойкостью к химической коррозии, очень низким сечением захвата тепловых нейтронов, т. е. не задерживает нейтроны, высвобождающиеся в результате цепной ядерной реакции при расщеплении топлива в реакторе. С точки зрения потребности в металлах для ядерной техники цирконий превосходит алюминий, магний и бериллий в качестве конструкционного материала для ядерных реакторов. Цирконий, применяемый для этих целей, не должен содержать примесей гафния, поскольку последний обладает большим эффективным сечением захвата нейтронов.

Благодаря высокой коррозионной устойчивости металлический цирконий применяется (вместо тантала и платины) для изготовления аппаратов, резервуаров, конденсаторов, испарителей, трубопроводов, насосов, кислотостойких клапанов и других изделий, используемых в химической промышленности. В костно-черепной хирургии пользуются скобками, шурупами и пластинками из циркония. Циркониевая фольга толщиной 0,03 мм применяется в каче-

стве радиационного фильтра в рентгеновских трубках с молибденовым антикатодом. Из циркония можно изготавливать свечи для двигателей внутреннего сгорания, термоэлементы, пирометры и др.

Металлический цирконий используют в качестве адсорбента в электронных трубках и высоковакуумной технике, поскольку он обладает способностью адсорбировать большие количества различных газов. Смесь циркониевого порошка с двуокисью свинца служит для покрытия нити накаливания в электронных лампах-вспышках (блиц-лампы).

Из листов циркония изготавливают фильтры, используемые в промышленности искусственных волокон. Порошок металлического циркония входит в состав патронного капсюля (он сокращает время между ударом бойка и вылетом пули) и в состав люминесцентных пиротехнических смесей, применяемых при изготовлении осветительных ракет, трассирующих снарядов и др.

Металлический цирконий и ферроцирконий или ферросиликоцирконий, добавленные в специальные стали, способствуют увеличению пластичности, износоустойчивости и химической стойкости этих сплавов. В сталеплавильном деле цирконий служит раскислителем и дегазантом, поскольку он проявляет большое сродство к кислороду, азоту, сере, фосфору, углероду и др. Стали с содержанием Zr 0,1% идут на изготовление броневых плит и листов. Из нержавеющей сталей с цирконием изготавливают корпуса газовых турбин.

В сплавы меди (латуни, бронзы) и никеля цирконий вводится и как легирующая добавка, и как дегазанти антиоксидант. Добавка циркония к этим сплавам обеспечивает увеличение твердости, коррозионной стойкости, электро- и теплопроводности.

Сплавы медь — цирконий служат для изготовления электрических контактов, сегментов коммутаторов, коллекторных колец, наконечников паяльников, поддерживающих крючков в электронных трубках и др.

Сплавы цирконий — алюминий — магний применяются в строительстве реактивных самолетов, космических ракет и в кораблестроении.

Интерметаллическое соединение $ZrPb$ используется в качестве камерной для зажигалок и для других пиротехнических целей.

Соединения ZrO_2 , $ZrSiO_4$, ZrC , ZrB относятся к термостойким материалам и широко применяются в современной технике.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные простые или координационные соединения циркония, в которых он выступает как четырехвалентный элемент, и ограниченное число соединений (низкой устойчивости), в которых он двух- и трехвалентен. Склонность к образованию коор-

динационных соединений у циркония выражена сильнее, чем у гафния, поскольку ионы циркония обладают большим поляризующим действием.

В табл. 22 приведены формулы и указан цвет многих соединений циркония.

Соединения двух- и трехвалентного циркония

Известно ограниченное число соединений (особенно галогенидов) двух- и трехвалентного циркония. Для них характерен черный цвет, восстановительный характер и более низкая устойчивость по сравнению с подобными соединениями титана.

Дифторид циркония, ZrF_2 , — твердое вещество черного цвета, диспропорционирующее при нагревании (1402°) в ZrF_4 и металлический цирконий.

Дихлорид циркония, $ZrCl_2$, получается в результате диспропорционирования трихлорида циркония при 330° в вакууме или при действии паров тетрахлорида циркония на нагретый до 1500° металлический цирконий:

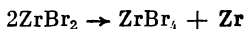


Дихлорид циркония представляет собой блестящее аморфное вещество черного цвета с плотностью $3,6 \text{ г/см}^3$; оно плохо растворяется в спирте, эфире, бензоле, растворяется при нагревании в концентрированных кислотах с выделением водорода. $ZrCl_2$ не устойчив, разлагается при 727° на $ZrCl_4$ и металлический цирконий, разлагает воду с выделением водорода.

Дибромид циркония, $ZrBr_2$, получают действием тетрабромид циркония на металлический цирконий при 1500° , а также термической диссоциацией трибромид циркония при 350° :



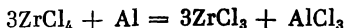
Дибромид циркония — неустойчивое вещество черного цвета; он разлагает воду с выделением водорода и диспропорционирует при нагревании (627°):



Диодид циркония, ZrI_2 , — неустойчивое вещество черного цвета, разлагающееся при 427° на ZrI_4 и металлический цирконий.

Трифторид циркония, ZrF_3 , — твердое вещество черного цвета, разлагающееся при 1327° на ZrF_4 и металлический цирконий.

Трихлорид циркония, $ZrCl_3$, получают нагреванием тетрахлорида циркония с металлическим алюминием в запаянной трубке примерно при 350° :



Трихлорид циркония представляет собой черное кристаллическое вещество с плотностью $3,0 \text{ г/см}^3$, разлагающееся при 330° в вакууме, разлагающее воду с выделением водорода и являющееся восстановителем по отношению к HgCl_2 , PbCl_2 , BiCl_3 и др.

Трибромид циркония, ZrBr_3 , получают восстановлением тетрабромид циркония водородом при 450° , металлическим цирконием при 500° или металлическим алюминием примерно при 350° .

Трибромид циркония образуется в виде черного порошка, он растворяется в воде с выделением водорода, распадается на ZrBr_4 и ZrBr_2 при 350° и на ZrBr_4 и металлический Zr при 827° , восстанавливает хроматы до соединений трехвалентного хрома, соли трехвалентного железа до двухвалентного, соединения двухвалентной меди до одновалентной, соли четырехвалентного титана до трехвалентного.

Триодид циркония, ZrI_3 , представляет собой черный порошок, который диспропорционирует при 927° на ZrI_4 и металлический цирконий.

Соединения четырехвалентного циркония

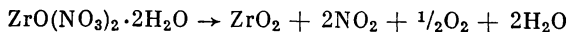
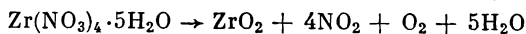
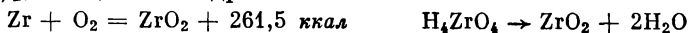
Известно много устойчивых соединений (простых или координационных) четырехвалентного циркония, в которых он входит в состав катионов Zr^{4+} , ZrO^{2+} , $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ или анионов ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , $[\text{ZrF}_6]^{2-}$, $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$, $[\text{ZrBr}_6]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$, $[\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ и др.

При гидролизе солей четырехвалентного циркония (в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе) образуются соли цирконила ZrO^{2+} или дицирконила $\text{Zr}_2\text{O}_3^{2+}$ и в конечном итоге гидратированная двуокись циркония $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — соответственно H_4ZrO_4 на холоду и H_2ZrO_3 при нагревании.

Большинство соединений четырехвалентного циркония — белые порошки или бесцветные кристаллы.

Неорганические соединения

Двуокись циркония, ZrO_2 , встречается в природе как минерал бадделит, но может быть получена также нагреванием металлического циркония в кислороде или прокаливанием на воздухе соединений H_4ZrO_4 , H_2ZrO_3 , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, ZrN , ZrC и др.:



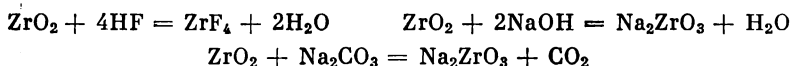
Двуокись циркония существует в виде белого порошка, бесцветных моноклинных кристаллов с плотностью $5,8 \text{ г/см}^3$, а также

Соединение	Окис- лы	Гидро- окиси и кислоты	Фториды и фторосоеди- нения	Хлориды и хлоро- соединения	Бромиды и бромосоеди- нения
Соединения циркония (II)	—	—	ZrF ₂ черный	ZrCl ₂ черный	ZrBr ₂ черный
Соединения циркония (III)	—	—	ZrF ₃ черный	ZrCl ₃ черный	ZrBr ₃ черный
Соединения циркония (IV)	ZrO ₂ бес- цвет- ная	H ₄ ZrO ₄ кислота или Zr(OH) ₄ студне- образная белая гидро- окись H ₂ ZrO ₃ кислота или ZrO(OH) ₂ студне- образная белая гидро- окись H ₂ ZrO ₅ белая кислота	ZrF ₄ бесцветный ZrOF ₂ ·2H ₂ O белый ZrF ₄ ·3H ₂ O или H ₂ [ZrOF ₄]·2H ₂ O H ₂ [ZrF ₆]·3H ₂ O Me ^I [ZrF ₅]·H ₂ O Me ₂ ^I [ZrF ₆]·nH ₂ O Me ₃ ^I [ZrF ₇] Me ₂ ^{II} [ZrF ₈]·(6 или 12)H ₂ O	ZrCl ₄ белый ZrOCl ₂ · ·8H ₂ O белый Zr ₂ O ₃ Cl ₂ белый Me ₂ ^I [ZrCl ₆]	ZrBr ₄ белый ZrOBr ₂ ·8H ₂ O бесцветный (C ₅ H ₅ NH) ₂ [ZrBr ₆]

Таблица 22

Иодиды и иодосоединения	Сульфиды	Сульфаты и сульфатосоединения	Хелатные соединения циркония(IV)	Соединения включения
ZrI_2 черный	—	—	$\left[Zr \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array} \right)_4 \right]$ <p style="text-align: center;">желтый</p>	$ZrH_{1,9}$ ZrN желтый
ZrI_3 черный	—	—	$\left[Zr \left(\begin{array}{c} \text{O}=\text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_4 \right]$ <p style="text-align: center;">желтый</p>	ZrB серый
ZrI_4 желтый $ZrOI_2 \cdot 8H_2O$ желтый $H_2[ZrI_6]$	ZrS_2 серо-фиолетовый $ZrOS$ желтый	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ или $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ бесцветный $Zr(SO_4)_2$ белый $H_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ $Me_2[Zr(SO_4)_3] \cdot nH_2O$ $Me_4[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$ $Me_4^I[Zr_4(OH)_8(SO_4)_6] \cdot 4H_2O$ $K_2[Zr_2O_3(SO_4)_2]$ $K_2[ZrO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ пероксосоединение	$\left[Zr \left(\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{SO}_3\text{Na} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array} \right)_4 \right]$ <p style="text-align: center;">красный</p> $\left[Zr \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{N} \quad \text{O}_2 \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \\ \text{—} \quad \text{—} \end{array} \right)_4 \right]$ <p style="text-align: center;">желтый</p>	ZrC черный

бесцветных тетрагональных кристаллов с плотностью 6,1 г/см³. Она тугоплавка и устойчива при повышенной температуре (т. пл. 2677°, т. кип. 4300°), диамагнитна, плохо растворима в воде, устойчива к действию различных химических реагентов, обладает более основным характером, чем TiO₂, и слабо выраженными кислотными свойствами, разрушается под действием фтористоводородной кислоты и сплавлением с гидроокисями или карбонатами щелочных металлов:



Двуокись циркония с окислами и хлоридами щелочных металлов образует метацирконаты общей формулы Me⁺ZrO₃.

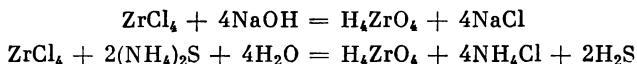
При нагревании двуокись циркония восстанавливается кальцием, магнием, сплавами кальция — натрия, магнием — натрия и электролитически в расплаве с CaCl₂.

Двуокись циркония — превосходный огнеупорный материал (обладает низкой теплопроводностью и малым коэффициентом расширения). Используется для изготовления тиглей, огнеупорных и кислотостойких кирпичей, фарфора и стекла (из которых изготавливаются электрические изоляторы повышенной термической стойкости), высококачественных эмалей и глазурей и очень устойчивых красок. Стекла и эмали, содержащие ZrO₂, устойчивы по отношению к кислотам или щелочам, но не устойчивы к резкому повышению температуры, поскольку при нагревании свыше 1000° моноклинная модификация переходит в тетрагональную.

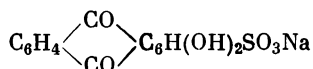
Высококачественные огнеупорные материалы получают из смеси ZrO₂, ZrSiO₄, MgO.

Из ZrO₂ изготавливают нити накаливания, которые применяются в проекционных лампах. Водная суспензия двуокиси циркония может служить в рентгенокопии как контрастное вещество.

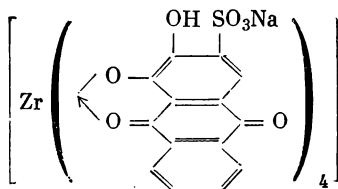
α-Циркониевая (ортоциркониевая) кислота, H₄ZrO₄, или *гидроокись циркония(IV)*, Zr(OH)₄, получается обработкой растворов солей четырехвалентного циркония щелочами, аммиаком, сульфидом аммония и др. (на холоду при pH = 2):



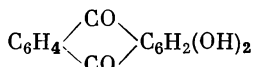
α-Циркониевая кислота представляет собой гелевидный белый осадок, легко образующий коллоидные растворы. Обладает амфотерным характером, растворяется в разбавленных кислотах и с алиларинсульфонатом натрия



дает красный осадок:

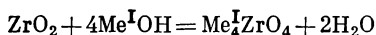


Колориметрическое определение циркония основывается на взаимодействии четырехвалентного циркония с ализарином



при $\text{pH} = 1-2$, при котором образуется красный лак.

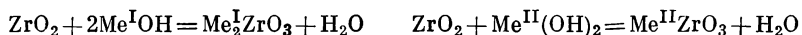
При сплавлении двуокиси циркония с избытком щелочи получают ортоцирконаты щелочных металлов:



β -Циркониевая (метациркониевая) кислота, H_2ZrO_3 , или *гидроокись цирконии*, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, получается обработкой при нагревании растворов солей четырехвалентного циркония с щелочами или при гидролитическом осаждении (например, раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при нагревании), а также при продолжительном кипячении ортоциркониевой кислоты.

β -Циркониевая кислота представляет собой студнеобразный белый осадок, плохо растворимый в воде и разбавленных кислотах и растворимый в спирте; по своим свойствам напоминает металолянную кислоту.

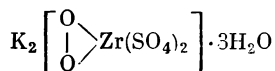
Сплавлением двуокиси циркония со стехиометрически необходимым количеством гидроокиси щелочного или щелочноземельного металла получают метацирконаты:



Метацирконаты CaZrO_3 (т. пл. 2550°) и MgZrO_3 применяются в качестве огнеупорных материалов.

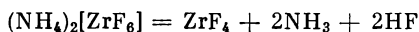
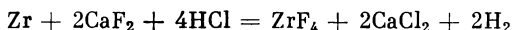
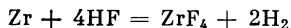
Пероксоциркониевые соединения. Обработкой слабокислых растворов соединений четырехвалентного циркония 30%-ной H_2O_2 (в течение продолжительного времени) получают *монопероксоциркониевую кислоту* H_4ZrO_5 в виде объемистого белого осадка.

Известен *пероксодисульфатоцирконат(IV) калия*



и тетрапероксоцирконат(IV) калия $K_4ZrO_8 \cdot 6H_2O$, который можно рассматривать как аддукт $K_4ZrO_4 \cdot 4H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

Тетрафторид циркония, ZrF_4 , получают действием при нагревании фтора или фтористого водорода на порошкообразный металлический цирконий, хлористого водорода на смесь металлического циркония и фторида кальция, а также действием плавиковой кислоты на $ZrCl_4$ или нагреванием гексафтороцирконата аммония:



Тетрафторид циркония образует бесцветные гексагональные кристаллы с плотностью $4,43 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 912° ; он растворим в плавиковой кислоте и фторидах щелочных металлов, менее растворим в воде.

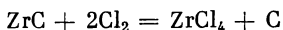
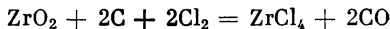
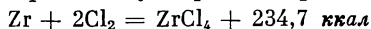
При концентрировании раствора, полученного обработкой гидратированной двуокиси циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$ плавиковой кислотой, выделяются кристаллы $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ или $H_2[ZrOF_4] \cdot 2H_2O$ — тетрафтороксоциркониевой кислоты.

Тетрафторид циркония образует фторосоли с многочисленными фторидами. Общие формулы фторосолей: $Me^+[ZrF_5] \cdot H_2O$, $Me_2^+[ZrF_6] \cdot nH_2O$, $Me_3^+[ZrF_7]$, $Me_3^+[ZrF_8] \cdot 6$ или $12H_2O$, где $Me^+ = K^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ и $Me^{2+} = Cu^{2+}$, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.

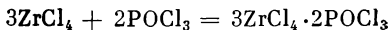
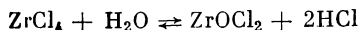
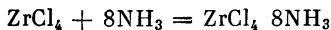
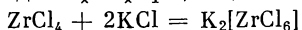
Самый устойчивый анион фторосоединений циркония $[ZrF_6]^{2-}$; он встречается как в кислоте $H_2[ZrF_6] \cdot 3H_2O$, так и в ее солях. K_2ZrF_6 представляет собой бесцветные ромбические призмы с плотностью $3,48 \text{ г/см}^3$ и ограниченной растворимостью в воде.

Дифторид цирконила, $ZrOF_2 \cdot 2H_2O$, при 200° теряет кристаллизационную воду.

Тетрахлорид циркония, $ZrCl_4$, получают действием при нагревании газообразного хлора на порошкообразный металлический цирконий, карбид ZrC , нитрид ZrN или на смесь двуокиси циркония с углем, а также обработкой двуокиси циркония четыреххлористым углеродом при нагревании:



Тетрахлорид циркония имеет вид блестящих белых кристаллов с плотностью $2,80 \text{ г/см}^3$; он сублимируется при 331° , растворяется в спирте, эфире, концентрированной соляной кислоте, хлоридах щелочных металлов и др., гидролизуетс водой, образует аддукты с аммиаком, многими органическими аминами, оксихлоридом фосфора, ацетоном и др.



Примерами аддуктов тетрахлорида циркония могут служить: $ZrCl_4 \cdot nNH_3$ (где $n = 8, 4, 2$), $ZrCl_4 \cdot 4CH_3NH_2$, $ZrCl_4 \cdot 4C_2H_5NH_2$, $ZrCl_4 \cdot 3C_3H_7NH_2$, $ZrCl_4 \cdot 4C_6H_5NH_2$, $ZrCl_4 \cdot 4C_5H_5N$, $ZrCl_4 \cdot 2C_{10}H_7N$, $3ZrCl_4 \cdot 2POCl_3$, $ZrCl_4 \cdot CH_3 - CO - CH_3$ и др.

Под действием безводной плавиковой кислоты $ZrCl_4$ превращается в ZrF_4 .

Известны гексахлороцирконаты натрия и калия.

Тетрахлорид циркония служит для получения металлического циркония.

Дихлорид цирконила, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, полученный гидролизом тетрахлорида циркония, представляет собой выветривающиеся белые тетраэдрические иглы; он растворим в холодной воде, спирте, эфире, при 150° теряет 6 молекул H_2O , а при 210° превращается в безводное соединение $ZrOCl_2$.

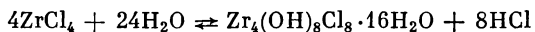
Из смеси спиртового раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с антраниловой кислотой $H_2N - C_6H_4 - COOH$ эфиром экстрагируется сероватрозовый осадок состава $H[ZrOCl_2 \cdot C_6H_5NH_2 - COO] \cdot 5H_2O$. При обработке спиртового раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ эфирным раствором бензидина $H_2N - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$ отделяется бело-кремовый осадок состава $ZrOCl_2 \cdot 2NH_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$. При добавлении эфира к смеси спиртового раствора $ZrOCl_2$ с диметилглиоксимом $HOH = C(CH_3) - C(CH_3) = NOH$ выпадает желтый осадок, в котором $ZrOCl_2$ и диметилглиоксим находятся в соотношении 1 : 1. В спиртовом растворе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ взаимодействует с мочевиной $H_2N - CO - NH_2$, образуя соединение $ZrOCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$, которое осаждается при добавлении ацетона, эфира или хлороформа.

Дихлорид бицирконила, $Zr_2O_3Cl_2$, получают более глубоким гидролизом тетрахлорида циркония или дихлорида цирконила:

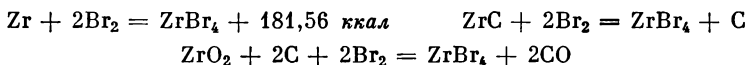
$$2ZrCl_4 + 3H_2O \rightleftharpoons Zr_2O_3Cl_2 + 6HCl \quad 2ZrOCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Zr_2O_3Cl_2 + 2HCl$$

Дихлорид бицирконила представляет собой плохо растворимое в воде белое твердое вещество.

Гидролизом тетрахлорида циркония можно получить и $Zr_4(OH)_8Cl_8 \cdot 16H_2O$:

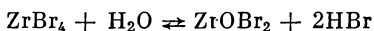


Тетрабромид циркония, $ZrBr_4$, получают обработкой при нагревании порошкообразного металлического циркония, карбида циркония или смеси двуокиси циркония с сахарным углем парами брома:



Тетрабромид циркония представляет собой белый (желтеющий при нагревании) микрокристаллический порошок или бесцветные кристаллы, сублимирующиеся при 357° , улетучивающиеся без

разложения при 400°, растворимые в спирте или эфире, очень гигроскопичные и гидролитически разлагающиеся на влажном воздухе или в воде:



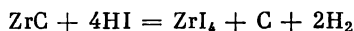
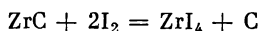
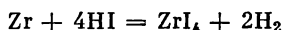
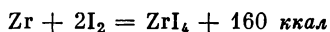
Известна пиридиновая соль кислоты $\text{H}_2[\text{ZrBr}_6]$ — очень неустойчивое соединение с формулой $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2[\text{ZrBr}_6]$.

Среди аддуктов тетрабромида циркония известны $\text{ZrBr}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{ZrBr}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{ZrBr}_4 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{ZrBr}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

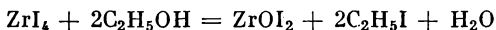
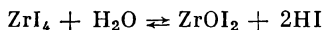
Дибромид циркониила, $\text{ZrOBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде расплывающихся на воздухе бесцветных игл, растворимых в холодной воде и в горячей конц. НВр.

Известен и дибромид дициркониила $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Br}_2$.

Тетраиодид циркония, ZrI_4 , получают обработкой металлического циркония парами иода при 400—500°, действием паров иода на нагретый карбид циркония, а также пропусканием иодистого водорода над металлическим цирконием при 340° или над карбидом циркония при 490°:



Тетраиодид циркония образует желтые октаэдрические кристаллы, сублимирующие при 431°, растворимые в эфире и бурно разлагающиеся в воде или спирте:

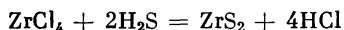
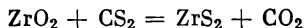
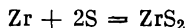


Известна также кислота $\text{H}_2[\text{ZrI}_6]$ и аддукты $\text{ZrI}_4 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{ZrI}_4 \cdot 6 - 7\text{NH}_3$, $\text{ZrI}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{ZrI}_4 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

Тетраиодид циркония служит для получения чистого металлического циркония и приготовления нитрида циркония ZrN .

Диiodид циркониила, $\text{ZrOI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, представляет собой гигроскопичные бесцветные иглы, превращающиеся в ZrI_4 и ZrO_2 при нагревании, растворимые в воде, спирте и эфире.

Дисульфид циркония, ZrS_2 , образуется при нагревании исходных элементов, а также взаимодействием двуокиси циркония ZrO_2 с парами CS_2 или тетрахлорида циркония с сероводородом:

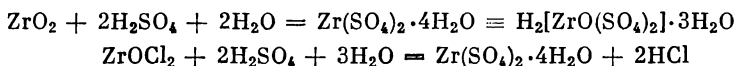


Дисульфид циркония образует серовато-фиолетовые гексагональные кристаллы с плотностью 3,87 г/см³, тугоплавкие и устойчивые на воздухе, в воде, HCl, разб. H_2SO_4 . При прокаливании дисульфида циркония на воздухе образуется ZrO_2 и выделяется SO_2 :

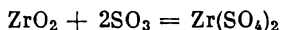


Сульфид цирконила (или оксисульфид циркония), $ZrOS$, представляет собой желтый порошок с плотностью $4,87 \text{ г/см}^3$, воспламеняющийся при нагревании.

Дисульфат циркония, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ или $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$, получают действием конц. H_2SO_4 на двуокись циркония или дихлорид цирконила:



Взаимодействие двуокиси циркония с трехокисью серы при 400° приводит к образованию безводной соли $Zr(SO_4)_2$:



Дисульфат циркония, рассматриваемый также как дисульфат-оксоциркониевая кислота $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$, представляет собой бесцветные ромбические кристаллы, трудно растворимые в спирте и растворимые в воде, подкисленной H_2SO_4 , поскольку при $pH > 2$ выпадают соли цирконила. При обработке дисульфата циркония избытком H_2SO_4 получается трисульфатциркониевая кислота $H_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$, для которой известны соли аммония $(NH_4)_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ и натрия $Na_2[Zr(SO_4)_3] \cdot 4H_2O$.

Дисульфат циркония взаимодействует при нагревании с растворами сульфатов щелочных металлов с образованием сульфатгидроксоцирконатов общей формулы $Me_4^+[Zr_4(OH)_8(SO_4)_8] \cdot 4H_2O$. При обработке дисульфата циркония растворами сульфатов щелочных металлов в присутствии серной кислоты получают сульфатцирконаты общей формулы $Me_n^+[Zr(SO_4)_3]$, $Me_n^+[Zr(SO_4)_4]$, например $K_4[Zr(SO_4)_4] \cdot 4H_2O$, $Na_4[Zr(SO_4)_4] \cdot nH_2O$, где $n = 3, 4, 11$.

Известен дицирконилдисульфат калия $K_2[Zr_2O_3(SO_4)_2]$.

Тетранитрат циркония, $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, выделяется концентрированием в вакууме при 15° (в присутствии P_4O_{10} и KOH) раствора H_4ZrO_4 или H_2ZrO_3 в конц. HNO_3 .

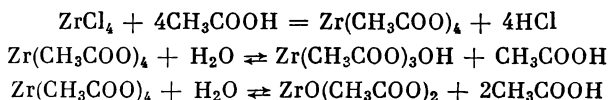
Тетранитрат циркония представляет собой очень гигроскопичные бесцветные кристаллы, растворяющиеся в воде с образованием тетранитратоксоциркониевой кислоты $H_2[ZrO(NO_3)_4] \cdot 4H_2O$, для которой известна соль калия $K_2[ZrO(NO_3)_4] \cdot 4H_2O$ — бесцветные кристаллы.

Концентрированием раствора кислот H_4ZrO_4 , H_2ZrO_3 в разб. HNO_3 получают бесцветные кристаллы динитратацирконила $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, растворимые в абсолютном спирте.

Если к спиртовому раствору динитрата цирконила добавить эфир, выпадают бесцветные кристаллы динитрата дицирконила $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$.

Ацетат циркония, $Zr(CH_3COO)_4$. При действии ледяной уксусной кислоты на тетрагидрид циркония получают тетраацетат циркония $Zr(CH_3COO)_4$, который гидролизуются в теплой воде,

образуя либо гидроксоацетат циркония $Zr(CH_3COO)_3(OH)$, либо диацетат цирконила $ZrO(CH_3COO)_2$:



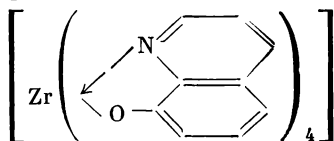
Ортосиликат циркония, $ZrSiO_4$, встречается в природе в виде различных разновидностей минерала циркона (см. раздел о распространенности циркония в природе).

Ортосиликат циркония представляет собой бесцветные кристаллы с плотностью $4,56 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2550° , твердостью 7,5 по шкале Мооса, плохо растворимые в воде. В кристаллической решетке циркона тетраэдры $[SiO_4]^{4-}$ изолированы, т. е. ионы кислорода, окружающие ион кремния, не принадлежат другим соседним тетраэдрам.

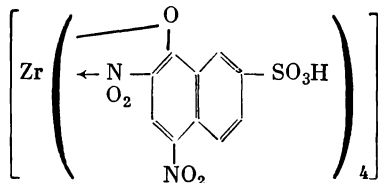
Известны многочисленные двойные силикаты, например $Na_4SiO_4 \cdot 2ZrSiO_4$, $Na_2SiO_3 \cdot ZrSiO_4$.

Хелатные соединения

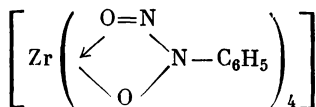
Ион Zr^{4+} в уксуснокислых (буферная смесь CH_3COOH с NH_4CH_3COO) или нейтральных растворах образует с 8-оксихинолином флюоресцирующий желтый осадок



Флавоновая (1-окси-2,4-динитро-7-нафталинсульфоная) кислота в сильноокислой среде (7,5 н. HCl) образует с ионом Zr^{4+} желтый осадок



В сильноокислых растворах (4 н. H_2SO_4 или 6 н. HCl) купферон $C_6H_5N(NO)ONH_4$ с ионом Zr^{4+} образует хелатное соединение



Известны также тетраацетилацетонат и тетрабензоилацетонат циркония, соединение четырехвалентного циркония с сализарином (лак), хелаты с эриохромцианином R, с пирокатехином фиолетовым, с ксиленолом оранжевым I, с аурамицином и др.

Тетраацетилацетонату и тетрабензоилацетонату циркония отвечают следующие формулы:

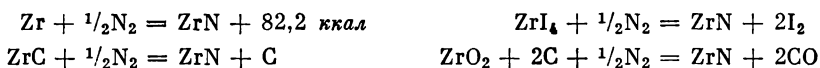


Помимо приведенных известны и другие соединения четырехвалентного циркония, например: метацирконаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ZrO}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{ZrO}_3$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , а $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}$, Mn^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , хлорат $\text{ZrO}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $4\text{ZrO}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{HClO}_4$, иодат $\text{Zr}(\text{IO}_3)_4$, гексаиодатоцирконаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Zr}(\text{IO}_3)_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ и др., селенид ZrSe_2 , селенит $\text{Zr}(\text{SeO}_3)_2$, селенат $\text{Zr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, сульфит $\text{Zr}(\text{SO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфатоцирконаты, амид $\text{Zr}(\text{NH}_2)_4$, имид $\text{Zr}(\text{NH})_2$, гипофосфит $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_4$, ортофосфаты $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$, $\text{ZrO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, дифосфат ZrP_2O_7 , арсенаты $\text{Zr}_3(\text{AsO}_4)_4$, ZrOHAsO_4 , силикоцирконаты, хроматы, молибдаты, вольфраматы, ацетаты $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, формиат $\text{Zr}(\text{HCOO})_4$, бензоат $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4$, оксалаты $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_4\text{ZrO}_4$, оксалатоцирконаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , кислота $\text{H}_4[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, цитраты $\text{K}[\text{ZrO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$, манделаты $\text{Zr}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3)_4$, $\text{ZrO}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$, металлоорганические соединения $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrBr}_2$ и др.

Соединения включения

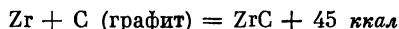
Известны гидрид ZrH_2 , нитрид ZrN , карбид ZrC и борид ZrB циркония.

Нитрид циркония, ZrN , получают нагреванием в вакууме или без доступа кислорода порошкообразного металлического циркония, карбида циркония, тетраиодида циркония или смеси двуокиси циркония с углем (сажей) в атмосфере азота при 1100—1200°:



Нитрид циркония образуется в виде желтых очень хрупких кристаллов с твердостью 8 по шкале Мооса и т. пл. 2985°; он устойчив при высокой температуре, обладает низкой химической активностью, легко хлорируется.

Карбид циркония, ZrC , получают нагреванием порошкообразного металлического циркония с углем в электродуговой печи или восстановлением двуокиси циркония сажей при 1900—2100° или при более низкой температуре в вакууме:



Карбид циркония образует блестящие серовато-черные металлоподобные твердые (твердость 8—9 по шкале Мооса) кристаллы с т. пл. 3532° и т. кип. 5100° . Он плохо растворим в воде, растворим в HF , HNO_3 , H_2SO_4 , царской водке и в расплавленных щелочах, устойчив к воде, легко взаимодействует при нагревании с хлором, бромом, йодом, кислородом, азотом и др.; хороший проводник электрического тока.

Карбид циркония служит шлифовальным материалом, заменителем алмаза для резки стекла, для изготовления огнеупорных электродов и тиглей; он служит также исходным соединением для получения галогенидов циркония.

Известен дикарбид циркония ZrC_2 .

Диборид циркония, ZrB_2 , получают нагреванием порошкообразных металлического циркония и бора без доступа воздуха.

Диборид циркония представляет собой гексагональные кристаллы с плотностью $6,085 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 2990° , хорошо проводящие электричество. Известны бориды ZrB , Zr_3B_4 .

ГАФНИЙ Hf

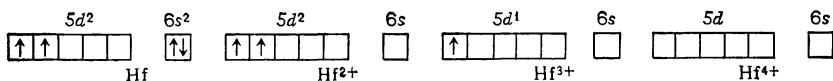
$Z = 72$; ат. вес = 178,49

Валентность (II), (III), IV; заряд $(2+)$, $(3+)$, $4+$

Массовые числа природных изотопов 180, 178, 177, 179, 176 и 174

Электронная структура атома гафния: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^2 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома гафния и ионов Hf^{2+} , Hf^{3+} , Hf^{4+} для $5d$ - и $6s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В прошлом веке считали, что цирконию в природе сопутствует элемент, который называли «норием», а затем «жаргонием», «эвксением» и «океанием». Однако эти названия быстро исчезли, поскольку существование предполагаемого элемента доказать не удалось. Долгое время элемент с атомным номером 72 искали в минералах редких земель.

В 1909 г. Урбан объявил об открытии в одном из минералов редких земель элемента с атомным номером 72, который был им назван «кельтием». Его считали трехвалентным.

На основании теории Нильса Бора о строении атомов было показано, что ряд редкоземельных металлов должен заканчиваться элементом с атомным номером 71 и что элемент с атомным номером 72 должен иметь свойства, отличные от редкоземельных металлов. Согласно теории строения атомов, элемент с атомным номером 72 является гомологом циркония и его нужно искать среди четырехвалентных элементов, соответственно в минералах циркония.

Хотя металлический цирконий, содержащий свыше 10% гафния, был получен Берцелиусом в 1824 г., все же металлический гафний был выделен значительно позднее из-за очень близких к цирконию физических и химических свойств.

В одной из лабораторий Копенгагена в 1923 г. Хевеши и Костер на основании закона Мозли, подвергая рентгеноструктурному анализу один из минералов циркония, открыли элемент с атомным номером 72 и назвали его «гафнием» по старому латинскому названию города Копенгагена (Hafniae).

Почти 40 лет после открытия гафния отделение циркония от гафния было одной из наиболее важных проблем в технологии редких элементов.

Если в металлургии некоторых металлов, электротехнике, производстве керамики и других отраслях цирконий и гафний или их соединения могут быть использованы без разделения, то в ядерной технике разделение этих двух элементов абсолютно необходимо, поскольку цирконий и гафний обладают сильно различающимися сечениями захвата нейтронов и их нельзя использовать вместе.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Гафний более распространен, чем серебро и золото, и его содержание в земной коре составляет $4,0 \cdot 10^{-4}$ вес.%. В природе гафний всегда встречается в виде соединений, особенно в минералах циркония.

Содержание гафния в минералах циркония (бадделейт, циркон и его разновидности — циртолит, малакон и др.) составляет 0,5—4 вес.% по отношению к содержанию циркония.

Тортвейтит, $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, содержит малые количества ZrO_2 и HfO_2 .

Присутствие гафния было установлено и в некоторых метеоритах.

ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ГАФНИЕВЫХ РУД

Руды циркония, содержащие гафний, обогащают комплексным способом, включающим гравитационные, электромагнитные, электростатические и флотационные методы.

Концентраты силикатов циркония и гафния перерабатываются спеканием с $K_2[SiF_6]$ и KCl при $650-700^\circ$ (процесс описан в разделе, посвященном переработке концентратов циркония), в результате чего получают раствор, из которого дробной кристаллизацией отделяют $K_2[ZrF_6]$ от более растворимого $K_2[HfF_6]$.

При нагревании измельченных концентратов силикатов циркония и гафния с плавиковой кислотой и последующей обработке KF или NH_4F получают растворы, которые содержат $K_2[ZrF_6]$, $K_2[HfF_6]$ или $(NH_4)_2[ZrF_6]$, $(NH_4)_2[HfF_6]$. Дробной кристаллизацией сначала отделяют гексафтороцирконаты, поскольку они менее растворимы, чем гексафторогафниаты.

Действием концентрированной H_2SO_4 на измельченные концентраты силикатов циркония и гафния при нагревании с последующей обработкой K_2SO_4 получают раствор, который содержит $K_2[Zr(SO_4)_3]$ и $K_2[Hf(SO_4)_3]$. Дробной кристаллизацией сначала отделяют менее растворимый $K_2[Hf(SO_4)_3]$, затем $K_2[Zr(SO_4)_3]$.

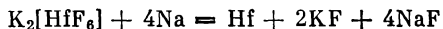
Отделение гафния от циркония осуществляется методами описанными при разделении циркония и гафния.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАФНИЯ

Производство губчатого металлического гафния по процессу Кроля основано на металлотермическом восстановлении тетрахлорида гафния металлическим магнием или натрием в атмосфере гелия или аргона при 850° :



Порошкообразный металлический гафний получают восстановлением гексафторогафниата(IV) калия натрием при нагревании в атмосфере гелия или аргона (процесс Берцелиуса):



Бруски металлического гафния образуются в результате термической диссоциации тетраиодида гафния в вакууме при 600° (процесс Ван-Аркеля и де Бура). Тетраиодиды, образующиеся в результате взаимодействия исходных элементов при 300° , сублимируются при 427° и подвергаются термической диссоциации в интервале температур $1100-1400^\circ$.

Для получения гафния используют ту же аппаратуру, что и для получения циркония соответствующим методом.

Металлический гафний в компактном виде получают плавлением порошкообразного или губчатого металлического гафния в электродуговых печах (или в печах с сфокусированным пучком электронов) в вакууме, а также спеканием порошка методами порошковой металлургии (см. раздел, посвященный титану).

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

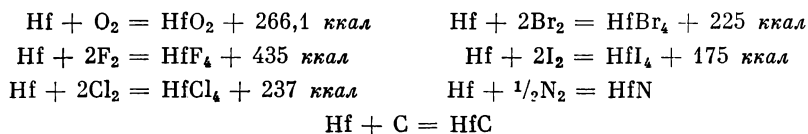
Гафний — блестящий серебристо-белый металл с плотной гексагональной или кубической объемно-центрированной структурой. Он относится к тяжелым металлам: плотность $13,31 \text{ г/см}^3$ при 20° . Металл тугоплавкий, т. пл. 2222° , т. кип. 5280° . В чистом состоянии металлический гафний очень пластичен, мягок (легко прокатывается и протягивается). Гафний хорошо проводит электрический ток, обладает высокой электронной эмиссией и в отличие от циркония имеет большое эффективное сечение захвата тепловых нейтронов, уступая в этом отношении только гадолинию. Эмиссионный спектр гафния богат спектральными линиями.

К элементам, образующим сплавы с гафнием, относятся железо, медь, серебро, алюминий, цирконий, магний, молибден, вольфрам, углерод, кремний, фосфор, азот и др.

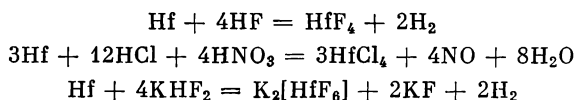
С химической точки зрения металлический гафний проявляет низкую активность и очень напоминает цирконий.

При нормальной температуре на воздухе поверхность металлического гафния покрывается плотно прилегающей защитной пленкой HfO_2 .

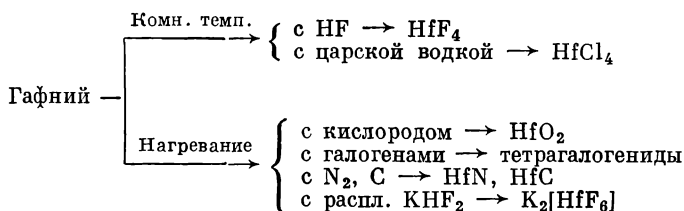
При нагревании металлический гафний взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом и углеродом:



Гафний растворяется в концентрированной фтористоводородной кислоте и царской водке, а также в расплавленном KHF_2 :



Химическая активность металлического гафния иллюстрируется следующей схемой:



Соединение	Окис- лы	Гидроокиси	Фториды и фто- росоединения	Хлорид и хлоро- соединения
Соединения двухва- лентного гафния	—	—	—	—
Соединения трехва- лентного гафния	—	—	—	—
Соединения четырех- валентного гафния	HfO ₂ Бес- цвет- ный	$\begin{array}{c} \text{Hf(OH)}_4 \\ \text{Белый} \\ \text{HO} \diagup \text{Hf} \diagdown \text{O—OH} \\ \text{HO} \quad \quad \text{OH} \\ \text{Бесцветный} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HfF}_4 \\ \text{Бесцветный} \\ \text{H}_2[\text{HfOF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{Me}_2^{\text{I}}[\text{HfF}_6] \\ \text{Me}_3^{\text{I}}[\text{HfF}_7] \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HfCl}_4 \\ \text{Бесцветный} \\ \text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{M}_2\text{O} \\ \text{Бесцветный} \\ \text{Me}_2^{\text{I}}[\text{HfCl}_6] \end{array}$

ПРИМЕНЕНИЕ

Стержни металлического гафния применяются в ядерной технике как материал, регулирующий мощность ядерного реактора благодаря большой способности к захвату нейтронов.

Из металлического гафния изготавливают нити и катоды для электронных трубок, поскольку он тугоплавок и обладает способностью к высокой электронной эмиссии.

Гафний — это металл современной техники; он применяется в турбореактивных двигателях, ракетах, спутниках и др., а также в высоковакуумной технике, обладая свойством сильно поглощать газы (свойство, характерное и для титана, и циркония).

В производстве сталей, латуней и бронз металлический гафний используется в качестве легирующей добавки, дегазанта и раскислителя.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно небольшое количество простых и координационных неустойчивых соединений двух- и трехвалентного гафния и относительно большое число устойчивых соединений четырехвалентного гафния.

В табл. 23 приведены формулы и указан цвет ряда соединений гафния.

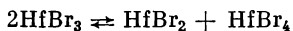
Таблица 23

Бромиды	Иодиды	Сульфогафние- вые кислоты и сульфо- соединения	Хелатные соединения гафния (IV)	Соеди- нения вклю- чения
HfBr_2 Черный	—	—	$\left[\text{Hf} \left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right) \right]_4$ <p>Желтый</p>	HfH_2 HfB_2 Серые HfN Жел- тый
HfBr_3 Черно-синий	—	—		
HfBr_4 Бесцветный $\text{HfOBr}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Бесцветный	HfI_4 Жел- тый	$\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$ Белый $\text{H}_2[\text{HfO}(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_3[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$ $\text{K}_2[\text{HfO}_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Пероксосоединение	$\left[\text{Hf} \left(\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \\ \text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \end{array} \right) \right]_4$ <p>Желтый</p>	HfC Корич- невый

Соединения двух- и трехвалентного гафния

Известно очень немного соединений (особенно галогенидов) двух- и трехвалентного гафния; для них характерны восстановительные свойства и низкая устойчивость; окрашены они, как правило, в темные цвета.

Дибромид гафния, HfBr_2 , получают в результате диспропорционирования трибромида гафния в вакууме при 300° :



Дибромид гафния — черное твердое вещество, самовоспламеняющееся на воздухе и разлагающееся при нагревании до 400° в вакууме по уравнению



Трибромид гафния, HfBr_3 , получают восстановлением тетрабромида гафния при нагревании в атмосфере водорода или с металлическим алюминием. Это твердое черно-синее вещество, которое при нагревании в вакууме до 300° диспропорционирует на HfBr_4 и HfBr_2 .

Соединения четырехвалентного гафния

Известны многочисленные устойчивые соединения (простые и координационные) четырехвалентного гафния, в которых

он может встречаться как в виде катиона Hf^{4+} , HfO^{2+} , так и в виде аниона $[\text{HfF}_6]^{2-}$, $[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ и др.

Гидролизом солей четырехвалентного гафния получают соли гафнила HfOX_2 (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$ и др.). При более глубоком гидролизе образуется гидратированная двуокись гафния $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Hf}(\text{OH})_4$.

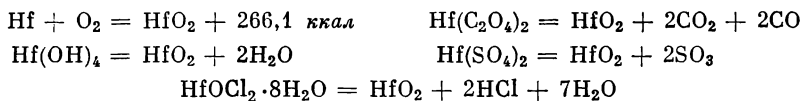
Большинство соединений четырехвалентного гафния представляют собой бесцветные кристаллы или белые порошки.

Ион Hf^{4+} похож на ион Zr^{4+} , поскольку оба иона обладают аналогичным строением внешних электронных уровней и очень близкими значениями атомных радиусов.

Координационные соединения гафния характеризуются более низкой устойчивостью, чем аналогичные соединения циркония.

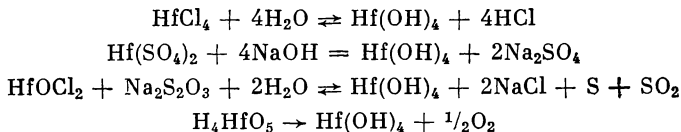
Неорганические соединения

Двуокись гафния, HfO_2 , образуется при горении металлического гафния в кислороде или при прокаливании гидроокиси, диоксидата, дисульфата гафния, дихлорида гафнила и других соединений гафния:



Двуокись гафния может существовать в виде порошка, бесцветных моноклинных кристаллов с плотностью $9,98 \text{ г/см}^3$ или бесцветных тетрагональных кристаллов с плотностью $10,47 \text{ г/см}^3$; последние имеют т. пл. 2790° , плохо растворимы в воде, диамагнитны, обладают более основным характером, чем ZrO_2 , и обнаруживают каталитические свойства.

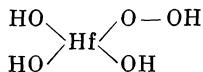
Гидроокись гафния(IV), $\text{Hf}(\text{OH})_4$, или *гидратированная двуокись гафния*, $\text{HfO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получается глубоким гидролизом солей четырехвалентного гафния при нагревании; обработкой растворов солей, четырехвалентного гафния растворами щелочей, тиосульфата натрия, гидроокиси аммония и разложением пероксогафниатов:



Гидроокись гафния получается в виде белого осадка, растворяющегося при добавлении щелочей и перекиси водорода с образованием пероксогафниатов.

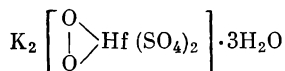
Пероксогафниевые соединения. Обработкой при низкой температуре водного раствора дисульфата гафния

раствором щелочи или гидроокиси аммония с последующим добавлением 30%-ного раствора H_2O_2 получают *пероксогидроокись гафния*

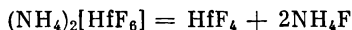


которая выделяется в виде бесцветных кристаллов при добавлении спирта.

При нагревании ацетилацетоната гафния $\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ с конц. H_2SO_4 и K_2SO_4 в присутствии перекиси водорода получается *пероксодисульфатогафниат(IV) калия*



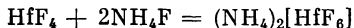
Тетрафторид гафния, HfF_4 , получается термическим разложением соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{HfF}_6]$ в токе азота при 300° в платиновой трубке:



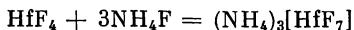
Тетрафторид гафния образует бесцветные кристаллы с плотностью $7,13 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 927° ; соль растворима в воде и образует координационные соединения с фторидами щелочных металлов или аммония, например $\text{K}_2[\text{HfF}_6]$, $\text{K}_3[\text{HfF}_7]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{HfF}_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{HfF}_7]$.

Из водного раствора тетрафторида гафния выпадают кристаллы $\text{H}_2[\text{HfOF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или $\text{HfF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

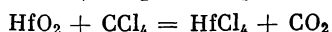
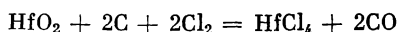
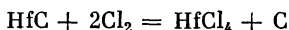
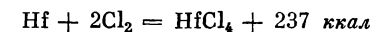
Гексафторогафниат аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{HfF}_6]$, представляет собой бесцветные псевдогексагональные призмы, которые выпадают при растворении гидроокиси гафния $\text{Hf}(\text{OH})_4$ в стехиометрически необходимом количестве гидрофторида аммония или при обработке тетрафторида гафния стехиометрически необходимым количеством фторида аммония:



При обработке тетрафторида гафния избытком фторида аммония получается $(\text{NH}_4)_3[\text{HfF}_7]$, растворимость которого в воде ограничена:



Тетрахлорид гафния, HfCl_4 , получают хлорированием при нагревании металлического гафния, карбида гафния или смеси двуокиси гафния с углем, а также действием паров CCl_4 на двуокись гафния примерно при 300° :

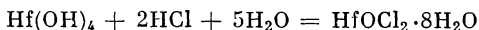


Тетрахлорид гафния представляет собой белый порошок, который сублимируется при 317° и образует аддукты с хлоридами и оксихлоридами фосфора, например $2\text{HfCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, $3\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{POCl}_3$.

Металлотермическим восстановлением тетрахлорида гафния с магнием или натрием получают металлический гафний.

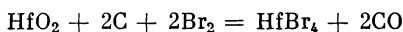
Известны хлорогафниаты общей формулы $\text{M}_2^+[\text{HfCl}_6]$.

Дихлорид гафнила, $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, выпадает при концентрировании раствора, полученного действием разб. HCl на гидроокись гафния:



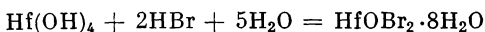
Дихлорид гафнила образует бесцветные тетраэдрические кристаллы, растворимые в воде; их растворимость в соляной кислоте меньше, чем $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Тетрабромид гафния, HfBr_4 , получают действием паров брома на нагретую до 500° смесь двуокиси гафния с сахарным углем:

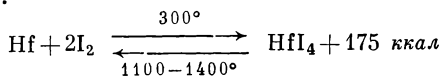


Тетрабромид гафния представляет собой бесцветные кристаллы, сублимирующиеся при 322° .

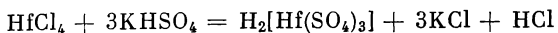
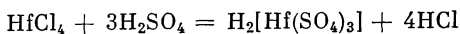
Дибромид гафнила, $\text{HfOBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде бесцветных кристаллов при концентрировании раствора, полученного действием разб. HBr на гидроокись гафния:



Тетраиодид гафния, HfI_4 , получают прямым взаимодействием исходных элементов при 300° ; он представляет собой желтые кристаллы, сублимирующиеся при 427° и термически диссоциирующие при 1400° :



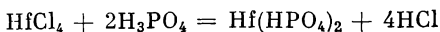
Трисульфатогафниева кислота, $\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$, получается обработкой тетрагалогенидов гафния конц. H_2SO_4 или их сплавлением с KHSO_4 :



Трисульфатогафниева кислота представляет собой белое растворимое в воде вещество. При концентрировании водного раствора $\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$ выпадают кристаллы $\text{H}_2[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При обработке солей четырехвалентного гафния серной кислотой и сульфатами щелочных металлов образуются *сульфатогафниаты* общей формулы $\text{M}_2^+[\text{Hf}(\text{SO}_4)_3]$.

Гидрофосфат гафния, $\text{Hf}(\text{HPO}_4)_2$, получают обработкой сильно солянокислых растворов солей гафния ортофосфорной кислотой:



Гидрофосфат гафния — белый осадок, растворимый в H_2SO_4 и HF .

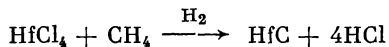
Помимо описанных известны и другие соединения четырехвалентного гафния, например диметафосфат гафнила $\text{HfO}(\text{PO}_3)_2$, дифосфат HfP_2O_7 , ортофосфат $\text{Hf}_3(\text{PO}_4)_4$, дигидроортофосфат гафнила $\text{HfO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ацетил-ацетонат $\text{Hf}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, тартрат и др.

Соединения включения

Нитрид гафния, HfN , получают нагреванием порошкообразного металлического гафния при $1100\text{--}1200^\circ$ в атмосфере азота или аммиака (в молибденовой лодочке) или путем термической диссоциации тетраиодида гафния в атмосфере азота.

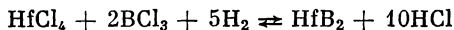
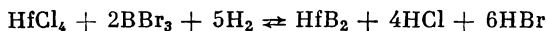
Нитрид гафния образует твердые металлоподобные желтые кристаллы. Они тугоплавки (т. пл. 3310°) и хорошо проводят электрический ток.

Карбид гафния, HfC , получают нагреванием порошкообразного металлического гафния или двуокиси гафния с углем (сажей) в электрической печи либо пропусканием газообразной смеси HfCl_4 , CH_4 и H_2 над нагретой вольфрамовой проволокой:



Карбид представляет собой металлоподобные тяжелые коричневые кристаллы (плотность $14,19 \text{ г/см}^3$); они тверды и тугоплавки (т. пл. 3887°), обладают хорошей электропроводностью; могут служить в качестве шлифовального материала или заменителя алмаза при резке стекла.

Диборид гафния, HfB_2 , получают пропусканием газообразной смеси HfCl_4 , BBr_3 (или BCl_3) и H_2 над вольфрамовой проволокой, нагретой примерно до 2300° :



Диборид гафния образует твердые серые кубические кристаллы с металлическим блеском; плавится при 3062° , хорошо проводит электрический ток.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА ВАНАДИЯ)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе V группы периодической системы химических элементов находятся переходные металлы ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta).

В табл. 24 приведена электронная структура атомов ванадия, ниобия и тантала.

Таблица 24

	K		L			M					N				O			P		
Элемент	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d			
V	23	2	2	6	2	6	3	2												3d ³ 4s ²
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4	—	1								4d ⁴ 5s ¹
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	2					5d ³ 6s ²

Атомы этих элементов имеют по 1—2 электрона на последнем электронном уровне и 2.6.3 или 2.6.4 электрона на предпоследнем электронном уровне. Орбитали 3d у ванадия, 4d у ниобия и 5d у тантала заполнены электронами неполностью. В химических реакциях атомы ванадия, ниобия и тантала могут участвовать 2, 3, 4 и 5 электронами, образуя соединения, в которых эти элементы двух-, трех-, четырех- и пентавалентны. Помимо соединений, в которых ниобий и тантал выступают как двух-, трех-, четырех- и пентавалентные, известны окиси Nb₂O и Ta₂O — единственные соединения одновалентных ниобия и тантала. Наиболее устойчивы соединения элементов подгруппы ванадия, в которых они пентавалентны, поскольку при отдаче 5 электронов структура атомов этих элементов приобретает устойчивую конфигурацию из 8 электронов. У ванадия, ниобия и тантала склонность к проявлению валентности ниже пяти уменьшается с увеличением атомного номера.

В табл. 25 приведены наиболее важные константы элементов подгруппы ванадия.

Таблица 25

Элемент	Ванадий V	Ниобий Nb	Тантал Ta
Цвет	в компактном виде	Светло-серый	Серебристо-белый
	в порошке	Темно-серый	Серый
Кристаллическая структура	Кубическая объемно-центрированная	Кубическая объемно-центрированная	Кубическая объемно-центрированная
Атомный номер	23	41	73
Атомный вес	50,942	92,906	180,948
Атомный радиус, Å (по Полингу)	1,36	1,47	1,49
Ионный радиус M^{5+} , Å (по Гольдшмидту, Полингу, Аренсу)	0,4; 0,59; 0,59	0,69; 0,70; 0,69	0,68; —; 0,68
Атомный объем (при 20°), $см^3/г-атом$	8,35	10,83	10,9
Плотность (при 20°), $г/см^3$	5,96	8,58	16,69
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$	264	210—250	200—250
Твердость по шкале Мооса	6	6	6
Температура плавления, °C	1710	2487	2997
Температура кипения, °C	3450	4930	5425
Удельная теплоемкость (при 20°), $кал/г-град$	0,120	0,065	0,036
Коэффициент линейной теплопроводности λ (при 0°), $кал \cdot см^{-1} \cdot сек^{-1} \cdot град^{-1}$	—	0,125	0,130
Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^6$ (при 0°), $ом \cdot см$	20,9	13,2	12,4
Электропроводность ($Hg = 1$)	4,5	7,2	7,6

Продолжение таблицы 25

Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ (при 18°), эл.-магн. ед.	4,5 пара-магнитный	2,34 пара-магнитный	0,84 пара-магнитный
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, ккал/г-атом	106	184,5	185
Потенциал ионизации, $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$	6,74	6,88	7,88
<i>эв</i> $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$	14,10	14,32	16,2
$\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$	26,31	25,04	22,27
$\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + e^-$	48,35	37,70	33,08
$\text{Me}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{5+} + e^-$	68,70	51,90	—
$\text{Me}^{5+} \rightarrow \text{Me}^{6+} + e^-$	132,80	106,30	—
Потенциал ионизации $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$, ккал/г-атом	156	156	138
Нормальный потенциал (при 25°), в	$\text{V}/\text{V}^{2+} - 1,18$ $\text{V}/\text{V}^{3+} - 0,87$	$\text{Nb}/\text{Nb}^{3+} - 1,10$	—
Нормальный потенциал в окислительно-восстановительных системах (при 25°), в	$\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+} - 0,255$	$\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+} + 0,4$	—
Валентность	(II, III, IV), V	(I, II, III, IV), V	(I, II, III, IV), V
Массовые числа природных изотопов	51	93	181
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Элементы подгруппы ванадия — тяжелые парамагнитные металлы (плотность 5, 6 — $16,69 \text{ г/см}^3$), светло-серого (ванадий) и серебристо-белого (ниобий и тантал) цвета с кубической объемно-центрированной кристаллической структурой; т. пл. $1710-2997^\circ$, т. кип. $3450-5425^\circ$, твердость 6 по шкале Мооса. Они обладают ограниченным количеством изотопов. Для этих металлов в чистом состоянии характерны превосходные механические свойства, при загрязнении же кислородом, азотом, углеродом, бором, водородом и др. они теряют пластичность и становятся твердыми и хрупкими. Благодаря сходной электронной структуре и близким значениям атомных и ионных Me^{5+} радиусов и атомных объемов ниобий и тантал проявляют большое сходство в химическом поведении и образуют многочисленные изоморфные соединения.

Известны многие сплавы ванадия, ниобия и тантала с железом, хромом, титаном, марганцем, молибденом, вольфрамом, цирконием, алюминием, углеродом, бором, азотом и др.

Ванадий, ниобий и тантал проявляют пониженную химическую активность (очень устойчивы к действию химических реагентов), устойчивы на воздухе и в воде в обычных условиях и взаимодействуют при нагревании с галогенами, кислородом, серой, азотом, углеродом и др. На ванадий действуют HF , HNO_3 , царская водка, расплавленные щелочи, на ниобий и тантал — расплавленные щелочи и смеси HF с HNO_3 .

В природе ванадий, ниобий и тантал встречаются в виде соединений (ванадий в виде пентасульфида или ванадата свинца, калия, уранила и др., а ниобий и тантал как ниобаты и танталаты) в различных минералах. Ниобий и тантал входят также в состав комплексных минералов редкоземельных металлов. По распространенности ниобий и тантал следуют за ванадием.

Обогащение ванадиевых, ниобиевых и танталовых руд осуществляется электромагнитными, гравитационными, флотационными или химическими методами.

Металлы подгруппы ванадия получают путем металлотермического восстановления соответствующих пентаокисей или галогенидов. Кремне- или алюмотермическим восстановлением смеси окислов этих металлов с окислами железа получают сплавы феррованадий, феррониобий, ферротантал.

Как будет показано в разделе о применении, металлы ванадий, ниобий, тантал и сплавы на их основе — важнейшие материалы современной техники.

Соединения ванадия, ниобия и тантала низких степеней окисления (II, III, IV) получают восстановлением соответствующих соединений высших степеней окисления (V). Первые обладают пониженной устойчивостью, легко окисляются (имеют восстановительный характер), окрашены в темные цвета (зеленый, синий, черный).

Соединения пентавалентных ванадия, ниобия и тантала бесцветны либо окрашены в желтый, оранжевый, красный или коричневый цвета.

В табл. 26 и 27 приведены наиболее важные константы соединений V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , VF_5 , NbF_5 , TaF_5 . Пентаокиси V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 получают прямым взаимодействием исходных элементов при нагревании или окислением окислов VO , V_2O_3 , VO_2 , NbO , Nb_2O_3 , NbO_2 , TaO , TaO_2 и др.; это соединения устойчивые, тугоплавкие, плохо растворимые в воде, растворах разбавленных кислот и щелочей. При сплавлении с щелочами превращаются в ванадаты, ниобаты или танталаты. Пентаокись V_2O_5 является ангидридом кислоты, Nb_2O_5 обладает слабокислым характером Ta_2O_5 проявляет амфотерные свойства.

Таблица 26

Соединение	V_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5
Внешний вид	Оранжевый порошок или красноватые ромбические кристаллы	Белый порошок или: бесцветные ромбические кристаллы ($\alpha-Nb_2O_5$) бесцветные тетрагональные кристаллы ($\beta-Nb_2O_5$)	Белый порошок или: бесцветные ромбические кристаллы ($\alpha-Ta_2O_5$), бесцветные тетрагональные кристаллы ($\beta-Ta_2O_5$)
Молекулярный вес	181,881	265,809	441,893
Плотность (при 20°), г/см ³	3,34	4,46	8,2—8,7
Температура плавления, °C	670	1512	1877
Температура кипения, °C	1827	—	—
Теплота образования, ккал/моль	373,3	455,2	488,9

Пентагалогениды VF_5 , NbF_5 , $NbBr_5$, NbI_5 , TaF_5 , $TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5 являются ковалентными легколетучими соединениями; они плавятся при низких температурах, растворяются в органических растворителях и гидролизуются в воде.

Известны многочисленные фторосоли общей формулы $Me^I[Me^V F_6]$, $Me^I_2[Me^V F_7]$, $Me^I_3[Me^V F_8]$ и оксофторосоли общей формулы $Me^I[Me^V OF_4]$, $Me^I_2[Me^V OF_5]$, $Me^I_3[Me^V OF_6]$.

Большой устойчивостью обладают простые ванадаты, ниобаты и танталаты, изополи- и гетерополисоединения. В кислой среде соединения пятивалентного ванадия могут восстанавливаться цинком (или активным водородом) до соединений двухвалентного ванадия; соединения пятивалентного ниобия в этих условиях восстанавливаются до трехвалентного ниобия, а соединения пятивалентного тантала при этом не восстанавливаются.

При действии на соединения элементов подгруппы ванадия перекисью водорода в присутствии щелочей получают окрашенные в желтый, красный или коричневый цвета пероксосоединения, которые являются сильными окислителями.

Известны многочисленные хелатные соединения ванадия, ниобия и тантала с ацетилацетоном, бензоилацетоном, купфероном, пирокатехином (в сильнощелочном растворе), щавелевой и винной кислотами или их солями.

Таблица 27

Соединение	VF ₅	NbF ₅	TaF ₅
Внешний вид	Белое вещество	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы
Молекулярный вес	145,934	187,898	275,940
Плотность (при 20°), г/см ³	2,18	3,29	4,74
Температура плавления, °C	102	75,5	96,8
Температура кипения, °C	111,2	236	229,4
Теплота образования, ккал/моль	335	—	—
Образует типа ацидосоли	Me ^I [VF ₆] Me ^I [VOF ₄] Me ₂ ^I [VOF ₅] Me ₂ ^I [VO ₂ F ₃] Me ₃ ^I [VO ₂ F ₄]	Me ^I [NbF ₆] Me ₂ ^I [NbF ₇] Me ₂ ^I [NbOF ₅]·nH ₂ O Me ₃ ^I [NbOF ₆] Me ₄ ^I [NbOF ₇]	Me ^I [TaF ₆] Me ₂ ^I [TaF ₇] Me ₃ ^I [TaF ₈] Me ^I [TaOF ₄] Me ₃ ^I [TaOF ₆]

Среди металлоорганических соединений элементов подгруппы ванадия наиболее важны производные цикlopentadiена.

ВАНАДИЙ V

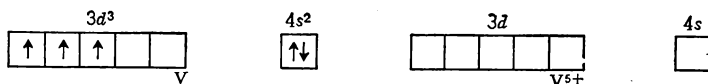
Z = 23; ат. вес = 50,942

Валентность (II, III, IV), V; заряд (2+, 3+, 4+), 5+

Массовое число природного изотопа 51

Электронная структура атома ванадия: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^3 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома ванадия и иона V⁵⁺ (для 3d- и 4s-орбиталей):



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1801 г. мексиканский минеролог Дель-Рио обнаружил в одном свинецсодержащем минерале из Зимапана (Мексика) новое вещество, металл которого он назвал «панхром» (вследствие различных окрасок его окислов), а затем «эритроний» (из-за красной окраски, приобретаемой его солями под действием кислот и при нагревании).

Новый элемент был открыт в 1830 г. Сефстрёмом (работавшим у Берцелиуса) в минерале, найденном в Таберге (Швеция), и был назван ванадием по имени Vanadis — богини севера. Дель-Рио не уточнил, что за вещество он открыл, а Вёлер назвал свинцовый минерал из Зимапана ванадинитом и показал, что эритроний и ванадий — один и тот же элемент.

Ванадий рассматривали как аналог хрома до 1867 г., когда английский химик Роско показал, что этот элемент обладает свойствами, общими с элементами подгруппы фосфора. Впервые металлический ванадий 98—99%-ной чистоты получили Руфф и Мартин путем металлотермического восстановления V_2O_3 в тигле из MgO. Ванадий 99,3—99,8%-ной чистоты был получен в 1927 г. Марденом и Риком путем восстановления пятиоксида ванадия металлическим кальцием в присутствии хлорида кальция. В 1934 г. Деринг получил порошкообразный чистый ванадий (по процессу, описанному в 1870 г. Роско) нагреванием трихлорида ванадия в токе водорода.

В компактном состоянии чистый ванадий получают по процессу Ван-Аркела — де Бура.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе ванадий паходится в виде соединений (сульфиды, ванадаты, алюмосиликаты и др.), ассоциированных с некоторыми из природных соединений железа, титана, алюминия, свинца, урана, меди, цинка, вольфрама, циркония и др. в различных комплексных минералах.

Содержание ванадия в земной коре составляет $2 \cdot 10^{-2}$ вес. %. Наиболее важные минералы ванадия:

Патронит, V_2S_5 , черного цвета, загрязнен SiO_2 , Al_2O_3 , серой, сульфидами железа, никеля и др.; встречается в асфальтах Перуанских Анд.

Карнотит, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, пылевидная флуоресцирующая масса желтого (или зеленовато-желтого) цвета; радиоактивен, плотность $4,46 \text{ г/см}^3$, твердость 2—2,5 по шкале Мооса.

Ванадинит, $Pb_5(VO_4)_3Cl$ (изоморфен апатиту) или $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$, встречается в виде маленьких игольчатых призм желтого (или коричнево-красного при наличии примесей) цвета с плотностью $6,66—7,10 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3 по шкале Мооса.

Роскоэлит (колорадская ванадиевая слюда), $KV_2[Al_2Si_3O_{10}](OH)_2$, черно-коричневого цвета, встречается в США.

Тюямунит, $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 8H_2O$, лимонного цвета, встречается в песках Колорадо.

В числе других минералов ванадия можно назвать: ванадомагнетиты, титанованадомагнетиты, ильменит с ванадием, деклуазит $(Zn, Cu)Pb(VO_4)(OH)$ и его разновидности (купродеклуазит, рамирит, тридохлорит и др.), колсонит $(Fe, V)_3O_4$, ферванит $FeVO_4 \cdot 2H_2O$, россит $CaV_2O_6 \cdot 4H_2O$, сульванит $Cu_3[VS_4]$, пухерит $BiVO_4$ и др.

Минералы, содержащие соединения ванадия, находятся в Перу, Аргентине, Чили, Родезии, Южно-Африканском Союзе, Мозамбике, Мексике, США, Швеции, СССР, Франции, Англии, Испании, Румынии, Австралии и в некоторых странах Азии.

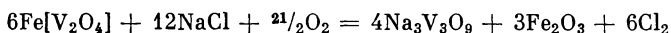
В малых количествах соединения ванадия встречаются в некоторых растениях (сахарной свекле, табаке, виноградной лозе и др.), деревьях (бук, дуб), углях, нефтях, природных водах, а также в молоке и некоторых тканях животных. В крови асцидий (морских беспозвоночных) ванадий заменяет медь и фосфор и играет ту же роль, что и железо в крови высших животных.

Соединения ванадия обнаружены в спектре Солнца, в метеоритах, в вулканической лаве, золе и породах, в базальтах различного происхождения.

ПЕРЕРАБОТКА РУД, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ

Переработка концентратов железных руд, содержащих ванадий

Примерно 50% всего производимого ванадия получается при переработке ванадомагнетитов, титанованадомагнетитов и фосфористого гематита, содержащего ванадий. В процессе обогащения ванадомагнетитов и титанованадомагнетитов электромагнитными или гравитационными методами и фосфористого гематита — гравитационным методом ванадий переходит в железосодержащий концентрат, из которого переработкой в высоких доменных печах переводят в шлак примерно 80% ванадия. При окислительном плавлении шлака (в конверторах или мартеновских печах) 50—80% ванадия переходит в шлак в виде соединений типа шпинелей $(Fe^{2+}, Mn^{2+})[(V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+})_2O_4]$. Прокаливанием шлака с $NaCl$ при 800—900° во вращающихся печах получают триметаванадат натрия:



Если содержание ванадия очень мало, разбавленный водный раствор метаванадата натрия обрабатывают известковой водой

для осаждения метаванадата кальция, который затем высушивается примерно при 200° и служит для получения феррованадия.

Если содержание ванадия велико, водный раствор триметаванадата натрия обрабатывают кислотами для осаждения V_2O_5 . Последний после высушивания и плавления ($700-800^\circ$) используется для получения металлического ванадия или феррованадия.

Обработка водного раствора триметаванадата натрия известковой водой или кислотами осуществляется в сосудах из дерева хвойных пород или из кислотостойких материалов.

Если водный раствор триметаванадата натрия богат соединениями фосфора, последний выделяется в виде NH_4MgPO_4 .

Переработка карнотитных руд

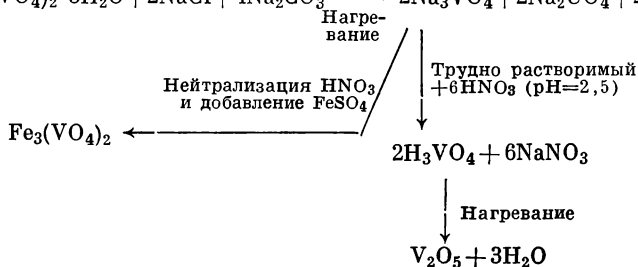
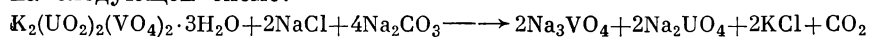
Карнотитные руды $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$, содержащие 0,75—1 вес. % ванадия в смеси с 6—9% $NaCl$, подвергаются хлорирующему прокаливанию при 850° в многотажных печах. После охлаждения прокаленный материал проходит влажный размол с 3%-ным раствором карбоната натрия и затем противоточную промывку нагретым до $92-96^\circ$ раствором карбоната натрия.

При подкислении раствора до $pH = 6$ выпадает желтый искусственный карнотит, который после промывки водой и высушивания сплавляют со смесью Na_2CO_3 и $NaCl$ (с добавлением древесных опилок). При обработке холодного расплава щелочами получают ванадаты щелочных металлов, из которых сильным подкислением осаждают $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Последний превращают в технический V_2O_5 нагреванием.

Карнотитные руды, содержащие менее 0,7—1% ванадия, прокаливают в смеси с $NaCl$ при 550° , затем подвергают влажному размолу с 3%-ным раствором карбоната натрия и подщелачивают раствором, содержащим 7—9% Na_2CO_3 и 1% $NaHCO_3$, при $107-121^\circ$.

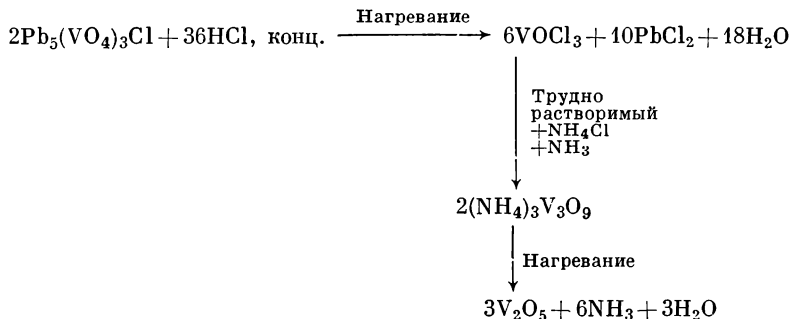
Если растворы ванадатов щелочных металлов нейтрализовать HNO_3 и обработать сульфатом железа(II), то выпадает ванадат железа(II).

Последовательность переработки карнотитных руд показана на следующей схеме:



Переработка концентратов ванадинитных руд

Концентраты ванадинитных руд (образовавшиеся при использовании методов, основанных на разнице плотностей компонентов руд) перерабатывают по следующей схеме:



Экстракция ванадия органическими растворителями

Из водных растворов, полученных при измельчении ванадий-содержащих концентратов железных руд, карнититных руд или ванадинита, ванадий можно извлечь, применяя (при $\text{pH} \sim 3$) растворенные в хлороформе *n*-бензоилфенилгидроксиламин, 8-оксихинолин, 3-гидроксил-1,3-дифенилтриазин, *n*-диэтилдитиокарбамат натрия и др.

С вышеупомянутыми реагентами растворимые в воде соединения пятивалентного ванадия образуют плохо растворимые в воде соединения, которые, однако, хорошо растворяются в хлороформе и благодаря этому экстрагируются в органическую фазу. VOCl_3 в 7,75 *M* растворе HCl экстрагируется изопропиловым эфиром. VF_3 и VF_5 в 20 *M* растворе HF экстрагируются этиловым эфиром.

Соединения четырехвалентного ванадия экстрагируются при $\text{pH} = 2,5$ раствором ацетилаcetона в CCl_4 ; из 0,5 *M* раствора HCl они экстрагируются 1,5—7 *M* раствором NH_4SCN в этиловом эфире.

Соединения трехвалентного ванадия при $\text{pH} = 2$ экстрагируются смесью ацетилаcetона и хлороформа (1 : 1).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВАНАДИЯ

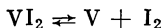
Металлический ванадий получают в результате термической диссоциации иодида ванадия(II) в вакууме, восстановлением окислов VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 металлическим кальцием, сплавами редкоземельных металлов, водородом под давлением при высокой температуре или сахарным углем в атмосфере водорода в электрической печи, восстановлением хлоридов ванадия VCl_2 , VCl_3 ,

VCl_4 водородом при длительном нагревании, а также катодным восстановлением расплавов, содержащих V_2O_5 .

Из-за трудности получения чистого металлического ванадия широко применяется сплав железо — ванадий, названный ферро-ванадием.

Термическая диссоциация иодида ванадия(II) (процесс Ван-Аркеля — де Бура)

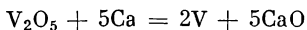
Металлический ванадий получают посредством термической диссоциации иодида ванадия(II) VI_2 при 900° в вакууме; для этого используют аппаратуру, применяемую для получения металлического титана по методу Ван-Аркеля — де Бура.



Диiodид ванадия образуется при нагревании VI_3 выше 280° в вакууме. Это гексагональные пластинки фиолетово-розового цвета с плотностью $5,44 \text{ г/см}^3$, т. пл. 777° и т. кип. 927° .

Металлотермическое восстановление пятиоксида ванадия

Металлический ванадий можно получить металлотермическим восстановлением пятиоксида ванадия металлическим кальцием при $900\text{—}950^\circ$ в вакууме:



Реакцию проводят в прочном металлическом сосуде, используя CaCl_2 в качестве флюса, а также небольшое количество металлического натрия или калия (для освобождения от следов кислорода или влаги).

Соединения кальция отделяют от порошкообразного металлического ванадия промыванием раствором (1 : 18) HCl .

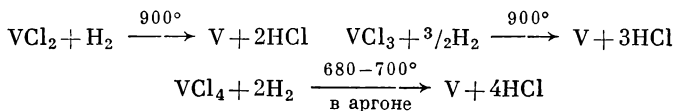
Вместо пятиоксида ванадия могут быть использованы другие его окислы — VO , V_2O_3 и VO_2 .

Металлический ванадий получают также восстановлением окислов ванадия сплавами редкоземельных металлов в огнеупорном тигле, футерованном окисью магния, или путем нагревания окислов ванадия в атмосфере водорода под давлением при высокой температуре.

При восстановлении окислов ванадия с сахарным углем в атмосфере водорода (в электрической печи) получается металлический ванадий, загрязненный карбидом ванадия; при алюмотермическом восстановлении окислов ванадия металл получается также загрязненным.

Восстановление хлоридов ванадия VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 водородом, металлическим натрием или магнием

Восстановлением хлоридов ванадия VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 водородом, натрием или магнием при нагревании в платиновой лодочке получают порошкообразный металлический ванадий:



Электролитическое получение металлического ванадия

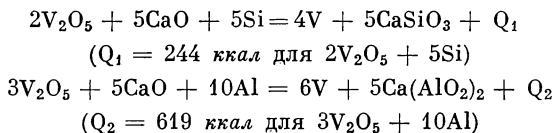
Электролизом при 200° смеси Al_2Br_6 — KBr (взятых в молярном соотношении 2 : 1) с V_2O_5 на катоде одновременно получают порошкообразные металлический ванадий и алюминий; в этом процессе используют феррованадиевые аноды и медные катоды, плотность тока 5—50 $a/\partial m^2$.

Полученный порошкообразный металлический ванадий превращают в компактный металл методами порошковой металлургии или переплавкой в вакууме (подобно превращению порошкообразного титана в компактный металл).

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОВАНАДИЯ

Феррованадий (сплав железо — ванадий) получают кремне- или алюмотермическим восстановлением метаванадата кальция $Ca_3(V_3O_9)_2$ или смеси окислов ванадия с железом в присутствии окиси кальция. Хотя для восстановления можно использовать различные смеси окислов ванадия VO , V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 и железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , все же чаще берут смесь V_2O_5 с Fe_2O_3 .

В результате кремне- или алюмотермического восстановления V_2O_5 в присутствии окиси кальция образуется загрязненный ванадий; реакции протекают следующим образом:



Реакции восстановления смесей окислов V_2O_5 — Fe_2O_3 кремнием (ферросилицием) или алюминием, будучи сильно экзотермичными, приводят к образованию феррованадия в компактном состоянии.

При кремнетермическом восстановлении V_2O_5 без окиси кальция или в присутствии небольшого количества CaO получается V_2O_3 , который реагирует с образовавшимся SiO_2 , давая силикаты ванадия(III).

Практически восстановление V_2O_5 осуществляется ферросилицием (сплав железа — кремний, содержащий 75% Si) в электрической печи, футерованной CaO.

Шлак $CaSiO_3$ или $Ca(AlO_2)_2$, образующийся при получении феррованадия, плавает на поверхности расплавленного сплава и может быть легко удален.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА

Для электролитической очистки ванадия служит ванна из расплава дихлорида ванадия с хлоридом натрия. Применяют железный катод и анод из загрязненного металлического ванадия. Очистку ведут при плотности тока 108 а/дм^2 и напряжении 0,35—1,0 в.

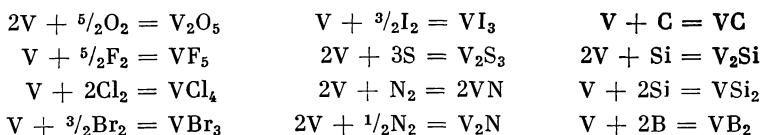
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ванадий в компактном состоянии — парамагнитный металл светло-серого цвета (в порошкообразном состоянии темно-серый) с кубической объемноцентрированной кристаллической решеткой и плотностью $5,96 \text{ г/см}^3$ при 20° . Он тугоплавок (т. пл. 1710° , т. кип. 3450°), обладает твердостью 6 по шкале Мооса, очень пластичен (легко вытягивается в нити) и прочен на разрыв. При загрязнении углеродом и водородом (соответственно карбидом и гидридом) металлический ванадий становится твердым и хрупким.

Коллоидный ванадий образуется в виде золя при диспергировании металлического ванадия под действием электрической дуги в изобутиловом спирте.

Известны многочисленные сплавы (типа твердых растворов или интерметаллических соединений), образуемых металлическим ванадием с элементами Fe, Cr, Ni, Mn, Ti, Zr, Ge, Mo, W, Cu, Al, Zn, Be, Mg, Ag, Hg, C, Si, N₂, B, P и др. В качестве примера интерметаллических соединений можно назвать: VFe, VMn, Ni₃V, V₃Al, VAl, VAl₃, VBe₂, V₂Zr, V₃Ge, VC, V₂C, V₄C₃, V₂Si, VSi₂, VN, V₂N, V₃N, VN₂, VB₂, VP, V₂P, V₃P, V₃P₂, VP₂ и др.

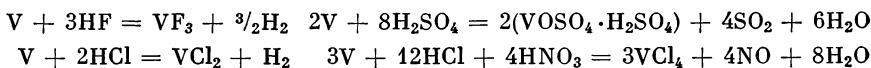
При комнатной температуре металлический ванадий не окисляется ни во влажном, ни в сухом воздухе. При нагревании он взаимодействует с кислородом, галогенами, серой, азотом, кремнием, углеродом и бором:



Обрабатывая водородом порошкообразный металлический ванадий, нагретый до 1300° , получают гидрид ванадия в виде черного

порошка с плотностью 5,3 г/см³ при 20°; последний устойчив, не вступает в реакцию ни с водой, ни с соляной кислотой.

Металлический ванадий устойчив к действию воды, но реагирует при комнатной температуре с концентрированными HF и HNO₃, с HClO₃, HClO₄, с царской водкой, а при нагревании — с газообразным HCl, конц. H₂SO₄, разб. HNO₃ и др.



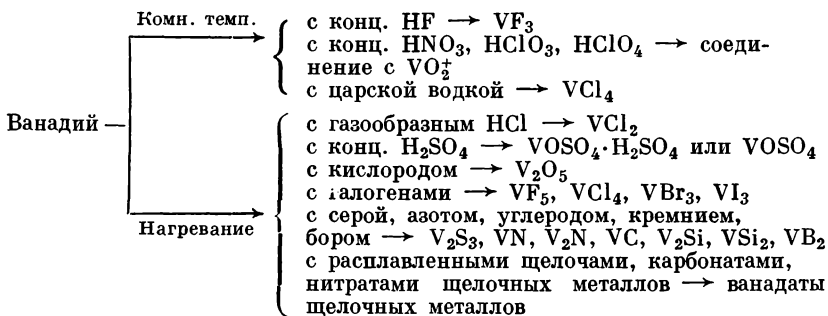
При анодном растворении металлического ванадия в 5—10%-ном растворе щелочи образуются ванадаты щелочных металлов.

На воздухе расплавленные гидроокиси, карбонаты и нитраты щелочных металлов медленно превращают ванадий в ванадаты щелочных металлов.

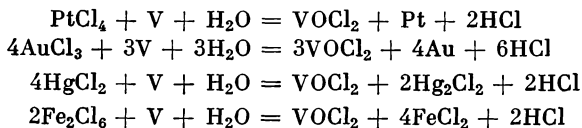
При обработке металлического ванадия хлористым тионилom SOCl₂, сульфурилом SO₂Cl₂ или фосгеном COCl₂ образуется тетрахлорид ванадия.

Устойчивость ванадия к действию многочисленных коррозионных реагентов ниже, чем у металлического ниобия или тантала.

Химическая активность ванадия характеризуется следующей схемой:



Металлический ванадий вытесняет платину, иридий, родий и золото из растворов их солей и восстанавливает ионы Hg²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ до Hg₂²⁺, Cu⁺, Fe²⁺, превращаясь в соединения четырехвалентного ванадия:



С физиологической точки зрения растворимые соединения ванадия в больших количествах токсичны для человека и животных. Они вызывают раздражение кожи и слизистых оболочек, раздражение центральной нервной системы, сонливость, паралич, кон-

вульсии, раздражение желудочно-кишечного тракта, повышение артериального давления и даже могут вызвать смерть. Соединения ванадия разрушают белки путем последовательного их восстановления и окисления.

Ванадий был обнаружен и количественно определен как постоянный фактор в растительных и животных тканях и органах; этот элемент, присутствуя в ничтожных количествах, играет крайне важную роль в жизненных процессах. В крови асцидий ванадий играет роль, аналогичную железу в гемоглобине. Некоторые фармацевтические препараты, содержащие малые количества различных соединений ванадия, в прошлом применялись для лечения сифилиса, туберкулеза и анемии. В настоящее время соли ванадия применяются как инсектициды, фунгициды и дезинфицирующие средства.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря высокой температуре плавления (1710°), малому удельному весу ($5,96 \text{ г/см}^3$ при 20°) по сравнению с железом, хорошей коррозионной стойкости металлический ванадий и его сплавы используются в качестве конструкционных материалов. В меньших масштабах чистый ванадий применяется в качестве материала для ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

Феррованадий служит в качестве добавки для получения сталей, используемых как конструкционный материал с 0,10—0,15% ванадия, применяемых для изготовления инструментов с 0,15—0,65% ванадия, используемых в качестве быстрорежущих сталей с 0,5—2,5% ванадия. Кроме того, феррованадий служит для получения сталей с карбидом ванадия, обладающих коррозионной стойкостью и используемых для изготовления химической аппаратуры и постоянных магнитов (6—16% V, 30—52% Fe и 36—62% Co).

Конструкционные стали, легированные хромом, молибденом, ванадием, и аустенитные стали, легированные ванадием, обладают высокой усталостной прочностью.

Наличие ванадия в сталях способствует облагораживанию структуры металла, удалению азота из металла, улучшению механических свойств, т. е. увеличению пластичности, эластичности, устойчивости к истиранию и удару, коррозионной стойкости и твердости.

Ванадиевые стали применяются в производстве локомотивов, авиационных и тракторных моторов и для других целей.

Вследствие трудности получения чистого металлического ванадия последний в небольшой степени применяется для получения сплавов, не содержащих железа, таких, как сплавы с медью, золотом, алюминием, цинком, магнием, титаном и др.

Сплавы золота с ванадием применяются как стандартные сопротивления и используются в потенциометрах.

Соединения ванадия находят применение в химической промышленности в качестве катализаторов, например в производстве серной кислоты контактным методом, при окислении нафталина или *о*-ксилола до фталевого ангидрида, антрацена — в антрахинон, ацетилена — в уксусную кислоту, нефтей, а также при получении анилинового черного, производстве чернил, гидрогенизации фенолов водородом под давлением и др.

Некоторые соединения ванадия (такие, как V_2O_5) непосредственно служат красителями для стекла и керамики.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Ванадий — поливалентный элемент; он встречается в двух-, трех-, четырех- и пятивалентном состоянии в многочисленных простых, двойных и координационных соединениях.

Водные растворы солей ванадия(II) окрашены в фиолетовый цвет, ванадия(III) — в зеленый, ванадия(IV) — в синий, ванадия(V) — бесцветны или окрашены в цвета от желто-оранжевого до красного.

В табл. 28 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений ванадия.

В табл. 29 сопоставляются цвет, плотность, температуры плавления и кипения, теплоты образования окислов ванадия.

Таблица 29

Соединение	VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
Внешний вид	Черно-серые кристаллы	Черные кристаллы	Синие кристаллы	Красно-оранжевые кристаллы
Плотность (при 20°), г/см ³	5,76	4,87	4,40	3,34
Температура плавления, °C	—	1967	1545	670
Температура кипения, °C	—	3027	2727	1827
Теплота образования, ккал/моль	209,1	249,5	409,1	373,3
Характер	Основной	Слабо основной	Амфотерный	Кислый

Одновременно с увеличением валентности у ванадия уменьшается основность и усиливается кислотность и устойчивость его соединений, как и способность к образованию координационных соединений. Переход от соединений пентавалентного ванадия к соединениям низших степеней окисления рассматривается при описании соединений пяти-, четырех- и трехвалентного ванадия.

Соединения двухвалентного ванадия

Известно немного соединений ванадия(II), которые обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами; они неустойчивы, на воздухе и в воде легко окисляются. Соединения ванадия(II) в твердом состоянии черного, коричневого, желтого, зеленого или фиолетового цвета. Ион V^{2+} , существующий в водных растворах галогенидов VX_2 , — красно-фиолетового цвета, синий в спиртовых растворах и желто-зеленый в эфире.

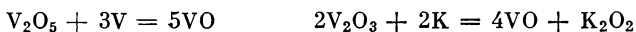
Оксид и гидроксид ванадия(II) обладают основным характером и легко растворяются в кислотах с образованием солей.

В общем случае соединения ванадия(II) образуются при восстановлении соединений ванадия более высоких степеней окисления. Для восстановления иона V^{3+} до V^{2+} применяют $Zn + HCl$ или ион Cr^{2+} в кислой среде, поскольку восстановительный потенциал системы V^{2+}/V^{3+} равен $-0,255$ в.

Электроположительный двухвалентный ванадий встречается в виде катиона V^{2+} , $[V(H_2O)_6]^{2+}$ или аниона $[V(CN)_6]^{4-}$.

Соединения ванадия(II) во многом напоминают соединения железа(II) с точки зрения устойчивости, восстановительного характера кристаллографических систем.

Оксид ванадия, VO или V_2O_2 , получают восстановлением V_2O_5 или V_2O_3 тонко измельченным порошком металлического ванадия при 1750° , восстановлением высших окислов ванадия V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 калием при нагревании и восстановлением хлористого ванадила $VOCl_3$ водородом при 1700° .



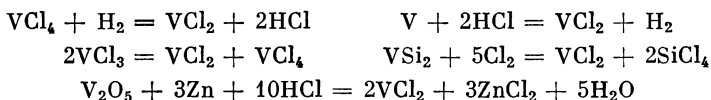
Оксид ванадия образует черно-серые кубические кристаллы с плотностью $5,76$ г/см³, твердые, диспропорционирующие при нагревании в вакууме на V_2O_3 и элементарный ванадий, плохо растворимые в воде, обладающие основным характером и растворяющиеся в разбавленных кислотах (HCl , HF , HNO_3 и др.) с образованием фиолетовых растворов соответствующих солей ванадия(II).

Гидроксид ванадия, $V(OH)_2$, образуется в виде коричневого осадка при обработке щелочами водных растворов солей вана-

дия(II). Гидроокись ванадия является очень слабым основанием, неустойчивым и легко окисляющимся на воздухе.

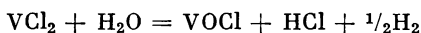
Дифторид ванадия, VF_2 , представляет собой фиолетовые кристаллы, плавящиеся при 1127° и кипящие при 2227° .

Дихлорид ванадия, VCl_2 , получают восстановлением VCl_4 или VCl_3 водородом при 750° , нагреванием VCl_3 в токе азота (900°), обработкой нагретого до 350° ванадия (или феррованадия) газообразным HCl , действием цинка и соляной кислоты на ванадиевый ангидрид V_2O_5 , нагреванием VSi_2 в атмосфере хлора:



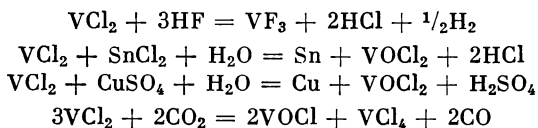
При получении VCl_2 диспропорционированием VCl_3 (нагревание в атмосфере азота или CO_2) дихлорид ванадия остается в твердой фазе, а летучий VCl_4 отгоняется.

Дихлорид ванадия представляет собой расплывающиеся на воздухе зеленые гексагональные кристаллы с плотностью $3,23 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1000° , т. кип. 1377° ; они растворяются в воде с образованием фиолетового раствора, из которого выделяется водород, при этом раствор окрашивается в зеленый цвет вследствие перехода ванадия(II) в ванадий(III):



Спиртовой раствор дихлорида ванадия синего цвета, а эфирный — желто-зеленого.

Дихлорид ванадия является восстановителем. Он окисляется на воздухе, в воде и атмосфере HF , осаждает металлы Sn , Cu , Ag из водных растворов их солей и восстанавливает при 700° двуокись углерода:



Дибромид ванадия, VBr_2 , представляет собой коричнево-желтые гексагональные кристаллы с т. пл. 827° и т. кип. 1227° , получающиеся восстановлением трибромида ванадия в токе водорода.

Электролитическим восстановлением бромистоводородного и серноокислого раствора ванадиевого ангидрида получают дибромид ванадия в серноокислом растворе.

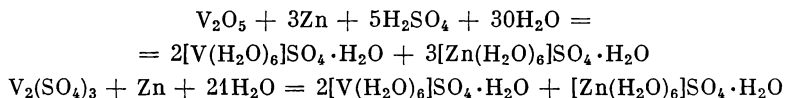
Диодид ванадия, VI_2 , получают нагреванием VI_3 в вакууме при температуре выше 280° . VI_2 образует фиолетово-розовые гексагональные пластинки с плотностью $5,44 \text{ г/см}^3$, т. пл. 777° и т. кип. 927° ; плохо растворим в абсолютном спирте, бензоле, четыреххлористом углероде, сероуглероде. Диодид ванадия суб-

лимируется при 800° в вакууме и превращается в V_2O_5 нагреванием в кислороде при 500° .

Сульфид ванадия, VS или V_2S_3 , получают сильным нагреванием V_2S_3 в атмосфере водорода в течение нескольких дней или в результате диссоциации V_2S_3 в атмосфере азота при $850\text{--}950^\circ$. Сульфид ванадия представляет собой черно-коричневый порошок с плотностью $4,20 \text{ г/см}^3$; он неустойчив на воздухе (превращается в V_2O_5 при прокаливании на воздухе). Устойчив к действию разбавленных кислот HCl , H_2SO_4 и др., растворяется в $(NH_4)_2S$, образуя пурпурно-красный раствор, или в конц. H_2SO_4 (при нагревании) с образованием зеленовато-желтого раствора.

Известен двойной сульфид Cu_3VS_4 кубической структуры.

Сульфат ванадия(II), $[V(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, выделяется при испарении над P_4O_{10} без доступа воздуха раствора, полученного электролитическим восстановлением с применением ртутного катода (или восстановлением амальгамой натрия, амальгамой цинка, $Zn + HCl$, $Zn + H_2SO_4$ и др.) раствора V_2O_5 в H_2SO_4 или водного раствора $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$:



Моногидрат сульфата гексаванадия представляет собой моноклинные фиолетово-красные кристаллы (изоморфные с сульфатами ферромагнетического ряда $[Me^{II}(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, где $Me^{II} = Fe^{2+}$, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} и др.), неустойчивые на воздухе и образующие с сульфатами щелочных металлов или сульфатом аммония двойные сульфаты $Me_2^+SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ с ограниченной растворимостью в воде.

$(NH_4)_2SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$ выделяется в виде аметистовых моноклинных кристаллов при испарении раствора, полученного электролитическим восстановлением смеси сернокислого раствора V_2O_5 с $(NH_4)_2SO_4$.

Гексацианованадат(II) калия, $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$, выделяется при добавлении спирта к раствору, полученному обработкой растворов солей ванадия(II) избытком KCN , или к раствору, полученному восстановлением ацетата ванадия(III) амальгамой калия. Это легко окисляющиеся на воздухе желтовато-коричневые призмы (хранение без доступа воздуха). Водные растворы $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ с ионами Fe^{2+} окрашиваются в коричневый цвет, с ионами Cd^{2+} — в серый, с ионами Cu^{2+} — в белый, с ионами Mn^{2+} — в желтый цвет.

Кроме описанных соединений ванадия(II) известны селенид VSe , теллурид VTe и хелатные соединения с этилендиаминтетрауксусной кислотой.

Соединение трехвалентного ванадия

Известны многочисленные соединения трехвалентного ванадия, в которых электроположительный трехвалентный ванадий встречается в виде катионов V^{3+} , $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_5Cl]^{2+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^+$, VO^+ (радикал ванадил) или анионов $[VF_6]^{3-}$, $[VF_5(H_2O)]^{2-}$, $[V(SO_4)_2]^-$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(SCN)_6]^{3-}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$ и др.

Водные растворы солей ванадия(III) окрашены в зеленый цвет, обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами (окисляются в присутствии воздуха и $KMnO_4$ и восстанавливают соединения серебра, золота, платины или ртути). Соединения ванадия(III) хранят без доступа воздуха. В присутствии кислот или щелочей они разлагают воду с выделением водорода.

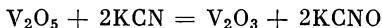
Соединения ванадия(III) получают восстановлением соединений ванадия(V) или (IV), а также окислением соединений ванадия(II). Растворы V_2O_5 или VO_2 в H_2SO_4 или HCl могут быть восстановлены до соединений ванадия(III) металлическим магнием, HBr , HI или электролитическим путем.

Все соли ванадия(III) легко гидролизуются.

В отличие от координационных соединений железа(III) координационные соединения ванадия(III) менее устойчивы.

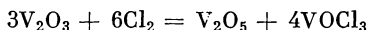
Неорганические соединения

Оксид ванадия(III), V_2O_3 , получают восстановлением окиси ванадия(V) окисью углерода, водородом, цианистым калием, серой, оксалатом аммония и др. при нагревании:



Оксид ванадия представляет собой парамагнитный блестящий черный кристаллический порошок с плотностью $4,87 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5 по шкале Мооса. Она тугоплавка (т. пл. 1967° , т. кип. 3027°), плохо растворима в воде, обладает слабо основным характером и растворяется в кислотах (HCl , HNO_3 и др.) с образованием солей. На воздухе V_2O_3 медленно окисляется до VO_2 , а при нагревании на воздухе превращается в V_2O_5 .

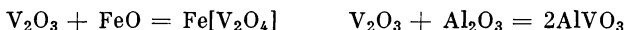
При нагревании V_2O_3 взаимодействует с хлором:



При 2500° V_2O_3 восстанавливается водородом под давлением 5 ат , а при температуре выше 1200° V_2O_3 восстанавливается углем.

Сплавлением V_2O_3 с окислами двухвалентных (MgO , ZnO , CaO , SrO) или трехвалентных (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3) металлов без

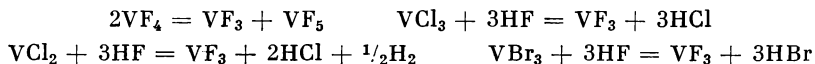
доступа кислорода получают двойные окислы, которые имеют структуру шпинели или перовскита:



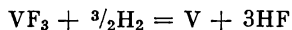
Оксид ванадия применяется для получения цветных стекол, а также в качестве катализатора при разложении первичных спиртов и дегидрогенизации циклопентана.

Гидроокись ванадия, $\text{V}(\text{OH})_3$, получают обработкой солей ванадия(III) щелочью или NH_4OH без доступа воздуха. $\text{V}(\text{OH})_3$ получается в виде зеленого хлопьевидного осадка, легко окисляющегося на воздухе, обладающего слабо основным характером и превращающегося в соли ванадия(III) при растворении в кислотах без доступа воздуха.

Трифторид ванадия, VF_3 , получают нагреванием VF_4 при 600° в токе азота, нагреванием VCl_2 с безводным фтористым водородом при 700° и пропусканием тока сухого, нагретого до 600° фтористого водорода (и азота) над VCl_3 или VBr_3 в платиновой аппаратуре.



Трифторид ванадия представляет собой зеленовато-желтый порошок с плотностью $3,36 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1127° , т. кип. 1427° ; он плохо растворим в воде и органических растворителях ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CS_2 и др.) и восстанавливается водородом при 500° :



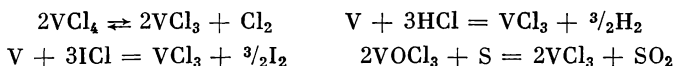
При упаривании без доступа воздуха раствора, полученного электролитическим восстановлением V_2O_5 в водном растворе HF либо растворением $\text{V}(\text{OH})_3$ или V_2O_3 в HF , образуются темно-зеленые ромбические кристаллы $\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{VF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, растворимые в теплой воде и плохо растворимые в абсолютном спирте.

При 130° соединение $[\text{VF}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ превращается в VF_3 и V_2O_5 .

Трифторид ванадия с фторидами многих металлов образует зеленые комплексные соли типа $\text{Me}^I[\text{VF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Me}_2^I[\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Me}_3^I[\text{VF}_6]$, где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+$, K^+ , Tl^+ ; $[\text{Me}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{VF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, где $\text{Me}^{II} = \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} .

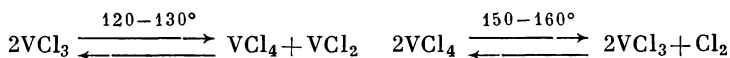
Трихлорид ванадия, VCl_3 , получают нагреванием тетрахлорида ванадия при 150 — 160° в атмосфере азота или двуокиси углерода, нагреванием порошкообразного металлического ванадия с избытком ICl , пропусканием газообразного HCl над металлическим ванадием (феррованадием), нагретого до 300 — 400° , перегонкой при 150° в токе CO_2 продукта, полученного пропусканием теплого

хлора над V_2S_3 , нагреванием смеси $VOCl_3$ с серой:



Трихлорид ванадия представляет собой расплывающиеся на воздухе блестящие красновато-розовые пластинки с плотностью $3,00 \text{ г/см}^3$; они устойчивы в атмосфере газообразного CO_2 , растворение их в воде сопровождается гидролизом. Соль растворима в органических растворителях (спирте, эфире, ацетоне, бензоле, CS_2), обладает восстановительными свойствами по отношению к многочисленным органическим веществам, восстанавливает при 700° CO_2 до CO .

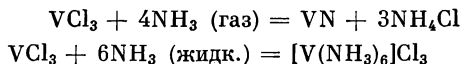
При нагревании в атмосфере азота или двуокиси углерода трихлорид ванадия диссоциирует:



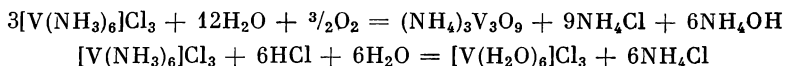
При более высокой температуре образующийся VCl_2 реагирует с CO_2 по уравнению, приведенному при описании дихлорида ванадия.

При повышенной температуре VCl_3 восстанавливается водородом до дихлорида ванадия, а затем до металлического ванадия.

С жидким или газообразным аммиаком VCl_3 реагирует по уравнениям

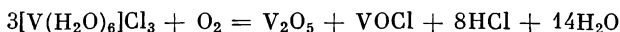


Хлорид гексамминванадия(III), $[V(NH_3)_6]Cl_3$, представляет собой твердое красно-коричневое вещество, плохо растворимое в теплой воде, спирте и эфире, окисляющееся на влажном воздухе и взаимодействующее с разбавленной HCl :



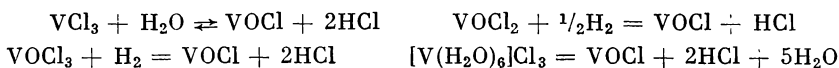
Хлориды щелочных металлов образуют с VCl_3 комплексные соли, например $K[VCl_4]$, $K_2[VCl_5]$.

При упаривании в вакууме зеленого раствора, полученного растворением трихлорида ванадия без доступа воздуха в воде, подкисленной разб. HCl , солянокислых растворов V_2O_3 или V_2O_5 , восстановленных на платиновом катоде, выделяются зеленые кристаллы хлорида гексаксованадия(III) $[V(H_2O)_6]Cl_3$, образующего три гидратных изомера, которые при прокаливании на воздухе превращаются в V_2O_5 и $VOCl_3$:



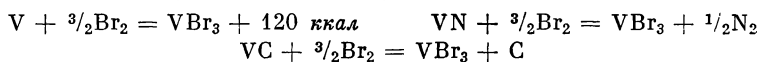
Известен очень неустойчивый темно-фиолетовый аддукт $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, растворяющийся в эфире с образованием синего раствора.

Оксихлорид ванадия (моноклорид ванадила), VOCl , получают гидролизом трихлорида ванадия в воде, нагреванием VCl_3 или VCl_2 в атмосфере газообразного CO_2 при 700° , нагреванием VOCl_3 или VOCl_2 в атмосфере водорода, а также прокаливанием кристаллогидрата $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$:



Оксихлорид ванадия представляет собой желто-коричневый порошок с плотностью $3,6 \text{ г/см}^3$ и т. кип. 127° ; он плохо растворим в воде и легко растворяется в разб. HNO_3 .

Трибромид ванадия, VBr_3 , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании или обработкой нитрида либо карбида ванадия сухим бромом при нагревании:



Трибромид ванадия образует расплывающиеся на воздухе зеленовато-черные кристаллы, растворимые в спирте, эфире, ацетоне, бензоле, сероуглероде, плохо растворимые в HBr и разлагающиеся при нагревании. Водные растворы VBr_3 подвергаются гидролизу.

При упаривании в вакууме раствора, полученного взаимодействием $\text{V}(\text{OH})_3$ и HBr (без доступа воздуха) или электролитическим восстановлением раствора V_2O_5 в конц. HBr , выпадают зеленые кристаллы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$.

При упаривании в вакууме раствора безводного трибромида ванадия в жидком аммиаке выпадает красно-коричневый бромид гексамминванадия(III).

Известно устойчивое сине-зеленое соединение $[\text{V}\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_6]\text{Br}_3$, образующееся при взаимодействии мочевины с трибромидом ванадия.

Оксибромид ванадия (монобромид ванадила), VOBr , получают нагреванием VOBr_2 в вакууме при 360° . Он представляет собой фиолетовые октаэдрические кристаллы с плотностью $4,0 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде, ацетоне, хлороформе, толуоле, разлагающиеся при 480° в вакууме по уравнению



Триодид ванадия, VI_3 , получают прямым взаимодействием элементов в вакууме при $150\text{--}280^\circ$. Это сильно гигроскопичный темно-зеленый кристаллический порошок, который растворяется в воде, гидролизуясь, растворяется в абсолютном спирте, не извлекается такими растворителями, как C_6H_6 , CCl_4 , CS_2 , окисляется

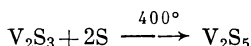
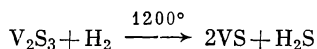
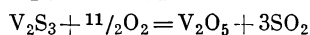
на воздухе при 130° , взаимодействует с хлором, превращаясь в VCl_4 и ICl_3 , разлагается при 280° на VI_2 и I_2 .

Известно устойчивое окрашенное в зеленый цвет соединение $[V\{CO(NH_2)_2\}_6]I_3$, которое получают из безводного триоксида ванадия и мочевины.

При упаривании в вакууме раствора, полученного электролитическим восстановлением раствора V_2O_5 в HI без доступа воздуха, выпадает зеленый порошок $VI_3 \cdot 6H_2O$ (или $[V(H_2O)_6]I_3$), расплывающийся на воздухе, растворимый в спирте, воде и других растворителях.

Сульфид ванадия, V_2S_3 , получают нагреванием окиси V_2O_3 или VO_2 в токе H_2S либо нагреванием V_2O_5 при 700° в парах CS_2 .

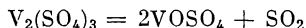
Сульфид ванадия представляет собой черный порошок или зеленовато-черные пластинки с плотностью $4,7 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде, щелочах, HCl , растворимые в HNO_3 и сульфидах щелочных металлов. При нагревании на воздухе, в водороде или парах серы V_2S_3 реагирует по уравнениям



При растворении V_2S_3 в $(NH_4)_2S$ образуется красный раствор, а в K_2S — фиолетовый.

Сульфаты ванадия (III). *Дисульфатованадиевая кислота*, $H[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ или $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$, выделяется при концентрировании зеленого раствора, полученного восстановлением цинком раствора V_2O_5 в H_2SO_4 . Нагреванием $H[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ при 180° в атмосфере газообразного CO_2 получают безводную соль $V_2(SO_4)_3$ в виде желтого порошка, трудно растворимого в спирте и эфире и растворимого в воде с образованием зеленого раствора.

Безводный сульфат ванадия, $V_2(SO_4)_3$, при нагревании в вакууме (примерно при 410°) превращается в сульфат ванадила по реакции



а выше 410° получается V_2O_5 .

Известно несколько кристаллогидратов сульфата ванадия(III) $V_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (где $n = 3, 4, 9, 10$ или 11), которые с сульфатами щелочных металлов или аммония образуют соединения типа квасцов $Me^IV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Квасцы с ванадием в качестве трехвалентного элемента — достаточно устойчивые фиолетовые октаэдрические кристаллы, которые в водном растворе под действием кислорода воздуха медленно окисляются. Несколько примеров квасцов с трехвалент-

ным ванадием: $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (октаэдрические фиолетовые кристаллы с плотностью $1,782 \text{ г/см}^3$), $RbV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (октаэдрические фиолетовые кристаллы с плотностью $1,915 \text{ г/см}^3$), $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (октаэдрические фиолетово-аметистовые кристаллы с плотностью $2,033 \text{ г/см}^3$), $TiV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (октаэдрические красно-фиолетовые кристаллы), $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (октаэдрические синие кристаллы).

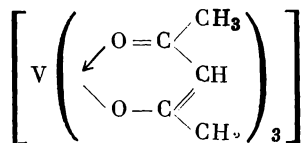
Известны также соединения дисульфатованадиевой кислоты с пиридином или гуанидином; зеленый $H[V(SO_4)_2] \cdot (C_5H_5N) \cdot 3H_2O$, фиолетовый $H[V(SO_4)_2] \cdot (CN_3H_5)_2$.

Гексацианованадат калия, $K_3[V(CN)_6]$, осаждается при добавлении спирта к растворам, полученным при обработке растворов солей ванадия(III) избытком KCN. Он представляет собой твердое вещество, окрашенное в красный цвет (аналогичное $K_3[Fe(CN)_6]$), растворимое в воде и плохо растворимое в спирте; при кипячении со щелочами превращается в $V(OH)_3$:

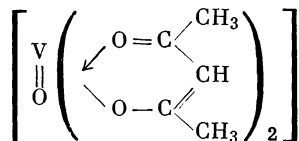


Хелатные соединения

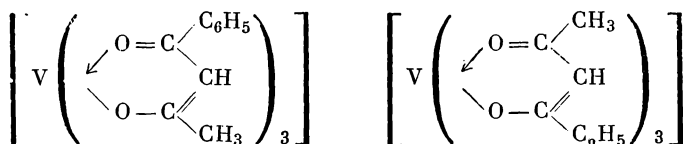
При обработке трихлорида ванадия ацетилацетоном в присутствии карбоната натрия получают комплекс



который выделяется из раствора в виде темно-зеленых призм, плавящихся при $185-190^\circ$, растворимых в воде, хлороформе, бензоле и превращающихся на воздухе в



При действии бензоилацетона на трихлорид ванадия в присутствии карбоната натрия получают комплексные хелаты



При охлаждении фиолетового раствора, который получается нагреванием в присутствии следов кислорода зеленого раствора, полученного обработкой трихлорида ванадия с пирокатехином в атмосфере азота, выпадают кристаллы $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Трибромид, трийодид или перхлорат ванадия(III) с мочевиной образуют, как уже упоминалось, хелатные соединения общей формулы $[\text{V}\{\text{CO}(\text{NH}_2)_2\}_6]\text{X}_3$ — устойчивые, окрашенные в зеленовато-синий цвет.

Известны также хелатные соединения ванадия(III) с *o*-нитрозофенолом, *n*-нитрофенолом и нитрозо- β -нафтолом.

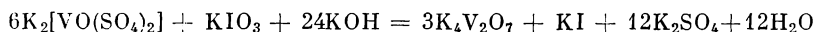
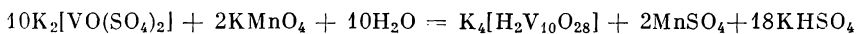
Помимо описанных известны и другие соединения ванадия(III), например: гекса(тиоцианато)ванадаты $\text{Na}_3[\text{V}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тетра(тиоцианато)производные $[\text{V}(\text{SCN})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2] \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $[\text{V}(\text{SCN})_4(\text{OH})_2](\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3$, формиаты, ацетат $\text{V}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, оксалаты $\text{Me}_3^I[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, малонаты $\text{Me}_3^I[\text{V}(\text{C}_3\text{O}_4\text{H}_2)_3]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+), тартраты, салицилаты и т. д.

Соединения четырехвалентного ванадия

Известны многочисленные соединения ванадия(IV), в которых электроположительный четырехвалентный ванадий может входить в состав анионов VO_3^{2-} , $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$, $[\text{VOF}_5]^{3-}$, $[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ или катионов VO^{2+} (радикал ванадил), $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$ (радикал диванадил) и реже V^{4+} или $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$.

Соли ванадия(IV) получаются восстановлением соединений ванадия(V) (электролитическим или химическим путем — с водородом, HNO_2 , H_2SO_3 , H_2S , HCl , HBr , HI), окислением кислородом воздуха кислых растворов соединений ванадия низших валентностей, растворением VO_2 или $\text{V}(\text{OH})_4$ в кислотах.

В твердом состоянии соединения ванадия(IV) окрашены в коричнево-зеленый, зеленый или синий цвета, а в водном растворе они окрашены в синий цвет, обладают восстановительным характером (например, относительно KMnO_4 в кислой среде или KIO_3 в сильно щелочной среде), устойчивы на воздухе и гидролизуются в воде:



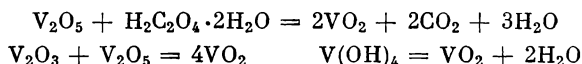
В отличие от ванадия(II) и (III) у соединений ванадия(IV) наблюдается более низкая основность и более резко выраженная склонность к образованию координационных или двойных соединений.

Соединение $\text{V}(\text{OH})_4$ — настолько слабое основание, что замещение четырех групп OH^- кислотными радикалами затруднено, поэтому при обработке $\text{V}(\text{OH})_4$ кислотами образуются соли радикала ванадила VO^{2+} или диванадила $\text{V}_2\text{O}_2^{4+}$.

Из-за большой способности к комплексообразованию не известны соединения VBr_4 , $VOSO_3$, VOC_2O_4 , $VOCO_3$, а только координационные соединения последних. Большинство комплексных ионов ванадия (IV) содержит группу VO^{2+} .

Неорганические соединения

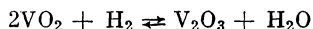
Двуокись ванадия, VO_2 или V_2O_4 , получают сплавлением V_2O_5 с щавелевой кислотой, нагреванием без доступа воздуха эквивалентной смеси V_2O_3 и V_2O_5 , высушиванием в вакууме или в токе двуокиси углерода соединения $V(OH)_4$:



Двуокись ванадия образует темно-синие кристаллы (с кристаллической решеткой, аналогичной рутилу) с плотностью $4,40 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 1545° в атмосфере азота, кипящие с разложением при 2727° , амфотерного характера, трудно растворимые в воде и растворимые в кислотах или щелочах с образованием солей ванадила и ванадитов:



При $530-600^\circ$ водород восстанавливает VO_2 по уравнению

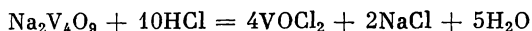


Двуокись ванадия окисляется при нагревании на воздухе или под действием азотной кислоты.

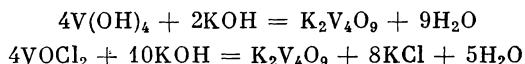
Ортофосфорная кислота образует с VO_2 следующие соединения (синего цвета): $VO_2 \cdot 2H_3PO_4$, $2VO_2 \cdot 6H_3PO_4 \cdot H_2O$.

Известны гидраты: $VO_2 \cdot H_2O$ (зеленый) в виде $VO(OH)_2$ — гидроокись ванадила или $(H_2VO_3)_2$ — ванадиевая(IV) кислота (димер); $VO_2 \cdot 2H_2O$ (синий) в виде $V(OH)_4$ — гидроокись ванадия(IV); $2VO_2 \cdot H_2O$ (черно-синий); $2VO_2 \cdot 7H_2O$.

Ванадиты $Me^I V_4O_9 \cdot nH_2O$, $Me^I V_2O_6$, $Me^I H_3V_2O_6$, в которых $Me^I = NH_4^+$, Na^+ , K^+ , $\frac{1}{2}Ba^{2+}$, Ag^+ , $\frac{1}{2}Pb^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$ и др. (рассматриваются как соли кислот $H_2V_4O_9$, $H_4V_2O_6$), легко окисляются в ванадаты и превращаются в соли ванадила под действием кислот:

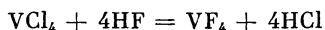


Ванадиты щелочных металлов образуются при растворении VO_2 или $V(OH)_4$ в щелочах или нагреванием растворов солей ванадила с избытком щелочей:

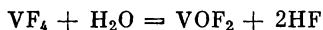


Примеры ванадитов: $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{O}_6$ — зеленый, $\text{NH}_4\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_6$ — коричневый, $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_9$ — темно-зеленый, $\text{BaV}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — коричневый, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — зеленый.

Тетрафторид ванадия, VF_4 , получают действием плавиковой кислоты на тетрахлорид ванадия при низкой температуре (от -28 до 0°) в платиновой посуде:



Тетрафторид ванадия представляет собой гигроскопичный желто-коричневый порошок с плотностью $2,97 \text{ г/см}^3$; он диспропорционирует в атмосфере азота при 325° на VF_3 и VF_5 , растворяется в ацетоне с образованием зеленого раствора, очень плохо растворим в спирте и хлороформе. Растворение в воде сопровождается гидролизом, цвет раствора — синий.



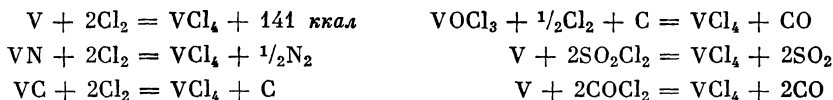
При обработке тетрафторида ванадия водными растворами фторидов некоторых металлов получают комплексные оксифториды, например $\text{K}_2[\text{VOF}_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{VOF}_5]$, или оксофтороаквосоли типа $\text{Me}_2^I[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Me}^{II}(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{VOF}_4(\text{H}_2\text{O})]$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ , Ti^+ и $\text{Me}^{II} = \text{Ni}^{2+}$, Zn^{2+} .

Дифторид ванадила [оксифторид ванадия(IV)], VOF_2 , получают нагреванием VOBr_2 при $600-700^\circ$ в токе фтористого водорода.

Дифторид ванадила представляет собой желтый порошок с плотностью $3,396 \text{ г/см}^3$, растворимый в ацетоне и трудно растворимый в других растворителях.

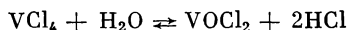
При упаривании растворов четырехвалентного ванадия, содержащих HF (в присутствии конц. H_2SO_4), выделяются желтые кристаллы в виде призм $\text{VOF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Тетрахлорид ванадия, VCl_4 , получают нагреванием порошкообразного металлического ванадия, феррованадия, нитрида VN, карбида VC или силицида VSi_2 в атмосфере сухого газообразного хлора, при пропускании хлора и паров VOCl_3 над активированным углем, нагретым до красного каления, а также действием хлористого тионила SOCl_2 , сульфурила SO_2Cl_2 или фосгена COCl_2 на металлический ванадий:



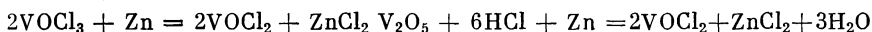
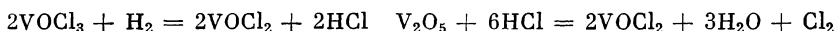
Тетрахлорид ванадия — самое устойчивое соединение четырехвалентного ванадия; это маслянистая дымящая на воздухе красно-коричневая жидкость с плотностью $1,82 \text{ г/см}^3$; затвердевает при -26° , кипит при $148,5^\circ$, температура разложения 164° . Тетрахлорид растворяется в CS_2 , CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

$C_2H_5 - O - C_2H_5$ и воде. При растворении VCl_4 в спирте раствор окрашивается в синий цвет, в этиловом эфире — в красный цвет, а в воде образуется раствор $VOCl_2$, окрашенный в синий цвет вследствие гидролиза:



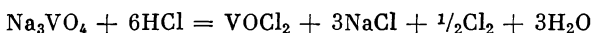
Тетрахлорид VCl_4 может служить хлорирующим агентом.

Дихлорид ванадила [оксихлорид ванадия(IV)], $VOCl_2$, получают восстановлением $VOCl_3$ водородом или металлическим цинком при нагревании, обработкой конц. HCl пятиокиси ванадия, действием цинка и разб. HCl на V_2O_5 , гидролизом тетрахлорида ванадия:



Дихлорид ванадила представляет собой расплывающиеся на воздухе зеленые пластинки, разлагающиеся в воде и растворяющиеся в разбавленных кислотах (HNO_3 , CH_3COOH и др.) и спирте.

При действии воды на $VOCl_3$ или газообразного HCl на Na_3VO_4 при 440° получают темно-зеленую жидкость состава $VOCl_2 \cdot 2,5H_2O$ с плотностью $1,61 \text{ г/см}^3$; водные растворы ее окрашены в синий цвет:

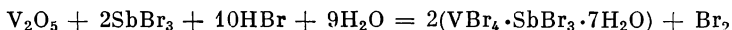


Известны двойные соли дихлорида ванадила с двумя или четырьмя молекулами гидрохлорида пиридина $(C_5H_5NH)_2[VOCl_4] \cdot nH_2O$ или гидрохлорида хинолина, как и $VOCl_2 \cdot PtCl_4 \cdot 10,5H_2O$ или $VO[PtCl_6] \cdot 10,5H_2O$.

Известны также зеленые кристаллы оксихлорида $V_2O_3Cl_2 \cdot 4H_2O$.

Тетрабромид ванадия, VBr_4 , не известен.

Двойной бромид ванадия(IV) и сурьмы(III), $VBr_4 \cdot SbBr_3 \cdot 7H_2O$, выделяется при изотермическом обезвоживании над конц. H_2SO_4 раствора пятиокиси ванадия и трибромида сурьмы в бромистоводородной кислоте:

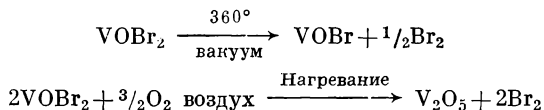


Соединение образует гигроскопичные черные призмы, которые при растворении в HCl окрашивают раствор в зеленый цвет. Водный раствор соединения $VBr_4 \cdot SbBr_3 \cdot 7H_2O$ неустойчив.

Дибромид ванадила [оксидбромид ванадия(IV)], $VOBr_2$, получают термическим разложением $VOBr_3$ при 180° или действием паров брома на смесь V_2O_5 с серой. Синтез проводится в нагретой до $500-600^\circ$ трубке для сжигания из тугоплавкого стекла.

Дибромид ванадила представляет собой расплывающийся на воздухе желто-коричневый порошок, который растворяется в хо-

лодной воде, образуя синий раствор, и разлагается при нагревании:



Тетраиодид ванадия, VI_4 , не известен.

Диiodид ванадила [оксидиодид ванадия(IV)], $\text{VOI}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде синих кристаллов при испарении в вакууме раствора V_2O_5 в иодистоводородной кислоте.

Дисульфид ванадия, VS_2 , получают при добавлении H_2SO_4 к окрашенным в пурпурный цвет растворам солей ванадия(IV) в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

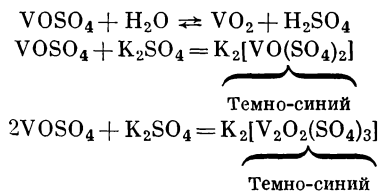
Дисульфид ванадия представляет собой твердое коричневое вещество, плохо растворяющееся в кислотах и растворяющееся в щелочах или карбонатах щелочных металлов.

Известны тиванадаты общей формулы $\text{Me}_2\text{S} \cdot 2\text{VOS}$ пурпурного цвета.

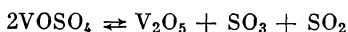
Сульфаты ванадия(IV). *Сульфат ванадила*, VOSO_4 , серовато-зеленого цвета получают нагреванием при 260° смеси из $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и конц. H_2SO_4 .

Сульфат ванадила существует в виде двух модификаций, а именно: синяя, растворимая в холодной воде, и серовато-зеленая, плохо растворимая в холодной воде. Нагреванием серовато-зеленой формы при 130° в парах воды получают синюю модификацию.

Сульфат ванадила гидролизуется в воде. С сульфатами щелочных металлов образует комплексные соединения общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{VO}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3]$, в которых четырехвалентный ванадий входит в состав радикала ванадила VO^{2+} или диванадила $\text{V}_2\text{O}_4^{4+}$:

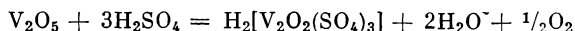


При нагревании до 610° сульфат ванадила диссоциирует:



Известны следующие гидраты сульфата ванадила: $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{VOSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $2\text{VOSO}_4 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

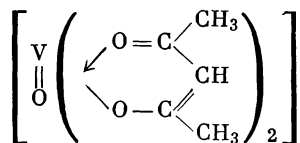
Соединение $2\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (или кислоту $\text{H}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_3]$) получают обработкой V_2O_5 серной кислотой:



Известны *сульфатные комплексы*, содержащие как четырех-, так и пентавалентный ванадий.

Хелатные соединения

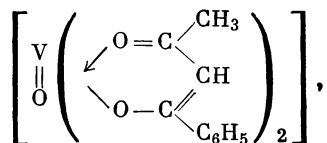
Ацетилацетонат ванадила, $[\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$,



получают обработкой сульфата ванадила ацетилацетоном или окислением на воздухе ацетилацетоната ванадия(III).

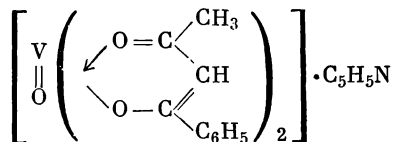
Ацетилацетонат ванадила представляет собой сине-зеленые кристаллы, плохо растворимые в воде и легко растворимые в спирте, эфире, бензоле и хлороформе.

При обработке хлорида или гидроокиси ванадила бензоил-ацетоном получают бензоилацетонат ванадила



плавящийся при 215° и легко образующий аддукты с пиридином, пиперидином, пиколином, хинолином и анилином.

Аддукт пиридина



зеленого цвета (т. пл. 163°), пиколина — желтого цвета (т. пл. 146°), хинолина — зеленовато-желтого (т. пл. 184°), анилина — серовато-желтого (т. пл. 212°).

Растворы солей ванадила с пирокатехином в щелочной среде образуют красивые прозрачные коричневые кристаллы общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+$).

Помимо вышеприведенных известны и другие соединения V(IV), например: $\text{VO}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{VO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{VOSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VO}(\text{CN})_2$, $\text{K}_2[\text{VO}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{VO}(\text{SCN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{SCN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{VO})_3[\text{Bi}(\text{SCN})_6]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{VO}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$), $\text{VO}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{VO})_2(\text{AsO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 5-8\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

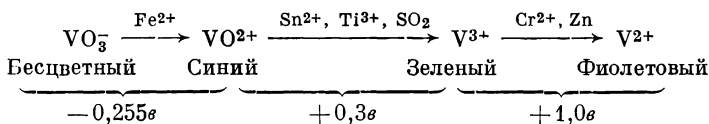
Соединения пентавалентного ванадия

Наиболее многочисленными и важными устойчивыми соединениями, природными и синтезированными, являются соединения пентавалентного ванадия.

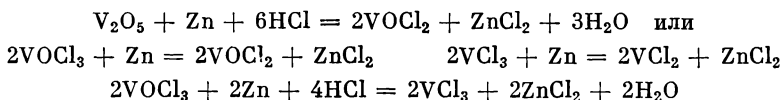
Соли ванадия(V) могут содержать радикалы $[\text{VO}_2]^+$, $[\text{VO}]^{3+}$, катион V^{5+} (в VF_5) и различные анионы: $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{HVO}_4]^{2-}$, $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, $[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$, $[\text{VOF}_4]^-$, $[\text{VF}_6]^-$, $[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{3-}$, VS_3^- , VS_4^{3-} , $[\text{VOS}_3]^{3-}$, $[\text{VO}_3\text{S}]^{3-}$, $[\text{V}_2\text{OS}_6]^{4-}$, $[\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_5]^{4-}$, $[\text{V}_2\text{O}_5\text{S}_2]^{4-}$. Среди соединений ванадия(V) следует упомянуть VF_5 , V_2O_5 , VOX_3 (где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-), ванадаты, изополиванадаты, гетерополиванадаты, пероксванадаты.

В отличие от соединений двух-, трех- и четырехвалентного ванадия соединения пентавалентного ванадия обладают ярковыраженными кислотными свойствами (V_2O_5 — ванадиевый ангидрид) и склонностью к комплексообразованию и конденсации.

Восстановлением соединений ванадия(V) различными восстановителями (цинком в кислой среде, H_2S , FeSO_4 , SnCl_2 , SO_2 , CrCl_2 и др.) получают соединения четырех-, трех- и двухвалентного ванадия, которые неустойчивы и под действием кислорода воздуха снова превращаются в соединения пентавалентного ванадия:

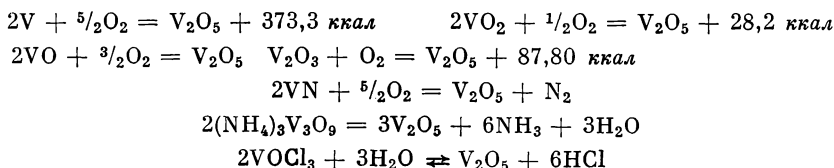


Примеры окислительно-восстановительных реакций:



Неорганические соединения

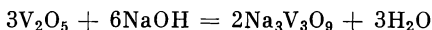
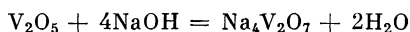
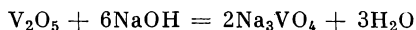
Пятиокись ванадия (ванадиевый ангидрид), V_2O_5 , получают при сжигании порошкообразного металлического ванадия в кислороде под давлением, прокаливанием на воздухе или в кислороде окислов VO , V_2O_3 , VO_2 , нитрида VN или триметаванадата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{O}_9$, а также при гидролизе трихлорида или трибромиды ванадила:



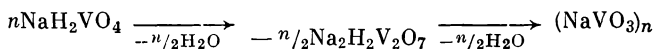
Подкислением водных растворов ванадатов щелочных металлов до $\text{pH} \sim 2$ получают объемистый осадок (гелеобразный) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с окраской от желтовато-красного до красно-коричневого. Пятиокись в воде дает темно-красный коллоидный раствор, растворяется в щелочах или кислотах с образованием солей.

Ванадиевый ангидрид представляет собой токсичный оранжевый порошок с т. пл. 670° и т. кип. 1827° ; он плохо растворим в абсолютном спирте, ограниченно растворим в воде.

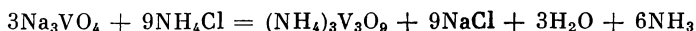
При охлаждении расплавленного ванадиевого ангидрида выделяются красноватые ромбические кристаллы V_2O_5 с плотностью $3,34 \text{ г/см}^3$, обнаруживающие слабо парамагнитные свойства. Пятиокись ванадия ведет себя как амфотерное вещество (преобладают кислые свойства): легко растворяется в щелочах и концентрированных кислотах. При растворении V_2O_5 в избытке холодной щелочи получают орто- и пированадаты, а при нагревании — триметаванадаты:



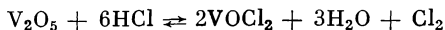
Ортованадат-анион VO_4^{3-} в концентрированных растворах легко превращается на холоду в *пированадат-анион* (или диванадат) $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, который при нагревании переходит в полимеризованный *метаванадат-анион* $(\text{VO}_3)_n$. Переход мономерного ортованадата натрия в полимер метаванадата натрия осуществляется следующим образом:



Если к растворам ортованадатов щелочных металлов добавляют NH_4Cl , осаждается *триметаванадат аммония*:

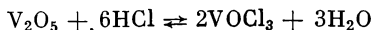


Растворением V_2O_5 в конц. HCl при нагревании получают VOCl_2 , при этом выделяется хлор:



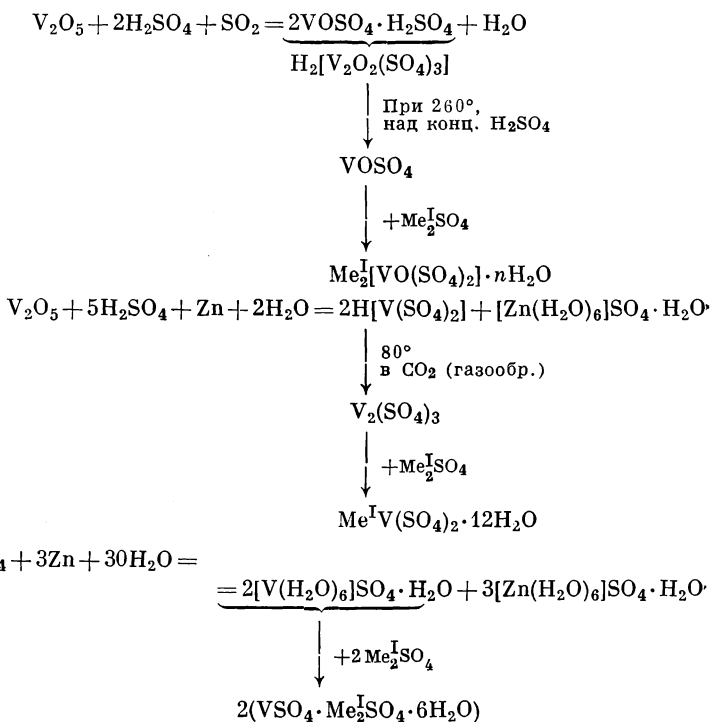
Здесь V_2O_5 является окислителем.

Если V_2O_5 нагревать с сухим HCl в присутствии P_4O_{10} , образуется VOCl_3 :

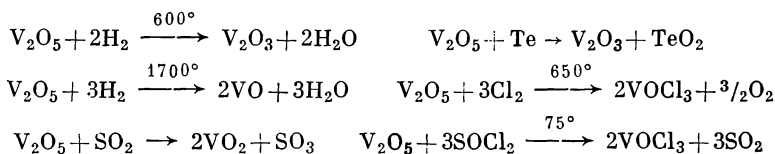


Обработкой сульфатами щелочных металлов продуктов, образовавшихся при восстановлении раствора V_2O_5 в H_2SO_4 газообразным SO_2 , металлическим цинком или восстановлением на катоде, получают комплексные сульфаты — квасцы или двойные суль-

фаты ванадила, а также соединения, содержащие ванадий низших степеней окисления.



При нагревании V_2O_5 взаимодействует с водородом, двуокисью серы, окисью углерода, теллуром, хлором, хлористым тионилом по уравнениям:



При сплавлении V_2O_5 со щелочами или различными окислами металлов можно получить мета-, орто-, пиро- или поливанадаты.

Под действием перекиси водорода V_2O_5 в водном растворе превращается в пероксованадиевые кислоты.

Пятиокись ванадия применяется при изготовлении стекла, задерживающего ультрафиолетовые лучи, а также в качестве катализатора при окислении двуокиси серы в трехокись серы (получение H_2SO_4 контактным способом), при окислении спирта,

гидрогенизации олефинов, производстве анилинового черного и др.

Ванадаты и поливанадаты. Из диаграммы состояния ванадатов в водных растворах (рис. 7), составленной в 1961 г. Шиллером и Тило на основе результатов спектрофотометрических исследований, вытекает, что в зависимости от значений концентраций и pH раствора могут существовать ионы $[\text{VO}_4]^{3-}$, $[\text{HVO}_4]^{2-}$, $[\text{V}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, $[\text{VO}_3]^-$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, VO_2^+ .

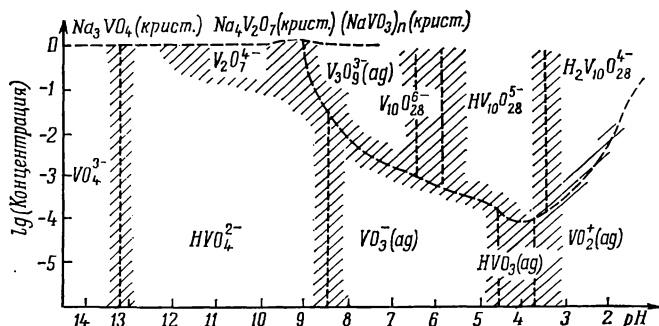
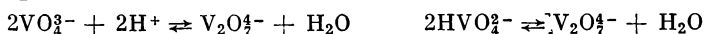
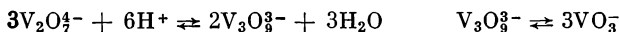


Рис. 7. Диаграмма состояния ванадатов в водном растворе.

В сильно щелочных растворах ванадатов при $\text{pH} = 14\text{--}13,2$ существует ион VO_4^{3-} ; при $\text{pH} 13,2$ и $8,4$ в разбавленных растворах ванадатов существует анион HVO_4^{2-} ; в концентрированных растворах присутствует пиро- или диванадат-анион $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, образующийся по уравнению:

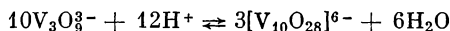


При уменьшении pH концентрированных растворов орто- или пированадатов до значения $7,2$ образуется триметаванадат-анион ($\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$) и в разбавленных растворах — монOMETАВанадат-ион VO_3^- :



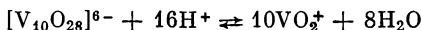
Смещение в ту или другую сторону равновесия между ионом $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ и VO_3^- зависит от концентрации ионов.

При pH ниже $7,2$ в концентрированных растворах образуется декаванадат $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, а в разбавленных растворах — ионы VO_3^- :

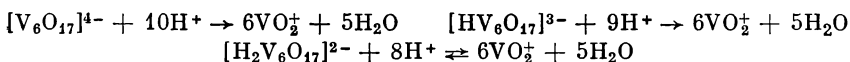


Декаванадиевые ионы обнаруживают максимальную устойчивость при $\text{pH} = 4,1$.

В сильно кислых растворах содержание ионов VO_2^+ быстро увеличивается до установления равновесия между декаванадат-ионами и ионами ванадила, которое определяется концентрацией и pH раствора:



На основании точек перегиба на кривых потенциометрического титрования или разрывов на кривых кондуктометрического титрования ванадатов при pH в интервале 3—6 Далберг и Дюре предположили, что существуют *гексаванадат-ионы* $[\text{V}_6\text{O}_{17}]^{4-}$, $[\text{HV}_6\text{O}_{17}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{17}]^{2-}$ ограниченной устойчивости. Шово показала, что гексаванадат-ионы неустойчивы и в сильно кислых растворах быстро превращаются в ионы VO_2^+ :



Яндер установил существование неустойчивого *пентаванадат-иона* $[\text{H}_4\text{V}_5\text{O}_{16}]^{3-}$, а Глемзер и Прайслер — неустойчивого *додекаванадат-иона* $[\text{V}_{12}\text{O}_{33}]^{6-}$, сообщающего раствору коричнево-красное окрашивание.

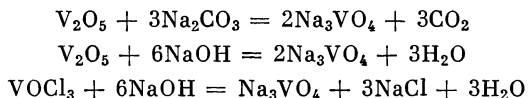
Пента-, гекса- и додекаванадат-ионы, обладая малой устойчивостью, быстро превращаются в устойчивые декаванадат-ионы.

Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации раствора можно выделить *орто-*, *пиро-*, *тримета-* и *декаванадаты*.

К *ортованадатам* относится Me^IVO_4 , где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Pb}^{2+}$, $1/2\text{Hg}^{2+}$, $1/3\text{Bi}^{3+}$ и др.

Ортованадат натрия, Na_3VO_4 , получают при сплавлении V_2O_5 с Na_2CO_3 , взятых в стехиометрических количествах; это бесцветные гексагональные кристаллы с т. пл. 866° , плохо растворимые в спирте и растворимые в воде. При концентрировании водных растворов, полученных обработкой соединений ванадия(V) избытком NaOH или при растворении Na_3VO_4 в воде, выпадают *кристаллогидраты ортованадата натрия* $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 7, 9, 12, 13, 16$.

Ортованадат натрия можно получить следующим образом:



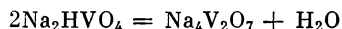
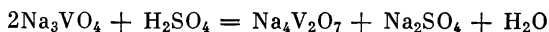
Безводный ортованадат калия, K_3VO_4 , получают сплавлением V_2O_5 с K_2CO_3 ; он образует светло-желтые кристаллы, плохо растворимые в спирте и растворимые в воде. Известны кристаллогидраты $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Большинство ортованадатов трудно растворимы и окрашены, например: $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ — желтый, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ — желтый, $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ —

желтый, Ag_3VO_4 — оранжевый, Tl_3VO_4 — красный, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ — белый, $\text{Hg}_3(\text{VO}_4)_2$ — оранжевый, $\text{BiVO}_4 \cdot \text{Bi}(\text{OH})_3$ — цвета охры.

Ортованадаты свинца, кальция и кадмия с фторидом или хлоридом того же элемента образуют устойчивые соединения общей формулы $3\text{Me}_3^{\text{I}}(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Me}^{\text{II}}\text{X}_2$ или $\text{Me}_5^{\text{II}}(\text{VO}_4)_3\text{X}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Pb}^{2+}$, Ca^{2+} , Cd^{2+} , а $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- .

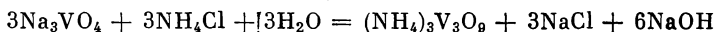
П и р о - и л и д и в а н а д а т ы $\text{Me}_4^+\text{V}_2\text{O}_7$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$ или K^+) получают подкислением водных растворов ортованадатов натрия или калия при значениях pH в интервале между 13,2 и 8, а также сильным прокаливанием кислых ортованадатов:



Соединение $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образует бесцветные гексагональные пластинки, плохо растворимые в спирте и растворимые в воде.

Триметаванадаты, $\text{Me}_3\text{V}_3\text{O}_9$, обладают кристаллической структурой, представляющей цепи неограниченной длины, в которых тетраэдры VO_4 (с ванадием в центре тетраэдра) связаны между собой через кислородный атом, общий для двух тетраэдров.

Триметаванадат аммония, $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{O}_9$, получают обработкой солей ванадия(V) конц. NH_4OH или действием NH_4Cl на ортованадаты щелочных металлов в водном растворе:



Это белое твердое вещество, плохо растворимое в воде, при нагревании разлагается по уравнению, приведенному при получении V_2O_5 .

Соли $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_9$ и $\text{K}_3\text{V}_3\text{O}_9$ образуют бесцветные кристаллы, плохо растворимые в спирте и растворимые в воде.

Триметаванадаты, $\text{Ag}_3\text{V}_3\text{O}_9$ и $\text{Hg}_3\text{V}_3\text{O}_9$, трудно растворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах.

Известна *триметаванадиевая кислота* $\text{H}_3\text{V}_3\text{O}_9$.

Д е к а в а н а д а т ы. При обработке раствора Na_3VO_4 , подкисленного 1 н. соляной кислотой до $\text{pH} = 3,8$, 0,1 М раствором хлорида тетрафенилфосфина $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PCl}$ получают желтое вещество состава $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, трудно растворимое в воде и переходящее в органическую фазу при экстрагировании дихлорэтаном.

При обработке водного раствора Na_3VO_4 , подкисленного HCl до $\text{pH} = 2,5-3$, гидрохлоридом хинолина получают $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_4[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$. Если к раствору Na_3VO_4 , подкисленного HCl до $\text{pH} = 3,5-4,7$, добавлять солянокислую соль хинолиния, то образуется $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot (1-9)\text{H}_2\text{O}$.

Известны также соединения, которые образуются при обработке подкисленных HCl растворов ортованадатов солянокислыми

солями пиридиния или акридиния, например: $(C_5H_5NH)_6[V_{10}O_{28}]$, $(C_5H_5NH)_5[HV_{10}O_{28}]$, $(C_5H_5NH)_4[H_2V_{10}O_{28}]$, $(C_{13}H_9NH)_5[HV_{10}O_{28}] \cdot (3-4)H_2O$, $(C_{13}H_9NH)_4[H_2V_{10}O_{28}] \cdot (5-7)H_2O$, $(C_{13}H_9NH)_3[H_3V_{10}O_{28}]$.

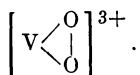
Известны также декаванадаты $K_6[V_{10}O_{28}]$, $K_5Na[V_{10}O_{28}] \cdot 10H_2O$, $K_4Na[HV_{10}O_{28}] \cdot 10H_2O$.

Гетерополисоединения. Известны многочисленные гетерополисоединения, в которых ванадий присутствует как центральный элемент — комплексообразователь или как кислотный радикал в форме координированной группы. Большинство гетерополисоединений ванадия содержит в качестве координированных групп различные кислотные радикалы, например $V_2O_6^{2-}$, $W_2O_7^{2-}$, $Mo_2O_7^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ и др.

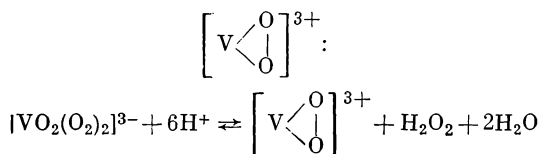
К важнейшим гетерополисоединениям ванадия относятся: фосфорнованадиевая кислота $H_7[P(V_2O_6)_6]$ или $H_7[P(V_2O_6)_6]$, фосфорованадаты, например $Na_3H_4[P(V_2O_6)_6]$ или $Na_3[P(V_2O_6)_6(H_2O)_2]$, фосфорнованадовольфрамовая кислота $H_7[P(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$ и ее калийная соль $K_6H[P(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, фосфорнованадовольфрамовые кислоты общей формулы $H_7[P(V_2O_6)_n(W_2O_7)_m] \cdot xH_2O$ (где $n = 2, 3, 4$, $a = 4, 3, 2$, поскольку $n + m = 6$), фосфорнованадовольфраматы аммония $(NH_4)_6H[P(V_2O_6)_2(W_2O_7)_4] \cdot xH_2O$, $(NH_4)_6H[P(V_2O_6)_3(W_2O_7)_3] \cdot xH_2O$, $(NH_4)_6H \cdot [P(V_2O_6)_4(W_2O_7)_2] \cdot xH_2O$, фосфорнованадомолибденовая кислота $H_7[P(V_2O_6)(Mo_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, фосфорнованадовольфрамомолибденовые кислоты $H_7[P(V_2O_6)(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)] \cdot xH_2O$, $H_7[P(V_2O_6)(W_2O_7)_3(Mo_2O_7)_2] \cdot xH_2O$, $H_7[P(V_2O_6)(W_2O_7)_2(Mo_2O_7)_3] \cdot xH_2O$, $H_7[P(V_2O_6)(W_2O_7)(Mo_2O_7)_4] \cdot xH_2O$ и их соли, кремневанадовольфрамовая кислота $H_8[Si(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$ и ее соли, например $K_8[Si(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, $Na_8[Si(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, кремневанадомолибденовая кислота $H_8[Si(V_2O_6)(Mo_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, германованадовольфрамовая кислота $H_8[Ge(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$ и ее соли, например $K_5H_3[Ge(V_2O_6)(W_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, германованадомолибденовая кислота $H_8[Ge(V_2O_6)(Mo_2O_7)_5] \cdot xH_2O$ и ее соли, например $K_5H_3[Ge(V_2O_6)(Mo_2O_7)_5] \cdot xH_2O$, мышьякованадовольфрамат аммония $(NH_4)_6H[As(V_2O_6)_2(W_2O_7)_4] \cdot xH_2O$, $(NH_4)_6H \cdot [As(V_2O_6)_3(W_2O_7)_3] \cdot xH_2O$, желтые модификации ванадовольфраматов $Me_4[V_2W_4O_{19}] \cdot xH_2O$, например $Na_4[V_2W_4O_{19}] \cdot 14H_2O$, $K_4[V_2W_4O_{19}] \cdot 8H_2O$, $Ba_2[V_2W_4O_{19}] \cdot 13H_2O$, $Ag_4[V_2W_4O_{19}] \cdot 2H_2O$, $(CN_3H_6)_6[V_2W_4O_{19}] \cdot xH_2O$, оранжевые формы типа $Me_5[V_3W_3O_{19}] \cdot xH_2O$, например $Na_5[V_3W_3O_{19}] \cdot (17-19)H_2O$, $K_5[V_3W_3O_{19}] \cdot 5H_2O$, $(NH_4)_5[V_3W_3O_{19}] \cdot 5H_2O$, пурпурные соединения рядов $Me_5[V_3W_7O_{31}] \cdot xH_2O$ и $Me_5[V_3W_6O_{28}] \cdot xH_2O$, например $(CN_3H_6)_5 \cdot [V_3W_7O_{31}] \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_5[V_3W_6O_{28}] \cdot 18,5H_2O$, ванадомолибдаты $Me_4[V_2Mo_4O_{19}] \cdot xH_2O$, $Me_4[V_2Mo_3O_{16}] \cdot xH_2O$, например $Na_4[V_2Mo_4O_{19}] \cdot xH_2O$, $Na_4[V_2Mo_3O_{16}] \cdot xH_2O$, молибдооксалатованадаты $Me_3[V(C_2O_4)(MoO_4)_3] \cdot xH_2O$, $Me_2H[VO_2(C_4O_4)(MoO_4)] \cdot xH_2O$,

например $K_3[V(C_2O_4)(MoO_4)_3] \cdot (3,5-4)H_2O$, $Na_3[V(C_2O_4)(MoO_4)_3] \cdot (8-12)H_2O$, $(NH_4)_3[V(C_2O_4)(MoO_4)_3] \cdot (4,5-5,5)H_2O$, $Ba_3[V(C_2O_4)(MoO_4)_3]_2 \cdot 17H_2O$, $Na_2H[VO_2(C_2O_4)(MoO_4)] \cdot 5H_2O$.

Пероксосоединения. При обработке разбавленных растворов ванадатов щелочных металлов перекисью водорода в слабо кислой среде образуются желтые растворы, содержащие моно- и дипероксованадат-анионы $[VO_3(O_2)]^{3-}$, $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$, или фиолетово-синие растворы с тетрапероксоортованадат-анионом, тетра- и пентапероксодиванадат-анионами $[V(O_2)_4]^{3-}$, $[V_2O_3(O_2)_4]^{4-}$, $[V_2O_2(O_2)_5]^{4-}$; в сильно кислой среде образуются коричнево-красные растворы, содержащие пероксосоли радикала



Пероксоортованадаты или пероксодиванадаты в сильно кислой среде превращаются в пероксосоли радикала



Пероксосоединения ванадия плохо растворимы в спирте, в воде подвергаются гидролизу с образованием перекиси водорода, которая в свою очередь разлагается с выделением кислорода.

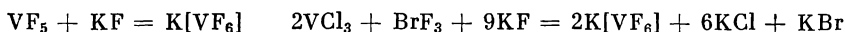
Известны монопероксометаванадаты $Me^I[VO_3(O_2)] \cdot nH_2O$, монопероксоортованадаты $Me^I_3[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$, дипероксоортованадаты $Me^I_3[V(O_2)_4] \cdot nH_2O$, тетрапероксоортованадаты $Me^I_4[V_2O_3(O_2)_4]$, пентапероксодиванадаты $Me^I_4[V_2O_2(O_2)_5]$ (где $Me^I = K^+, Na^+, NH_4^+$).

Пентафторид ванадия, VF_5 , получают разложением VF_4 при 600° в платиновой трубке, через которую продувается азот, обработкой фтором нагретого до 300° ванадия, действием трифторида брома на металлический ванадий или трихлорид ванадия.

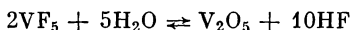


Пентафторид ванадия представляет собой белое твердое вещество с плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$, т. пл. 102° и т. кип. $111,2^\circ$; он разъедает стекло, на воздухе превращается в VOF_3 , реагирует с эфиром и толуолом, растворяется в воде, спирте, хлороформе, ацетоне с образованием желтых растворов, плохо растворяется в сероуглероде, образует с различными фторидами фторосоли $Me^I[VF_6]$ (где $Me^I = K^+, Na^+, Ag^+, 1/2Ba^{2+}$ и др.).

Гексафторованадат(V) калия, $K[VF_6]$, получают при действии фторида калия на VF_5 или действии BrF_3 на смесь VCl_3 с KF :



Соль $K[VF_6]$ представляет собой белое твердое вещество, дымящее на воздухе, растворяющееся в воде с гидролизом, при нагревании разлагающееся на VF_5 и KF , разлагающееся в 50%-ной H_2SO_4 . Кристаллы имеют октаэдрическую структуру.

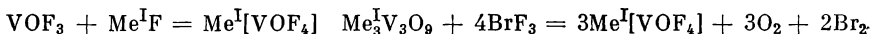


Окситрифторид ванадия (трифторид ванадила), VOF_3 , получают нагреванием VF_5 в платиновом сосуде в атмосфере кислорода, обработкой при нагревании $VOCl_3$ концентрированной фтористоводородной кислотой или обработкой V_2O_5 фтором:



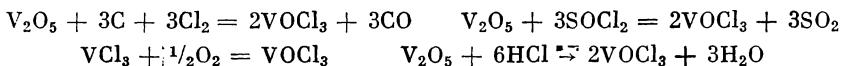
Окситрифторид ванадия представляет собой сильно гигроскопичное желтое твердое вещество с плотностью $2,46 \text{ г/см}^3$, т. пл. 300° и т. кип. 480° ; он разрушающе действует на стекло, растворяется в воде и органических растворителях, образует с фторидами щелочных металлов комплексные соли $Me^I[VOF_4]$, $Me^I_2[VOF_5]$, где $Me^I = K^+$, Na^+ , NH_4^+ и др.

Тетрафтороксанадаты, $Me^I[VOF_4]$, в которых $Me^I = K^+$, Na^+ , получают действием KF или NaF на VOF_3 и обработкой BrF_3 метаванадатов калия или натрия:

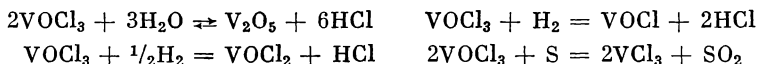


Оксифторид ванадия, VO_2F , не выделен, хотя известны оксифторосоли общей формулы $Me^I_2[VO_2F_3]$, $Me^I_3[VO_2F_4]$, например $K_2[VO_2F_3]$, $(NH_4)_2[VO_2F_3]$, $(NH_4)_3[VO_2F_4]$.

Окситрихлорид ванадия (трихлорид ванадила), $VOCl_3$, получают нагреванием смеси V_2O_5 с активированным углем в атмосфере хлора при 650° , нагреванием VCl_3 в кислороде, нагреванием V_2O_5 с $SOCl_2$ при 75° или с HCl при $60-80^\circ$ (в присутствии P_4O_{10}).



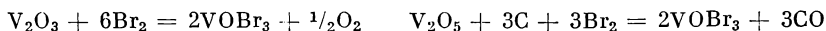
Ковалентное соединение $VOCl_3$ представляет собой желтую жидкость с плотностью $1,76 \text{ г/см}^3$, т. затв. $-79,5^\circ$ и т. кип. $126,7^\circ$ (легко очищается перегонкой); оно растворяется в спирте, ацетоне, уксусном ангидриде, восстанавливается водородом при нагревании, гидролизуется следами воды, взаимодействует с серой при обычной температуре и со щелочными металлами при нагревании:



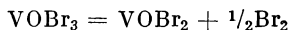
Окситрихлорид ванадия является растворителем для AsCl_3 , PCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , POCl_3 .

Известен аддукт $\text{VOCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, который получают из VOCl_3 с эфиром при $60-70^\circ$, и комплексное соединение трихлорида ванадила с солянокислым пиридином $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[\text{VOCl}_4]$.

Окситрибромид ванадия (трибромид ванадила), VOBr_3 , получают при пропускании паров брома над сильно нагретым V_2O_3 или над смесью V_2O_5 с углем (также сильно нагретой):



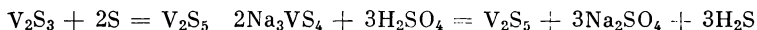
Окситрибромид ванадия представляет собой гигроскопичную темно-красную жидкость с плотностью $2,93 \text{ г/см}^3$, кипящую при 133° (при давлении 100 мм рт. ст.); он легко разлагается на VOBr_2 и Br_2 :



Разложение начинается при комнатной температуре и осуществляется полностью при 180° .

Известен оксидтрибромид ванадия $\text{V}_2\text{O}_3\text{Br}_4$.

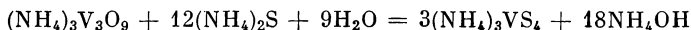
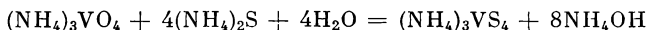
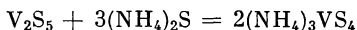
Пентасульфид ванадия, V_2S_5 , встречается в природе в виде минерала патронита. Его получают нагреванием V_2S_3 с серой при 400° без доступа воздуха или обработкой водных растворов тиованадатов разбавленными кислотами:



Осаждение пентасульфида ванадия по этой реакции происходит не полностью, поскольку образующийся H_2S частично восстанавливает пятивалентный ванадий. Пентасульфид ванадия представляет собой черный порошок с плотностью 3 г/см^3 , легко превращающийся в V_2S_3 при нагревании в инертной атмосфере или в V_2O_5 при прокаливании на воздухе при высокой температуре; он плохо растворяется в воде и растворяется в кислотах (H_2SO_4 , разб. HNO_3 и др.), щелочах (NaOH , KOH), сульфидах и полисульфидах щелочных металлов или аммония.

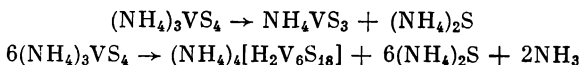
При растворении V_2S_5 в сульфидах или полисульфидах щелочных металлов или аммония образуются растворимые тиованадаты, а при растворении V_2S_5 в щелочах образуются растворимые оксидтиованадаты и тиованадаты.

Тиованадаты получают действием сульфида (полисульфида) аммония или сульфидов щелочных металлов на пентасульфид ванадия или на растворы ванадатов:



Известны орто-, мета- и гексаметативанадаты VS_4^{3-} , VS_3^- , $[H_2V_6S_{18}]^{4-}$, устойчивые на холоду, разлагающиеся при нагревании, растворяющиеся в воде с образованием пурпурных или красно-коричневых растворов.

Соль $(NH_4)_3VS_4$ образует черно-фиолетовые ромбические призмы с плотностью 1,62 г/см³; они растворяются в воде, окрашивая раствор в фиолетовый цвет, плохо растворяются в спирте, под действием H_2S и $(NH_4)_2S$ превращаются в темно-синие микрокристаллы $(NH_4)VS_3 \cdot 2H_2O$ или в неустойчивые фиолетовые микрокристаллы $(NH_4)_2[H_2V_6S_{18}] \cdot 18H_2O$:



При действии сильных кислот на $(NH_4)_3VS_4$ в качестве конечных продуктов получают $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Окситиванадаты образуют анионы следующих типов: $[VOS_3]^{3-}$, $[VO_3S]^{3-}$, $[V_2OS_6]^{4-}$, $[V_2O_2S_5]^{4-}$, $[V_2O_5S_2]^{4-}$; они могут быть получены растворением V_2S_5 в щелочах или сплавлением соединений ванадия(V) с K_2CO_3 и серой. Примеры окситиванадатов: $Na_3[VOS_3] \cdot 5H_2O$ — красно-коричневые кристаллы, $Na_3[VO_3S] \cdot 10H_2O$ — оранжевые кристаллы, $(NH_4)_4[V_2OS_6]$ — красные кристаллы, $K_4[V_2OS_6] \cdot 3H_2O$ — кристаллы, похожие на кристаллы $KMnO_4$.

Хелатные соединения

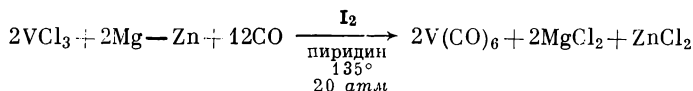
К хелатным соединениям пятивалентного ванадия относятся $VOCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, $HO - VO(C_9H_6NO)_2$ и производные переменного состава, полученные путем обработки соединений пятивалентного ванадия α -нитрозо- β -нафтолом и купферином.

Помимо рассмотренных известны и другие соединения пятивалентного ванадия, например оксалатованадаты $Me_3^I [VO_2(C_2O_4)_2]$, в которых $MeI = Na^+$, K^+ и др., хелатные соединения, получаемые путем обработки в кислой среде соединений пятивалентного ванадия *n*-бензоилфенилгидроксиламином, 8-оксихинолином, 3-окси-1,3-дифенилтриазином, *n*-диэтилдитиокарбаматом натрия. Известны гексафторованадаты $MeI [VF_6]$, где $MeI = Na^+$, Ag^+ , $1/2Ba^{2+}$, оксипентафторованадаты $Me_2^I [VOF_5]$, где $MeI = K^+$, Na^+ , NH_4^+ , окситиванадаты и пероксованадаты, многочисленные гетерополисоединения.

Металлоорганические соединения

Известно ограниченное число металлоорганических соединений ванадия, как-то: $V(CO)_6$, $V(C_5H_5)_2$, $(C_5H_5)V(CO)_4$, $K_2(C_5H_5)V(CO)_3$, $V(C_6H_6)_2$, $[1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3]_2V$, $(C_5H_5)_2VBr$, $(C_5H_5)_2VBr_2$.

Соединение $V(CO)_6$, разлагающееся при 70° , получается по реакции



Соединение $V(C_5H_5)_2$ представляет собой пурпурное вещество, плавящееся при 168° . $(C_5H_5)V(CO)_4$ — оранжевое вещество с т. пл. 138° . $V(C_6H_6)_2$ — красновато-коричневое вещество, плавящееся при 277° .

Соединения включения

Н и т р и д ы в а н а д и я: VN и V_2N .

Нитрид ванадия, VN , получают действием аммиака на $VOCl_3$ при нагревании, пропусканием газовой смеси, состоящей из азота и паров галогенида ванадия, над нагретой до $1200\text{—}1400^\circ$ нитью из вольфрама, молибдена или рения, сильным нагреванием V_2O_3 или VCl_2 в атмосфере азота.

Нитрид ванадия — соединение цвета бронзы, тугоплавкое (т. пл. 2320°), с плотностью $5,63 \text{ г/см}^3$, практически нерастворимое в воде, растворяется в конц. HCl или H_2SO_4 и выделяет NH_3 при нагревании с расплавленной щелочью.

К а р б и д ы в а н а д и я, VC , V_3C , V_3C_2 , V_4C_3 , получают восстановлением окислов ванадия с углем, нагреванием V_2O_3 с углем при 1100° в атмосфере водорода, нагреванием смеси VCl_2 , H_2 и CO .

Карбид ванадия, VC , образует серые кубические кристаллы с решеткой типа $NaCl$, плотностью $5,4 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 2810° ; он плохо растворим в воде, растворяется в конц. HNO_3 и расплавленных KNO_3 , $KClO_3$. При нагревании VC взаимодействует с кислородом, хлором, азотом. Карбид ванадия применяется для изготовления нитей ламп накаливания.

С и л и ц и д ы в а н а д и я, VSi_2 , V_2Si , можно получить прямым взаимодействием элементов при нагревании или нагреванием V_2O_5 с элементарным кремнием в электрической печи.

Дисилицид ванадия, VSi_2 , представляет собой металлоподобные блестящие призмы с плотностью $4,42 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде, спирте, эфире, растворимые в плавиковой кислоте и расплавленной щелочи, разрушаются хлором.

Силицид ванадия, V_2Si , образует хрупкие очень твердые блестящие черные призмы с плотностью $5,48 \text{ г/см}^3$; он взаимодействует при нагревании с хлором, бромом, йодом, плохо растворяется на холоду в HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , растворяется в плавиковой кислоте и в смеси кислот HNO_3 с H_2SO_4 или HCl с H_2SO_4 .

Борид ванадия, VB_2 , получают пропусканием газообразной

смеси галогенида ванадия и трибромиды бора над нагретой до $1200\text{--}1400^\circ$ проволокой из вольфрама, платины или рения, а также электролизом пятиокиси ванадия, растворенной в борной кислоте или расплавленных боратах, смешанных с фторидами щелочных или щелочноземельных металлов.

Борид ванадия представляет собой серые кристаллы с плотностью $5,28\text{ г/см}^3$ и твердостью 8 по шкале Мооса.

НИОБИЙ Nb

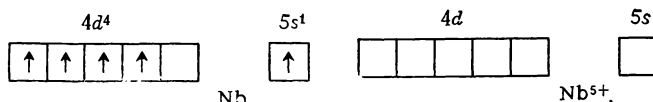
$Z = 41$; ат. вес = 92,906

Валентность (I, II, III, IV), V; заряд ($1+$, $2+$, $3+$, $4+$), $5+$

Массовое число природного изотопа 93

Электронная структура атома ниобия: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^4 \cdot 5s^1$.

Электронная структура атома ниобия и иона Nb^{5+} для $4d$ - и $5s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Примерно в 1650 г. европейские завоеватели Колумбии привезли тяжелый черный минерал, пронизанный тонкими пластинками блестящей, как золото, слюды. Поскольку этот минерал не имел ничего общего с золотом, его поместили как неизвестный минерал из Колумбии в Британский музей в Лондоне.

В 1801 г. английский химик Гатчет, проводя анализ этого неизвестного минерала, открыл наряду с железом новый элемент, который был им назван «колумбием», а минерал — «колумбитом».

Волластон и Берцелиус полагали, что колумбий, открытый в 1801 г. Гатчетом, и тантал, открытый в 1802 г. Экебергом, являются одним и тем же элементом, хотя заметили, что танталиты и колумбиты различаются между собой по плотности (колумбиты легче).

Название «ниобий» предложил Розе (по имени Ниобеи, дочери Тантала, благодаря схожести этих двух элементов), который впервые получил его в металлическом состоянии в 1846 г. путем восстановления окиси Nb_2O_5 .

В английской и американской литературе до сих пор часто элемент называют колумбием в отличие от общепринятого — ниобий.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе ниобий встречается только в виде соединений, входящих в состав многочисленных комплексных минералов вместе с танталом, железом, марганцем, оловом, вольфрамом, рением, титаном, цирконием, торием, ураном, щелочными и щелочноземельными элементами.

Ниобий достаточно широко распространен в природе, особенно в шенитных и гранитных пегматитах; его содержание в земной коре составляет $3,2 \cdot 10^{-5}$ вес. %. Часто ниобий встречается в минералах редкоземельных элементов.

Наиболее важными минералами ниобия являются следующие.

Колумбит, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{NbO}_3)_2$, встречающийся в изоморфной смеси с танталитом $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{TaO}_3)_2$ под названием танталито-колумбита и представляющий собой пластинчатые или орторомбические двупреломляющие кристаллы черного (или красновато-коричневого при большом содержании марганца) цвета с плотностью $5,45 \text{ г/см}^3$. Колумбит имеет твердость 6 по шкале Мооса, он устойчив к действию химических реагентов. Залежи колумбита находятся в Норвегии, Финляндии, Франции, Австралии, Бразилии, США и др.

Лопарит, $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_3$, встречается в Африке, США, Австралии, Норвегии и др. в виде серовато-черных кубических кристаллов с плотностью $4,75\text{—}4,89 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5,6\text{—}6$ по шкале Мооса.

Пирохлор, $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$, имеет вид коричневых октаэдрических кристаллов с плотностью $4,03\text{—}4,36 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5\text{—}5,5$ по шкале Мооса.

К другим минералам, содержащим ниобий, относятся: фергусонит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$, стибиоколумбит SbNbO_4 , эвксенит $(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Th} \dots)(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, ильменорутил $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_2$, самарскит $(\text{Y}, \text{Er} \dots)[(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_7]_3$ и др., которые встречаются в Африке, США, Австралии, Норвегии, Финляндии, Канаде, Японии.

ПЕРЕРАБОТКА РУД, СОДЕРЖАЩИХ
НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ниобий и тантал выделяют из танталито- или титано-колумбитовых концентратов, полученных с использованием электромагнитных, гравитационных, флотационных и химических методов обогащения руд, поскольку содержание ниобия и тантала в природных рудах мало.

При переработке концентратов руд ниобия и тантала преследуется цель отделения второстепенных примесей (вольфрама, олова, железа, марганца, свинца, кремния и др.), затем отделение титана и, наконец, разделение ниобия и тантала.

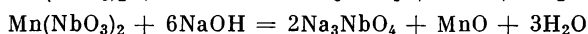
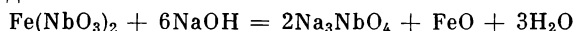
Металлургические процессы полной переработки руд ниобия — тантала сложны как по характеру используемых реактивов, так и по числу операций по разделению элементов, поскольку эти концентраты могут содержать большое количество трудно отделяемых примесей: Nb, Ta, Ti, W, Sn, Fe, Mn, Pb.

При химической переработке концентратов руд ниобия — тантала получают гидратированные пятиокиси, комплексные фториды, оксифториды, галогениды ниобия и тантала.

Концентраты танталито-колумбитов разлагают сплавлением со щелочами, карбонатами или гидросульфатами щелочных металлов, с кислым фторидом калия либо проводят хлорирование при 600—700° в присутствии угля.

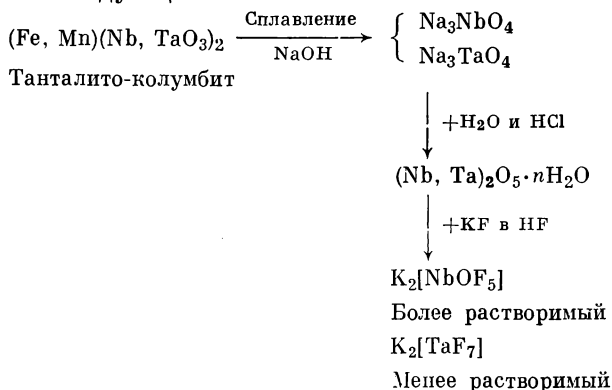
Переработка концентратов руд ниобия — тантала

Сплавлением тонко измельченных концентратов танталито-колумбитов с щелочами или карбонатами щелочных металлов получают ниобаты, танталаты, окиси железа, марганца и др., обладающие ограниченной растворимостью в воде, и силикаты, алюминаты, станнаты, вольфраматы щелочных металлов, растворимые в воде:



После обработки охлажденного расплава водой и повторной промывки осадка, отделенного фильтрованием, последний обрабатывают горячей разб. HCl (или разб. H₂SO₄) для растворения окислов железа и марганца и для образования гидратированных пятиокисей (Nb, Ta)₂O₅·nH₂O; последние путем растворения в плавиковой кислоте и обработки KHF₂ превращаются в комплексные соли Na₂[NbOF₅], K₂[TaF₇].

Процесс переработки танталито-колумбитовых концентратов изображен на следующей схеме:

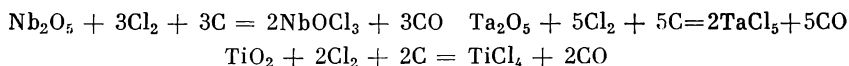


При кипячении в воде охлажденного расплава, полученного из концентратов танталито-колумбита с KHSO_4 при повышенной температуре, осаждаются гидратированные пятиокиси $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые увлекают с собой соединения вольфрама, олова, железа, марганца, свинца, кремния и др. Для очистки и разделения гидратированные пятиокиси ниобия и тантала растворяют в оксалато-тарtratном растворе, затем раствор выпаривают досуха, остаток прокалывают до образования Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , а затем последние превращают в комплексные фториды калия обработкой KHF_2 .

При кипячении с разбавленной плавиковой кислотой охлажденного расплава, полученного при высокой температуре из концентратов танталито-колумбита и KHF_2 , выпадают CaF_2 , $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ и другие соединения, а в раствор переходят комплексные соли ниобия (или тантала) с калием или другими катионами, которые выделяются в виде кристаллов при охлаждении раствора.

Концентраты титано-ниобиевых руд обрабатывают 75%-ной H_2SO_4 в стальных эмалированных резервуарах в течение 4 час при 180° . Нейтрализацией и гидролизом раствора, содержащего соединения ниобия, тантала, железа, титана, редкоземельных металлов, отделяют гидратированные пятиокиси ниобия и тантала, а затем гидроокись железа, сульфат титанила и т. д.

Обработкой концентратов руд ниобия и тантала или шлаков, содержащих ниобий, при $650\text{--}900^\circ$ хлором в присутствии угля получают смесь хлоридов. Пятиокись ниобия или тантала и двуокись титана хлорируются в присутствии угля.



Отделение ниобия от тантала

Ниобий можно отделить от тантала дробной кристаллизацией комплексных фторидов, последовательным гидролизом некоторых соединений, дробной перегонкой хлоридов с предварительным селективным восстановлением, NbCl_5 до хлоридов, у которых валентность металла ниже пяти, селективной экстракцией органическими растворителями, адсорбцией на ионообменных смолах.

Ниобий селективно экстрагируется из солянокислых растворов (тантал остается в солянокислом растворе) 5%-ным раствором метилдиоктиламина $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$ в ксилоле, 8%-ным раствором трибензиламина $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ в хлороформе или хлористом метиле, 2%-ным водным раствором диэтилдитиокарбамата натрия при использовании в качестве растворителя CCl_4 , 6%-ным водным раствором купферона при использовании в качестве растворителя хлороформа. Часто холодный расплав соеди-

нений ниобия и KHSO_4 растворяют в растворе лимонной кислоты, затем этот раствор разбавляют водой, нейтрализуют NH_4OH и обрабатывают 1%-ным раствором 8-оксихинолина в хлороформе для экстрагирования ниобия в органическую фазу. Из 6—9 M раствора HF и 6 M раствора H_2SO_4 ниобий экстрагируется диизопропилкетонем или диизобутилкарбинолом.

Тантал экстрагируется из 1 M раствора HNO_3 0,6 M раствором ди- n -бутилфосфорной кислоты в n -бутиловом эфире; из 0,4 M раствора HF и 3,7 M раствора HCl или 3,9 M раствора HNO_3 — диизопропилкетонем; из 10 M раствора HF , 6 M раствора H_2SO_4 или 2,2 M раствора NH_4F — метилизобутилкетонем.

Если осуществляется совместная экстракция ниобия и тантала, соединения этих элементов, растворенные в смеси конц. H_2SO_4 и HF и разб. NH_4F , обрабатывают метилэтилкетонем.

После растворения сплавов или концентратов ниобий — танталовых руд в смеси HCl с HF и последующего окисления HNO_3 раствор пропускают через колонку с сильно основной анионообменной смолой для выделения комплексных (с HF) анионов. Из смолы титан, ванадий, железо и олово выделяются элюированием раствором, содержащим NH_4Cl , HCl , HF , ниобий — раствором NH_4Cl и HCl , тантал — раствором NH_4Cl и NH_4F .

Ниобий можно также отделить от тантала хроматографически на активированной окиси алюминия.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИОБИЯ

Металлический ниобий получают восстановлением соединений Nb_2O_5 , NbCl_5 , $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$ или термической диссоциацией NbI_5 .

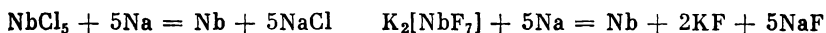
Пятиокись ниобия, Nb_2O_5 , может быть восстановлена водородом под давлением 7 ат при 1910° , металлическим кальцием в присутствии небольшого количества щелочного металла и CaCl_2 в качестве флюса при 900 — 1000° , CaH_2 или сплавом редкоземельных металлов с использованием того же CaCl_2 в качестве флюса при 950 — 1075° :



Восстановлением Nb_2O_5 углем при 1600° в вакууме получают сплав ниобий — углерод, содержащий 2,5—3,4% углерода, а алюмотермическим восстановлением Nb_2O_5 получают сплав ниобий — алюминий, из которого чистый ниобий выделяют повторным плавлением этого сплава в электрической дуге в вакууме.

Металлический ниобий получают также восстановлением NbCl_5 или $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ металлическим натрием или калием при нагре-

вании без доступа воздуха (соответственно в вакууме и под слоем флюса, например NaCl , KCl):



Чистый металлический ниобий получают термической диссоциацией NbCl_5 или NbI_5 при $1800\text{--}2000^\circ$ в вакууме (по процессу Ван-Аркеля и Бюргесса).

Кремне- или алюмотермическим восстановлением смеси Nb_2O_5 с окислами железа (или железным порошком) получают феррониобий.

Порошкообразный металлический ниобий можно получить электролизом щавелевокислого раствора ниобиевой кислоты, содержащего 3% HCl (или H_2SO_4), с использованием угольного или платинового катода или электролизом расплавов фторидов ниобия с фторидами или хлоридами щелочных металлов с использованием в качестве катода никелевого или железного тиглей, а в качестве анода — графитового электрода.

Порошкообразный металлический ниобий превращают в компактный металл переплавкой в вакууме с помощью электрической дуги или в печи со сфокусированным пучком электронов.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ниобий в компактном состоянии представляет собой блестящий серебристо-белый (или серый в порошкообразном виде) парамагнитный металл с объемноцентрированной кубической кристаллической решеткой, плотностью $8,58 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2487° , т. кип. 4930° .

По механическим свойствам металлический ниобий почти идентичен танталу. Он обладает твердостью ~ 6 по шкале Мооса, очень высокой пластичностью и как следствие очень легко прокатывается и протягивается.

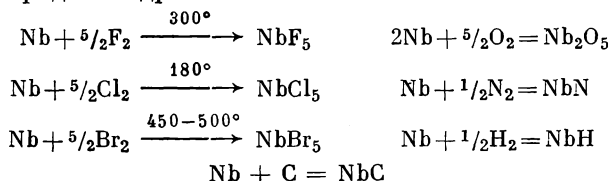
Известно большое количество сплавов, в состав которых входит ниобий, например с Fe , Al , Ta , Ti , Mo , W , Zr и щелочными металлами. Амальгамы ниобия не известны.

С химической точки зрения ниобий можно отнести к элементам с пониженной химической активностью или соответственно к металлам с очень большой устойчивостью к действию различных химических реагентов.

При обычной температуре металлический ниобий в компактном состоянии не разрушается на воздухе или при соприкосновении с водой, однако тонкодисперсный порошок ниобия при повышенной температуре энергично разлагает воду с выделением водорода.

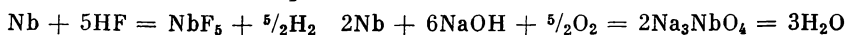
При нагревании металлический ниобий взаимодействует с фтором, хлором, бромом, кислородом, серой, селеном, азотом, водо-

родом, углеродом и др.



Действием хлора на металлический ниобий при 350° получают NbCl_4 и при 450° — NbCl_3 .

На металлический ниобий не действует HCl , HNO_3 и царская водка, но он растворяется в HF , в смеси HF с HNO_3 и в расплавленных щелочах и карбонатах щелочных металлов.



В отличие от тантала ниобий обладает более низкой коррозионной стойкостью; для него характерна также пониженная термоэлектронная эмиссия.

С физиологической точки зрения соли ниобия относятся к слабо токсичным.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря высокой температуре плавления, большой способности к эмиссии электронов, способности адсорбировать при нагревании различные газы металлический ниобий применяется в вакуумной технике, радиотехнике, радиолокационной и рентгеновской аппаратуре. Поскольку металлический ниобий обладает сверхпроводимостью, его используют в вычислительных машинах (для криотронов).

Металлический ниобий применяется для получения жаропрочных, тугоплавких, кислотостойких, магнитных, сверхтвердых, термостойких и неокисляющихся сплавов.

Сплавы ниобия и тантала, будучи термостойкими сплавами с превосходными техническими характеристиками, незаменимы в областях техники высоких скоростей; это материал для сверхзвуковых самолетов, ракет, межпланетных станций и др. Стали, содержащие ниобий, используются в реактивных турбинах, цилиндрах высокого давления и вращающихся деталях, подвергающихся различным сильным воздействиям. Поскольку металлический ниобий увеличивает прочность сварки, стали, содержащие ниобий, служат для сварки металлов. При получении сталей с ниобием используется феррониобий, а не металлический ниобий.

Благодаря своим свойствам металлический ниобий может заменять платину; он служит для изготовления тиглей, капсул, дистилляционных приборов в химических лабораториях.

Карбид ниобия с карбидами вольфрама, молибдена, титана и других металлов служит для получения самых термостойких сверхтвердых сплавов.

Из перечисленных областей применения металлического ниобия и его сплавов очевидно, что это один из наиболее ценных металлов современной техники.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Одно-, двух-, трех- и четырехвалентный ниобий встречается лишь в ограниченном числе соединений, пятивалентный же ниобий — в виде многочисленных простых, двойных и координационных соединений.

С ростом валентности ослабляется основной характер соединений ниобия и увеличиваются устойчивость соединений и тенденция к образованию координационных соединений.

Соединения одно-, двух-, трех- и четырехвалентного ниобия получают восстановлением соединений пятивалентного ниобия.

В табл. 30 приведены формулы и указаны цвета ряда соединений двух-, трех-, четырех- и пятивалентного ниобия.

Соединение	Оксиды	Фториды и фторосоединения	Хлориды и хлоросоединения
Соединения ниобия (II)	NbO черная	—	NbCl ₂ черный
Соединения ниобия (III)	Nb ₂ O ₃ сине-черная	NbF ₃ синий	NbCl ₃ черный
Соединения ниобия (IV)	NbO ₂ сине-черная	—	NbCl ₄ коричневый
Соединения ниобия (V)	Nb ₂ O ₅ бесцветная Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O белая	NbF ₅ бесцветный NbOF ₃ бесцветный Me ^I [NbF ₆] Me ^I [NbF ₇] Me ^I ₂ [NbOF ₅]·nH ₂ O Me ^I ₃ [NbOF ₆] Me ^I ₄ [NbOF ₇]	NbCl ₅ желтый NbOCl ₃ бесцветный Me ^I [NbCl ₆] Me ^I [NbOCl ₄] Me ^I ₂ [NbOCl ₅]

Соединения одновалентного ниобия

Закись ниобия, Nb_2O , получают восстановлением Nb_2O_5 водородом при 1700° в течение 44 час. Это черные гексагональные кристаллы с плотностью $8,08 \text{ г/см}^3$.

Соединения двухвалентного ниобия

Известно очень немного соединений двухвалентного ниобия, а именно окись NbO , сульфид NbS и дихлорид ниобия $NbCl_2$. В отличие от соединений двухвалентного ванадия соединения двухвалентного ниобия менее устойчивы.

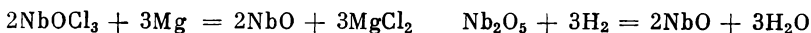
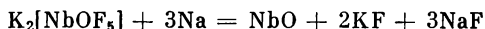
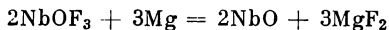
Соединения двухвалентного ниобия окрашены в черный цвет; они получают восстановлением соединений пентавалентного ниобия.

Окись ниобия, NbO или Nb_2O_2 , получают пропусканием паров $NbOF_3$ или $NbOCl_3$ над магниевой проволокой, восстановлением соли $K_2[NbOF_5]$ металлическим натрием или калием при нагревании, восстановлением Nb_2O_5 водородом под давлением 150 ат

Таблица 30

Бромиды и бромосоединения	Иодиды и иодосоединения	Сульфиды	Хелатные соединения ниобия (V)	Соединения включения
—	—	NbS черный	$Me_3^I[NbO(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ $Me^I[NbO(C_4H_4O_6)_2] \cdot nH_2O$ $Me_3^I[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot nH_2O$ $Me_2^I[NbO(C_6H_4O_2)_3] \cdot$ $\cdot 2C_6H_4(OH)_2 \cdot nH_2O$ $[Nb(OC_2H_5)_2(C_5H_7O_2)]Cl_2$	NbH серо-чер- ный NbN серый NbC серо-корич- невый NbB_2 серый NbB
$NbBr_3$ черный	—	Nb_2S_3 черный		
—	—	NbS_2 черный		
$NbBr_5$ пурпурно- красный $NbOBr_3$ желтый $Me^I[NbOBr_4]$ $Me_2^I[NbOBr_5]$	NbI_5 желтый $(C_5H_5NH)_6$ $[NbI_{11}]$	Nb_2S_5 черный $Nb_2O_2S_3$ коричнево- черный		

при 2500° и др.



Оксид ниобия образует октаэдрические черные кристаллы с плотностью 7,30 г/см³ (или черный порошок с плотностью 6,3 г/см³), растворяющиеся в HF, HCl или в смеси HF с конц. H₂SO₄ и окисляющиеся при нагревании на воздухе, в кислороде или хлоре:



Сульфид ниобия, NbS, получается в виде черного порошка восстановлением Nb₂S₃ водородом при нагревании.

Соединения трехвалентного ниобия

Из ограниченного числа соединений трехвалентного ниобия упомянем *трехокись*, *трихлорид*, *трибромид* и *сульфид*. В отличие от ванадия соединения трехвалентного ниобия менее устойчивы и значительно менее многочисленны.

Эти соединения окрашены в черный цвет, обладают пониженной устойчивостью; получают при восстановлении соединений пентавалентного ниобия.

Трехокись ниобия, Nb₂O₃, получают восстановлением Nb₂O₅ водородом при 1250° или металлическим магнием при легком нагревании:



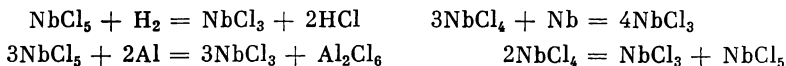
Трехокись ниобия — черно-синий порошок, плавящийся при 1775°, трудно растворимый во всех кислотах (за исключением HF), в царской водке и щелочах; превращается в Nb₂O₅ при нагревании на воздухе, в NbC — при нагревании с углем при 1200° в атмосфере водорода, в NbN — при нагревании с углем в атмосфере азота.

Трифторид ниобия, NbF₃, получают действием эквимольной смеси водорода и плавиковой кислоты на гидрид ниобия при 570°.

Трифторид ниобия представляет собой парамагнитные синие кубические кристаллы с плотностью 4,02 г/см³, сублимирующиеся в вакууме начиная с 570°, очень устойчивые на воздухе и превращающиеся в Nb₂O₅ при прокаливании на воздухе или в кислороде.

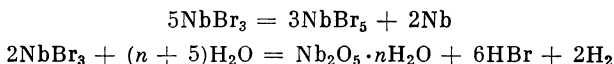
Трихлорид ниобия, NbCl₃, получают действием хлора на металлический ниобий, нагретый до 450°, пропусканием смеси паров NbCl₅ и водорода через стеклянную трубку, нагретую до 400—450°, восстановлением NbCl₅ металлическим алюминием при нагре-

вании, восстановлением NbCl_4 металлическим ниобием при нагревании или диспропорционированием NbCl_4 :



Трихлорид ниобия представляет собой слабо летучие черные кристаллы; он почти не взаимодействует с водой, окисляется азотной кислотой до Nb_2O_5 , превращается в NbOCl_3 при нагревании в кислороде, на воздухе или в CO_2 , разлагается на NbCl_5 и металлический ниобий при нагревании до 1000° , медленно восстанавливает конц. H_2SO_4 до SO_2 (300°).

Трибромид ниобия, NbBr_3 , получают восстановлением NbBr_5 водородом (500°). Это черный порошок, который очищается сублимацией в вакууме примерно при 400° и разлагается при нагревании до 925° . Водой бромид гидролизуетеся.



Триодид ниобия, NbI_3 , представляет собой черное твердое вещество.

Сульфид ниобия, Nb_2S_3 , получают нагреванием при 1000° в вакууме стехиометрической смеси металлического ниобия и серы; это твердое вещество черного цвета.

Двойной сульфат ниобия с гидросульфатом аммония, $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде красновато-коричневых кристаллов при добавлении $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в красновато-коричневый раствор, полученный электрохимическим восстановлением (свинцовый катод) раствора, образовавшегося при обработке NbCl_5 серной кислотой при нагревании.

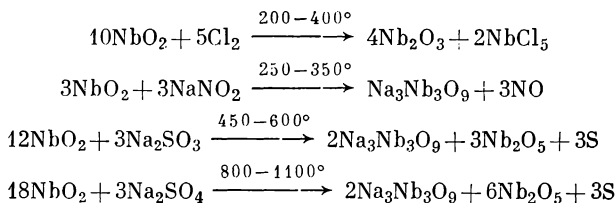
Соединения четырехвалентного ниобия

Соединения четырехвалентного ниобия получают восстановлением соединений пятивалентного ниобия; они окрашены в черно-коричневый цвет, относительно неустойчивы.

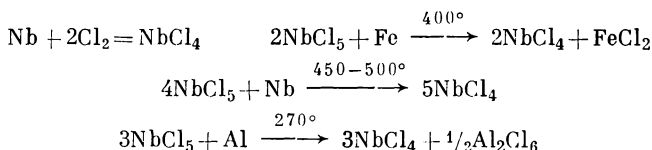
Двуокись ниобия, NbO_2 или Nb_2O_4 , получают восстановлением Nb_2O_5 водородом при температуре около 1200° , восстановлением порошкообразного Nb_2O_5 в смеси с парафином и углем при 1700° и электролизом расплава $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$.

Двуокись ниобия представляет собой черно-синий блестящий порошок (кубическая структура кристаллов), плохо растворимый в кислотах (HCl , HNO_3 и др.) или щелочах; обладает восстановительным характером, окисляется до Nb_2O_5 на воздухе при повышенной температуре, не взаимодействует с водой, восстанавливается водородом при температуре выше 1300° , вступает в реакцию

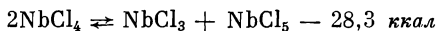
с хлором, нитритом, сульфитом и сульфатом натрия.



Тетрахлорид ниобия, NbCl_4 , получают действием хлора на нагретый до 450° металлический ниобий и металлотермическим восстановлением NbCl_5 металлическим ниобием, железом или алюминием:



Тетрахлорид ниобия образует коричневые иглы, устойчивые при обычной температуре в сухом воздухе, разлагающиеся во влажном воздухе или при нагревании, растворяющиеся в воде без доступа воздуха или в атмосфере CO_2 . При нагревании происходит диспропорционирование NbCl_4 :



Концентрированный водный раствор NbCl_4 окрашен в индиго-синий цвет. При разбавлении раствор становится зеленым, потом коричневым.

Дисульфид ниобия, NbS_2 , получается в виде черного порошка при действии паров серы (сероуглерода как такового или в смеси с H_2S) на металлический ниобий или на сильно нагретую двуокись ниобия.

Соединения пентавалентного ниобия

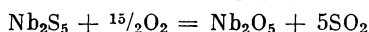
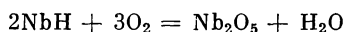
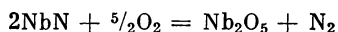
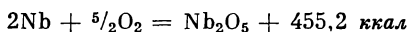
Наиболее многочисленными и важными устойчивыми соединениями, встречающимися в природе или синтезированными в лаборатории, являются соединения пентавалентного ниобия. Соли ниобия(V) могут содержать радикал NbO_3^{3-} , катион Nb^{5+} и различные анионы, например: NbO_4^{3-} , $\text{Nb}_2\text{O}_7^{4-}$, NbO_3^- , $\text{Nb}_7\text{O}_{21}^{3-}$, $[\text{Nb}_5\text{O}_{16}]^{7-}$, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$, $[\text{Nb}(\text{O}_2)_3]^{3-}$, $[\text{NbF}_6]^-$, $[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{NbOF}_5]^{2-}$, $[\text{NbOF}_6]^{3-}$, $[\text{NbOF}_7]^{4-}$, $[\text{NbCl}_6]^-$, $[\text{NbOCl}_4]^-$, $[\text{NbOCl}_5]^{2-}$, $[\text{NbOBr}_4]^-$, $[\text{NbOBr}_5]^{2-}$.

В отличие от соединений одно-, двух-, трех- и четырехвалентного ниобия вещества, в которых ниобий пентавалентен, более

устойчивы, бесцветны или окрашены в оранжево-желтовато-красный цвет и проявляют более резко выраженную склонность к комплексообразованию.

Неорганические соединения

Пятиокись ниобия, Nb_2O_5 , получают сжиганием металлического ниобия в кислороде, прокаливанием на воздухе или в кислороде гидрида NbH , нитрида NbN , карбида NbC , сульфида Nb_2S_5 , низших окислов ниобия, оксифторониобатов аммония, купфероната ниобия, а также дегидратацией ниобиевой кислоты $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Пятиокись ниобия существует в виде двух диамагнитных бесцветных кристаллических модификаций (α - Nb_2O_5 — ромбическая и β - Nb_2O_5 — тетрагональная) и в виде белого порошка (желтеющего при нагревании) с плотностью $4,46 \text{ г/см}^3$, тугоплавкого (т. пл. 1521°), амфотерного (в отличие от V_2O_5), плохо растворимого в воде, кислотах (HF , HCl , H_2SO_4) и щелочах. При действии расплавленных щелочей карбонатов и гидросульфатов щелочных металлов пятиокись ниобия превращается в орто- или пирониобаты щелочных металлов.

При нагревании Nb_2O_5 с CCl_4 , S_2Cl_2 , PCl_5 или при действии газообразного хлора на смесь Nb_2O_5 с углем получают NbCl_5 и NbOCl_3 . Нагревание Nb_2O_5 с сероводородом или сероуглеродом дает Nb_2OS_3 .

При повышенной температуре Nb_2O_5 взаимодействует с газообразным HF или HCl с образованием NbF_5 или NbCl_5 соответственно.

Пятиокись ниобия восстанавливается водородом при нагревании с образованием NbO_2 , Nb_2O_3 , NbO или металлического ниобия. Ее можно также восстановить при нагревании гидридом кальция, углеродом, элементарным алюминием или кремнием.

Гидратированная пятиокись ниобия (ниобиевая кислота), $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, может содержать различное количество воды, она образуется в виде белого коллоидного осадка при действии разбавленной кислоты (H_2SO_4 , HCl) на раствор ниобата щелочного металла, при прокаливании окситрифторида ниобия с H_2SO_4 в присутствии соли аммония, при гидролизе пентагалогенидов или окситригалогенидов ниобия в присутствии аммиака, при обработке водой охлажденного сплава Nb_2O_5 с KHSO_4 .

Ниобиевая кислота $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белое твердое вещество, плохо растворимое в воде, NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, жидком аммиаке, растворимое в HF , конц. H_2SO_4 , щавелевой, винной кислотах, кислотом оксалате калия, в щелочах или карбонатах щелочных металлов, в растворах, содержащих маннит, пирокатехин, пирогаллол.

Присутствие перекиси водорода способствует растворению $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислотах, щелочах, карбонате натрия, кислотом фосфате натрия и др.

При нагревании $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ постепенно теряет воду и превращается в безводный Nb_2O_5 .

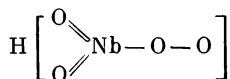
Н и о б а т ы и п о л и н и о б а т ы. Известны метаниобаты $(\text{Me}^{\text{I}}\text{NbO}_3)_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Co}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}, \frac{1}{3}\text{Al}^{3+}$ и др., ортониобаты $\text{Me}^{\text{I}}_3\text{NbO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}^{\text{I}}\text{H}_2\text{NbO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{3}\text{Y}^{3+}, \frac{1}{3}\text{Cr}^{3+}, \frac{1}{3}\text{Fe}^{3+}, \frac{1}{3}\text{Bi}^{3+}, \frac{1}{3}\text{Rh}^{3+}$, пиро- или диниобаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{Nb}_2\text{O}_7$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}$, пентаниобаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Nb}_5\text{O}_{16}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, гексаниобаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \frac{1}{2}\text{Sn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Be}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$.

В качестве примеров пентаниобатов и гексаниобатов можно назвать $\text{K}_7[\text{Nb}_5\text{O}_{16}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7\text{H}[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{H}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{19}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Мета-, орто- и пирониобаты получают сплавлением Nb_2O_5 с окислами, гидроокисями или карбонатами ряда металлов, а пента- и гексаниобаты — конденсацией орто- или пирониобатов в кислой среде.

Метаниобаты, как и метафосфаты, существуют в полимерной форме.

П е р о к с о н и о б а т ы. При обработке ортониобатов $\text{Me}^{\text{I}}_3\text{NbO}_4$ перекисью водорода в щелочной среде (гидроокись или карбонат щелочного металла) получают водные растворы желтого цвета, из которых при добавлении спирта или спирто-эфирной смеси выделяются пероксониобаты общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). При действии конц. H_2SO_4 на пероксоортониобаты на холоду получают *монопероксоортониобиевую кислоту* $\text{H}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ в виде желтого порошка. Известны также пероксониобаты общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Nb}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$, а $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), *метамонпероксониобиевая кислота*



лимонно-желтого цвета.

Пентафторид ниобия, NbF_5 , получают прямым взаимодействием элементов при $250\text{--}300^\circ$ в платиновой трубке или нагреванием пентахлорида ниобия с безводной плавиковой кислотой:



Пентафторид ниобия образует двупреломляющие гигроскопичные бесцветные кристаллы с плотностью $3,29 \text{ г/см}^3$, т. пл. $75,5^\circ$, т. кип. 236° (очищают сублимацией в вакууме при 100°). Пентафторид ниобия растворяется в SiCl_4 , SbCl_5 , CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, CH_3COOH , конц. H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , разлагается водой, взаимодействует при нагревании с бромом, иодом, серой, разъедает при нагревании поверхность металлов (Fe , Cu , Sn , Zn , Pb , Ag).

При растворении NbF_5 в избытке концентрированных растворов гидроокисей или карбонатов щелочных металлов образуются ниобаты щелочных металлов.

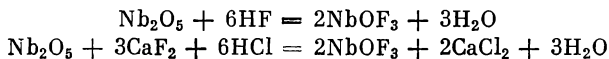
Известны комплексные соли общих формул $\text{Me}^I[\text{NbF}_6]$, $\text{Me}_2^I[\text{NbF}_7]$, $\text{Me}_3^I[\text{NbF}_8]$, например $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{Rb}[\text{NbF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{Cs}[\text{NbF}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{NbF}_7]$, $\text{Na}_3[\text{NbF}_8]$, а также оксифторосоли общих формул $\text{Me}^I[\text{NbOF}_4]$, $\text{Me}_2^I[\text{NbOF}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_3^I[\text{NbOF}_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{NbOF}_7]$, например, $\text{NH}_4[\text{NbOF}_4]$, $\text{Na}_2[\text{NbOF}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{NbOF}_6]$, $\text{K}_3[\text{NbOF}_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{NbOF}_6]$, $\text{Rb}_2[\text{NbOF}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{NbOF}_5]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{NbOF}_5]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{NbOF}_6]$, $\text{Ti}_2[\text{NbOF}_5]$, $\text{Zn}[\text{NbOF}_5] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}[\text{NbOF}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гептафторониобат калия, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, получают сплавлением NbF_5 с KHF_2 или концентрированием раствора $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плавиковой кислоте:



Гептафторониобат калия представляет собой блестящие моноклинные бесцветные кристаллы с плотностью $3,21 \text{ г/см}^3$, которые, растворяясь в воде, превращаются в $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

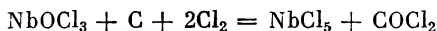
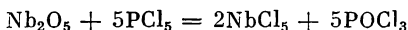
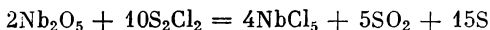
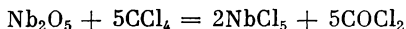
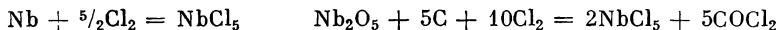
Окситрифторид ниобия, NbOF_3 , получают нагреванием Nb_2O_5 в токе HF или сплавлением с избытком CaF_2 в токе хлористого водорода:



Окситрифторид ниобия образует двупреломляющие бесцветные кристаллы; с фторидами щелочных металлов дает комплексные соли.

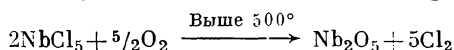
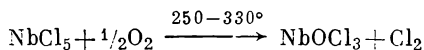
Пентахлорид ниобия, NbCl_5 или $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$, получают прямым взаимодействием элементов при 180° , нагреванием ($280\text{--}350^\circ$) смеси Nb_2O_5 с углем в токе хлора, нагреванием (440°) Nb_2O_5 с CCl_4 или (200°) с S_2Cl_2 в закрытой трубке, нагреванием при 210° Nb_2O_5 с PCl_5 в токе хлора, пропусканием паров NbOCl_3 в смеси

с хлором над раскаленным углем:



Пентахлорид ниобия представляет собой желтые игольчатые кристаллы (с тригональной бипирамидальной структурой) плотностью 2.75 г/см^3 , т. пл. 194° , т. кип. 241° ; он растворяется в CCl_4 , S_2Cl_2 , CS_2 , H_2SO_4 , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, CHCl_3 , CH_3COOH , $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$, гидролизуетс до NbOCl_3 или $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, взаимодействует при нагревании с Nb_2O_5 , давая NbOCl_3 , вступает в реакцию при нагревании с хлоридами щелочных металлов с образованием хлоросолей общей формулы $\text{Me}[\text{NbCl}_6]$, в расплавленном состоянии действует на платину.

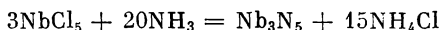
Выше 250° NbCl_5 взаимодействует с кислородом по уравнениям



При действии пиридина, пиперидина, анилина, нафталина, антрацена на спиртовой раствор NbCl_5 образуются координационные соединения, например $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{Cl}_5$, $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_6]\text{Cl}_5$, $[\text{Nb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_6]\text{Cl}_5$ и др.

Известны соединения $\text{NbCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, $\text{NbCl}_2(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$, образующиеся при обработке пентахлорида ниобия раствором фенола или β -нафтола в сероуглероде.

Обработкой газообразным аммиаком эфирного раствора NbCl_5 получают Nb_3N_5 и NH_4Cl :



В результате упаривания раствора, полученного путем экстракции теплой водой, слабо подкисленной HCl , продукта восстановления при нагревании NbCl_5 (1 вес. ч.) 3%-ной амальгамой натрия (7 вес. ч.), выделяются зеленые кристаллы $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

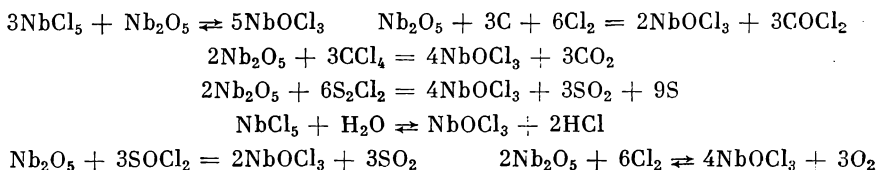
Хлорид хлорониобия, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, представляет собой темно-зеленые, почти черные мелкие кристаллы, устойчивые при температуре до 100° , плохо растворимые в холодной и растворимые в теплой воде, а также в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4) и в концентрированных щелочах.

При добавлении конц. HCl к сильно щелочному раствору хлорида хлорониобия образуется коричневый осадок $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который превращается в зеленый хлорид $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ простым разбавлением водой. Упариванием теплых водных растворов

хлорида хлорониобия или бромида хлорониобия получают микрокристаллический черный осадок $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который растворим в концентрированных щелочах и HCl .

При упаривании растворов, полученных обработкой гидроокиси хлорониобия избытком бромистоводородной кислоты, выделяются растворимые в холодной воде кристаллы $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Окситрихлорид ниобия, NbOCl_3 , получают действием паров NbCl_5 на сильно нагретую Nb_2O_5 , пропусканием газообразного хлора над предварительно сильно нагретой в токе газообразного CO_2 смесью Nb_2O_5 с углем, действием паров CCl_4 или S_2Cl_2 (увлекаемых током CO_2 или Cl_2) на нагретую Nb_2O_5 , гидролизом NbCl_5 , нагреванием при 200° Nb_2O_5 с SOCl_2 , действием хлора на Nb_2O_5 при $800\text{--}850^\circ$:



Окситрихлорид ниобия образует шелковистые бесцветные игольчатые кристаллы, которые очищают перегонкой при 332° в атмосфере CO_2 или водорода. Нагреванием при высокой температуре в атмосфере CO_2 или H_2 NbOCl_3 превращается в Nb_2O_5 и NbCl_5 ; на воздухе он окисляется до Nb_2O_5 , растворяется в H_2SO_4 , конц. HCl , спирте, эфире, в воде гидролизуеться до $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. С хлоридами щелочных металлов (с солями пиридиния или хинолина) образует оксихлоросоли типа $\text{Me}^+[\text{NbOCl}_4]$, $\text{Me}_2^+[\text{NbOCl}_5]$.

Смесь хлора и NbOCl_3 , пропускаемая над нагретым до 700° углем, полностью превращается в NbCl_5 .

Диоксихлорид ниобия, NbO_2Cl , получают гидролизом NbOCl_3 или действием газообразного HCl на Nb_2O_5 при 700° . Это твердое вещество коричневого цвета.

Комплексные соли ниобия, $\text{Me}^+[\text{NbOCl}_4]$, $\text{Me}_2^+[\text{NbOCl}_5]$, окрашены в зеленовато-желтый цвет, гидролизуются в воде, получают обработкой Nb_2O_5 , NbOCl_3 или NbCl_5 конц. HCl , пиридином, хинолином или гидроокисями (хлоридами) щелочных металлов. Примеры оксихлоросолей ниобия: $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[\text{NbOCl}_4]$, $2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{NbOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}[\text{NbOCl}_4]$, $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{K}[\text{NbOCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{NbOCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{NbOCl}_5]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{NbOCl}_5]$.

Пентабромид ниобия, NbBr_5 , получают прямым взаимодействием составляющих компонентов при $450\text{--}500^\circ$, действием паров брома (увлекаемых током CO_2) на нагретую смесь Nb_2O_5 с углем или нагреванием S_2Br_2 с Nb_2O_5 .

Ковалентное соединение NbBr_5 представляет собой гигроскопичные пурпурно-красные призмы, плавящиеся при 150° ; переходят в газообразное состояние без разложения в токе CO_2 или N_2 (270°), дымят на воздухе, превращаясь в NbOBr_3 и затем в $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, растворяются в абсолютном спирте, в безводном $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, гидролизуются водой, при нагревании легко восстанавливаются водородом до NbBr_3 .

Действием натриевого производного циклопентадиена на NbBr_5 в тетрагидрофуране можно получить трибромид ди(циклопентадиен)ниобия $\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Br}_3$. Соединение окрашено в темно-коричневый цвет, гидролизуются на воздухе, разлагается при нагревании (примерно при 260°), растворяется в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CHCl_3 , плохо растворяется в петролейном эфире.

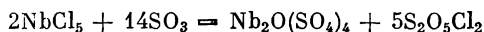
Окситрибромид ниобия, NbOBr_3 , получают гидролизом NbBr_5 или пропусканием паров брома над предварительно нагретой в атмосфере азота или CO_2 смесью Nb_2O_5 с углем.

Окситрибромид ниобия — нелетучее желтое твердое вещество, менее устойчивое, чем NbOCl_3 , разлагающееся на воздухе, растворимое в абсолютном спирте и безводном $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, гидролизующееся во влажном воздухе или в воде, образующее с бромидом щелочных металлов или гидробромидом пиридина или хинолина оксид-бромосоли, например $\text{K}[\text{NbOBr}_4]$, $\text{K}_2[\text{NbOBr}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{NbOBr}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{NbOBr}_5]$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[\text{NbOBr}_4]$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}[\text{NbOBr}_4]$.

Пентаиодид ниобия, NbI_5 , представляет собой желтое твердое вещество, разлагающееся при 327° ; получается при нагревании металлического ниобия в парах иода (давление 1 ат) без доступа воздуха.

При добавлении солянокислого спиртового раствора KI к спиртовой смеси NbCl_5 и пиридина (при кипячении) получают коричневые иглы $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_6[\text{NbI}_{11}]$.

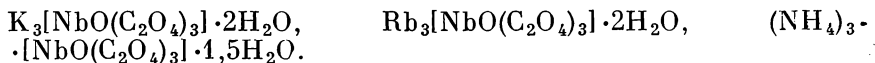
Сульфаты ниобия (V). При нагревании (в сосуде, снабженном обратным холодильником) 15 г SO_3 с 3 г NbCl_5 , растворенным в 250 мл SO_2Cl_2 , в течение 40 час получают белый осадок $\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ по уравнению



Известны также сульфаты $\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2$, $\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4$.

Хелатные соединения

При добавлении ацетона или спирта к растворам, полученным обработкой ниобатов щавелевой кислотой, выделяются бесцветные кристаллы оксалаток комплексов общей формулы $\text{Me}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые гидролизуются в воде, превращаясь в $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Примеры оксалаток комплексов: $\text{Na}_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,



Добавляя ацетон в растворы, полученные обработкой ниобиевой кислоты $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ тартратами щелочных металлов или ниобатов щелочных металлов винной кислотой, выделяют тартратокомплексы общей формулы $\text{Me}^I[\text{NbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$.

Растворением свежееосажденной ниобиевой кислоты $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в горячем щелочном растворе пирокатехина в атмосфере азота получают желтые или красные растворы, из которых можно выделить кристаллы различных хелатов пирокатехина с ниобием, например $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — красный, $(\text{NH}_4)_2\text{H}[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — желтый, $\text{K}_2\text{H}[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — оранжевый, $\text{H}(\text{CN}_3\text{H}_6)_2[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — красный и др.

Добавлением ацетил- или бензоилацетона к NbCl_5 , растворенному в спирте, или добавлением этилового эфира к раствору, полученному кипячением избытка ацетил- или бензоилацетона с солянокислым раствором $\text{K}_2\text{H}[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{H}[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, получают ацетил- или бензоилацетонаты ниобия общей формулы $[\text{Nb}(\text{OA})_2\text{B}]\text{Cl}_2$, где $\text{A} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, а B — ацетилацетон или бензоилацетон.

Соединение $[\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]\text{Cl}_2$ образует желтые кристаллы с т. пл. $74-75^\circ$, а соединение $[\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)]\text{Cl}_2$ — желтые кристаллы с т. пл. $110-112^\circ$.

Известны также хелатные соединения ниобия с пирогаллолом или салицилатами.

Металлоорганические соединения

Чистые карбонилы ниобия неизвестны. Описаны только карбонильные производные, содержащие анион $[\text{Nb}(\text{CO})_6]^-$. Среди немногих металлоорганических соединений ниобия упоминается коричнево-красный, разлагающийся при 260° $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbBr}_3$.

Соединения включения

Гидрид ниобия, NbH , получают нагреванием металлического ниобия (в виде порошка) в атмосфере водорода, действием воды на сплав ниобий — натрий, восстановлением NbOCl_3 водородом.

Гидрид ниобия представляет собой серовато-черный порошок с плотностью $6-6,6 \text{ г/см}^3$; он плохо растворяется в HCl , HNO_3 , разб. H_2SO_4 , растворяется в конц. H_2SO_4 , устойчив на воздухе, превращается в Nb_2O_5 при сильном нагревании в кислороде или на воздухе, выделяет водород под действием HF или распл. KHSO_4 .

Нитрид ниобия, NbN, получают взаимодействием азота с металлическим ниобием (1000°) или нагреванием в азоте при 1250° смеси Nb_2O_3 с сажей.

Нитрид ниобия образует серые кристаллы с плотностью $8,4 \text{ г/см}^3$, плавящиеся при 2300° в атмосфере водорода. Он хорошо проводит электрический ток, окисляется до Nb_2O_5 в теплом воздухе, плохо растворим в HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , царской водке, щелочами разрушается с выделением аммиака при нагревании.

Карбид ниобия, NbC, получают нагреванием при 1700° металлического ниобия с углем, нагреванием при 1200° Nb_2O_5 с углем в атмосфере водорода, нагреванием при 1450° смеси ниобата калия с K_2CO_3 и углем, пропусканием газообразной смеси $NbCl_5$ с CH_4 или C_2H_2 над вольфрамовой проволокой, нагретой до $2400—3000^\circ$.

Карбид ниобия представляет собой кубические серовато-коричневые кристаллы с решеткой типа NaCl, плотностью $8,20 \text{ г/см}^3$, т. пл. 3497° , т. кип. 4300° . Кристаллы хорошо проводят электрический ток, обладают твердостью 9—10 по шкале Мооса, плохо растворимы в кислотах (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), при сильном нагревании на воздухе загораются и горят, превращаясь в Nb_2O_5 .

Борид ниобия, NbB_2 . При действии разб. HNO_3 на остаток, получающийся при электролизе ($\sim 1000^\circ$) расплавленной смеси, состоящей из Nb_2O_5 с боратом и NaF, CaF_2 или MgF_2 (сила тока 25 а), выделяются мелкие серые кристаллы NbB_2 с плотностью $6,4 \text{ г/см}^3$. Они разлагаются в расплавленных щелочах или карбонатах щелочных металлов, не взаимодействуют с HCl , HNO_3 и царской водкой, вступают в реакцию с H_2SO_4 и HF.

ТАНТАЛ Ta

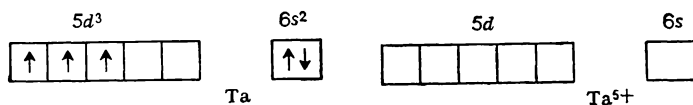
$Z = 73$; ат. вес = 180,948

Валентность (I), (II), (III), (IV), V; заряд (1+), (2+), (3+), (4+), 5+

Массовое число природного изотопа 181

Электронная структура атома тантала: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^3 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома тантала и иона Ta^{5+} для 5d- и 6s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1802 г. шведский ученый Экеберг нашел в двух минералах (один из Кимито в Финляндии, другой из Иттерби в Швеции) новый окисел белого цвета, трудно растворимый в кислотах.

Экеберг назвал металл нового окисла «танталом» (в честь греческого героя Тантала), а минералы, используемые для получения окиси тантала, — «танталитами».

В чистом виде металлический тантал впервые был получен в 1903 г.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе тантал встречается только в виде соединений в различных сложных минералах совместно с ниобием, титаном, цирконием, вольфрамом, германием, оловом, щелочными, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Тантал достаточно широко распространен в природе и его содержание в земной коре составляет $2,4 \cdot 10^{-5}$ вес. %.

Наиболее важным минералом тантала является танталит.

Танталит, $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{TaO}_3)_2$, находится в изоморфной смеси с колумбитом, называемой танталито-колумбитом, и представляет собой черные или коричнево-черные пластинчатые кристаллы с плотностью $8,20 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса. Залежи танталита имеются в Финляндии, Швеции, Норвегии, Франции, СССР, Бразилии, США, Индии, Японии, Австралии.

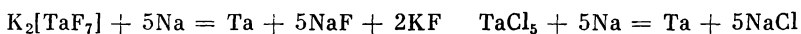
К другим минералам, содержащим тантал, относятся: торолит SnTa_2O_7 , мооссит $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, тапполит $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$, микролит $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, иттротанталит $\text{Y}_4(\text{Ta}_2\text{O}_7)_3$, стибитотанталит SbTaO_4 , висмутотанталит.

Переработка концентратов руд тантала и ниобия, как и процессы отделения тантала от ниобия, рассматриваются при описании ниобия.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА

Металлический тантал получают путем восстановления соединений $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, TaCl_5 , Ta_2O_5 при нагревании без доступа воздуха или термической диссоциацией TaCl_5 в вакууме.

При восстановлении соединений $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ или TaCl_5 посредством нагревания со щелочным металлом в инертной атмосфере (или вакууме) при использовании галогенидов щелочных металлов NaCl , KCl и др. в качестве флюса получают порошкообразный металлический тантал, загрязненный очень небольшим количеством сплава тантал — щелочной металл:



Галогениды щелочных металлов отделяют от порошкообразного металлического тантала промыванием водой, а сплав тантал — щелочной металл превращают в гидрид $\text{TaH}_{0,87}$, который остается в металле как примесь.

В результате нагревания при 1000° в графитовом тигле смеси $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ с избытком алюминия получают интерметаллическое

соединение Al_3Ta , которое остается в избытке алюминия под защитным слоем шлака фторидов алюминия и калия.

Губчатый металлический тантал получают по процессу Кроля магниотермическим восстановлением пентахлорида тантала (750°) без доступа воздуха:



Металлический тантал можно получить в результате термической диссоциации TaCl_5 (по процессу Ван-Аркеля — Бюргесса) на нагретой до $1800\text{—}2000^\circ$ вольфрамовой проволоке в вакууме или при пропускании смеси паров пятихлористого тантала с водородом над вольфрамовой проволокой, нагретой до $1200\text{—}1400^\circ$. В последнем случае получают металлический тантал, содержащий некоторое количество водорода, который можно удалить нагреванием металла в вакууме.

Пятиокись тантала восстанавливают металлотермически в инертной атмосфере с помощью натрия, калия, кальция и других металлов; в качестве флюсов используют NaCl , KCl , CaCl_2 и т. д., восстанавливают также углем в атмосфере водорода, LiH при $800\text{—}900^\circ$ или CaH_2 при $1025\text{—}1100^\circ$ и сплавами редкоземельных металлов при повышенной температуре.

Для получения металлического тантала не применяют алюмотермического восстановления Ta_2O_5 , поскольку в результате этого процесса получаются сплавы тантал — алюминий.

Порошкообразный металлический тантал можно получить электролизом оксалатных растворов $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, подкисленных 3%-ной HCl или H_2SO_4 ; в качестве катода используют платину или графит. Можно также проводить электролиз смеси $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ с Ta_2O_5 , KCl , KF при 750° в графитовом тигле, который служит анодом; катод может быть из никеля, молибдена или графита; плотность тока 90 а/дм^2 . Алюмо- или кремнетермическим восстановлением смеси оксидов тантала с оксидами железа в присутствии окиси кальция получают сплав ферротантал.

Порошкообразный или губчатый металлический тантал можно превратить в компактный металл при помощи процессов порошковой металлургии: плавление в электродуговой печи (один электрод вольфрамовый, другой из тантала) в высоком вакууме или в печи со сфокусированным электронным пучком (используя кольцевой излучающий катод) также в высоком вакууме. Электронные пучки, излучаемые нагретой до 2000° вольфрамовой проволокой, фокусируются таким образом, чтобы облучать и материал, подлежащий расплавлению, и поверхность ванны. При плавлении под действием электронного пучка можно добиться наилучшей дегазации тантала и получить его монокристаллы.

Очистку металлического тантала осуществляют электролитически или переплавкой в вакууме при высокой температуре.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Тантал — блестящий белый парамагнитный металл с кубической объемноцентрированной кристаллической решеткой; плотность $16,69 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2997° , т. кип. 5425° , твердость 6 по шкале Мооса. Он ковкий, вязкий, тягуч, легко вытягивается в очень тонкие листы или нити. При загрязнении углеродом, кремнием, бором, азотом, алюминием, оловом, титаном или следами водорода и кислорода тантал становится твердым и хрупким.

В коллоидном состоянии тантал окрашен в черный цвет; он образуется в электрической дуге между двумя танталовыми электродами, погруженными в изобутиловый спирт.

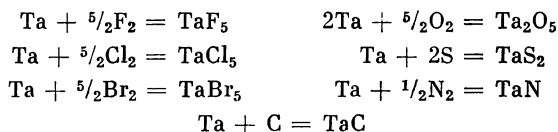
Металлический тантал обладает высокой электропроводностью (становится сверхпроводником при $4,2^\circ \text{ K}$), высокой термоэлектронной эмиссией и способностью абсорбировать газы.

Известны многочисленные сплавы тантала с Be, Mg, Al, Ga, Tl, Ge, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Hf, Cr, Mo, W, U, Mn, Re, Fe, Co, Cu, Ag, Zn, Cd, C, Si, B. Амальгамы тантала неизвестны.

С химической точки зрения тантал относится к металлам с пониженной химической активностью и, следовательно, обладает превосходной коррозионной стойкостью.

Металлический тантал в компактном состоянии не корродирует на воздухе или при соприкосновении с водой на холоду и при обычной температуре. Будучи нагретым до 1200° , порошкообразный тантал разлагает воду с выделением водорода.

При нагревании металлический тантал взаимодействует с фтором, хлором, кислородом, бромом, серой, селеном, теллуром, азотом, углеродом, с различными органическими реагентами, например, с бензолом, нафталином и др.:



Металлический тантал не взаимодействует с разбавленными или концентрированными кислотами HCl, HNO₃, H₂SO₄, царской водкой и водными растворами щелочей и растворяется в плавиковой кислоте (в контакте с платиной), в смеси HF с HNO₃ и в расплавленных щелочах.

Действием газообразного HCl на металлический тантал при 410° получают TaCl₅, а при $600\text{--}750^\circ$ — низшие хлориды. Металлический тантал реагирует также с газообразным HBr (375°), образуя TaBr₅, а выше 550° — TaBr₃.

По своим физическим и химическим свойствам металлический тантал обнаруживает большое сходство с платиной.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря превосходной коррозионной стойкости, значительной механической прочности, высокой температуре плавления, низкому давлению пара, малому коэффициенту термического расширения, способности удерживать газы и другим ценным свойствам металлический тантал находит самое разнообразное применение.

В химической промышленности применяют изготовленные из тантала дистилляционные аппараты, трубопроводы, змеевики для охлаждения или нагревания, конденсоры, кипятильники, абсорбционные емкости, резервуары, цистерны, электроды и т. д. В химических лабораториях используются танталовые капсулы, тигли, ячейки, мешалки, шпатели, сита, разновесы для аналитических весов.

В электропромышленности тантал используют как конструкционный элемент в выпрямителях (с потенциалом до 12,5 в и очень малым внешним сопротивлением) и в электролитических конденсаторах (большой емкости и малого размера, работающих в широком интервале температур — от -60° до $+120^{\circ}$).

Металлический тантал очень широко используют в электронной промышленности. В электронно-вычислительных машинах применяют криотроны — мельчайшие детали из тантала и ниобия.

В области хирургии используют аппараты, инструменты, пластинки и нити из тантала. Тонкие танталовые нити служат для сшивания кровеносных сосудов и нервов, а более толстые нити и пластины из тантала используют в костной хирургии.

В промышленности синтетических волокон тантал идет на изготовление прядильных фильер, а в пищевой промышленности применяется прессовое оборудование из тантала для изготовления синтетических мембран.

Металлический тантал успешно заменяет платину, золото, серебро или их сплав в аппаратуре химической промышленности. Он служит катализатором получения искусственных алмазов из графита при давлении 50 000—130 000 ат и температурах 2000—2400°.

Металлический тантал служит для получения термостойких, жаропрочных, сверхтвердых, нержавеющих сплавов, обладающих большой химической стойкостью. Ферротантал является добавкой в производстве нержавеющих и термостойких сталей с хромом и никелем.

Области использования сплавов тантал — ниобий указывались при описании ниобия.

Карбид тантала с карбидом вольфрама, молибдена, титана и других металлов используют для получения сверхтвердых термостойких сплавов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения пятивалентного тантала; соединения одно-, двух-, трех- и четырехвалентного тантала встречаются реже, и, как правило, они неустойчивы.

С увеличением валентности у тантала повышается устойчивость соединений и склонность к образованию координационных соединений.

В табл. 31 приведены формулы и указан цвет многих соединений двух-, трех-, четырех- и пятивалентного тантала.

Соединение одно-, двух-, трех- и четырехвалентного тантала обычно получают восстановлением соединений пятивалентного тантала, за исключением дисульфида TaS_2 , который получают прямым взаимодействием элементов при нагревании.

Соединения одновалентного тантала

Закись тантала, Ta_2O , представляет собой черные орторомбические кристаллы, получаемые восстановлением Ta_2S_5 углем или металлическим танталом при температурах 1770° и выше 1300° соответственно.

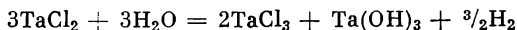
Соединения двухвалентного тантала

Известно немного соединений двухвалентного тантала, образующихся при восстановлении соединений пятивалентного тантала. Все они окрашены в темный цвет, преимущественно зеленый или черный, и отличаются пониженной устойчивостью (окисляются в водных растворах).

Окись тантала, TaO , получают в виде черного порошка, состоящего из кубических кристаллов, при частичном восстановлении Ta_2O_5 углем в электрической печи при давлении 10—20 мм рт. ст.

Дихлорид тантала, $TaCl_2$, отгоняется при нагревании $TaCl_5$ с металлическим алюминием и Al_2Cl_6 в вакууме при 600° и давлении 2—3 мм рт. ст.

Дихлорид тантала представляет собой темно-зеленое вещество с плотностью $4,76 \text{ г/см}^3$, плохо растворимое в холодной воде и окисляющееся в теплой воде по уравнению



Известны аддукты дихлорида тантала с HCl , HBr , H_2SO_4 , а также аддукты, содержащие одновременно галогеноводородные кислоты и пиридин, например $3TaCl_2 \cdot HCl \cdot 4H_2O$, $3TaCl_2 \cdot HBr \cdot 4H_2O$, $3TaCl_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, $3TaCl_2 \cdot HCl \cdot 2C_5H_5N$, $3TaCl_2 \cdot 3HCl \cdot C_5H_5N$, $3TaCl_2 \cdot 3HBr \cdot C_5H_5N$.

Таблица 31

Соединение	Окислы	Фториды и другие фторсодержащие соединения	Хлориды и другие хлорсодержащие соединения	Бромиды и другие бромсодержащие соединения	Иодиды и другие иодсодержащие соединения	Сульфиды	Хелатные соединения пятивалентного тантала	Соединения включения
Соединения двухвалентного тантала	TaO Черная	—	TaCl ₂ Зеленый TaCl ₂ ·2H ₂ O Зеленый 3TaCl ₂ ·nH ₂ O	TaBr ₂ Черный	—	—	Me ₃ N[Ta ₂ O(C ₆ H ₄ O ₂) ₆]· ·3C ₆ H ₄ (OH) ₂ ·nH ₂ O [Ta(OC ₂ H ₅) ₂ (C ₅ H ₇ O ₂)Cl ₂ [Ta(ONH ₃) ₂ (C ₅ H ₇ O ₂)Cl ₂	TaH Серый TaH Черно- синий TaC Корич- нево- желтый TaBr ₂ Серый
Соединения трехвалентного тантала	Ta ₂ O ₃ · ·3H ₂ O Зеленая	TaF ₃ Серовато- белый	TaCl ₃ Зеленый 3TaCl ₃ ·H ₂ O 3TaCl ₃ ·C ₅ H ₅ N Ta ₃ OCl ₇ ·2C ₅ H ₅ N	TaBr ₃ Зеленый	—	—		
Соединения четырехвалентного тантала	TaO ₂ Корич- невая	—	TaCl ₄ Зеленый	—	—	TaS ₂ Серый		
Соединения пятивалентного тантала	Ta ₂ O ₅ Бесцвет- ная Ta ₂ O ₅ · ·nH ₂ O Белая	TaF ₅ Бес- цветный TaOF ₃ ·TaO ₂ F Бесцветный H[TaF ₆]· ·6H ₂ O Me[TaF ₆] Me ₂ [TaF ₇] Me ₃ [TaF ₇]	TaCl ₅ Желтый TaOCl ₃ TaCl ₅ ·2C ₅ H ₅ N TaCl ₅ ·nNH ₃ (C ₅ H ₅ NH) ₂ [TaOCl ₅]· ·2C ₅ H ₅ OH (C ₉ H ₇ NH) ₂ [TaOCl ₅]· ·2C ₅ H ₅ OH	TaBr ₅ Желтый TaOBr ₃	TaI ₅ Коричне- вый	—		

Дибромид тантала, $TaBr_2$, представляет собой твердое неустойчивое вещество черного цвета; реагирует с водой с выделением водорода.

Соединения трехвалентного тантала

Соединения трехвалентного тантала получают в результате восстановления соединений пентавалентного тантала; они окрашены преимущественно в зеленый цвет и окисляются легче, чем соответствующие соединения ванадия.

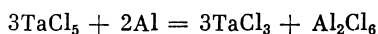
Ион Ta^{3+} , относительно устойчивый в холодной воде, очень легко окисляется в горячей.

Гидратированная окись тантала, $Ta_2O_3 \cdot 3H_2O$ или $Ta(OH)_3$, выделяется при обработке водного раствора трихлорида тантала небольшим количеством $NaOH$ или KOH .

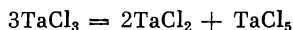
Водная окись тантала $Ta(OH)_3$ представляет собой зеленый студнеобразный, очень легко окисляющийся осадок с амфотерными свойствами.

Трифторид тантала, TaF_3 . Под действием смеси паров HF с H_2 на нагретый до 310° порошкообразный металлический тантал образуется смесь TaF_5 с TaF_3 . Если эту смесь нагревать в вакууме при 600° , то TaF_5 сублимируется и остается трифторид тантала. Он представляет собой серовато-белые кубические кристаллы, плохо растворимые в воде и кислотах; при нагревании царская водка и азотная кислота переводят его в Ta_2O_5 ; при прокаливании на воздухе или в кислороде он также переходит в Ta_2O_5 .

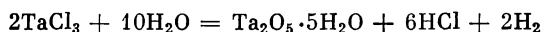
Трихлорид тантала, $TaCl_3$, отгоняется при нагревании $TaCl_5$ с металлическим алюминием и Al_2Cl_6 при $350-400^\circ$ в вакууме (соответственно при давлении 2—3 мм рт. ст.):



Трихлорид тантала представляет собой темно-зеленое твердое вещество с плотностью $3,84 \text{ г/см}^3$, диспропорционирующее при 500° на $TaCl_2$ и $TaCl_5$, растворяющееся в воде и превращающееся в $Ta_2O_3 \cdot 3H_2O$ под действием щелочей



Водный раствор трихлорида тантала неустойчив на воздухе, поскольку $TaCl_3$ превращается в $Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$:



Если пропускать газообразный HCl через водный раствор трихлорида тантала, выпадают зеленые кристаллы $Ta_3OCl_7 \cdot 3H_2O$.

Известны кристаллогидрат $3TaCl_3 \cdot H_2O$ и аддукты трихлорида тантала $3TaCl_3 \cdot C_5H_5N$, $Ta_3OCl_7 \cdot 2C_2H_5OH$, $Ta_3OCl_7 \cdot 2C_5H_5N$.

Трибромид тантала, $TaBr_3$, получают восстановлением $TaBr_5$ водородом при 700° или обработкой HBr , нагретого до 550° металлического тантала.

Зеленый порошок $TaBr_3$ плохо растворим в эфире, растворим в воде и спиртах CH_3OH , C_2H_5OH ; он обладает отчетливо выраженными восстановительными свойствами и мгновенно окисляется во влажном воздухе до Ta_2O_5 .

При нагревании водного раствора трибромида тантала выпадает $TaO_2 \cdot 2H_2O$ и выделяется водород.

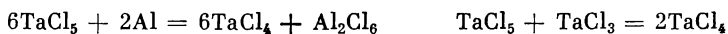
Соединения четырехвалентного тантала

Соединения четырехвалентного тантала образуются при восстановлении соединений пятивалентного тантала или непосредственно из элементов, как в случае TaS_2 . Они окрашены в коричневый, зеленый или серый цвет, относительно неустойчивы.

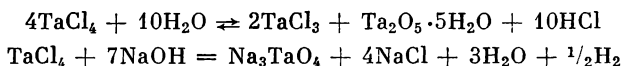
Двуокись тантала, Ta_2O_3 или Ta_2O_4 , можно получить при восстановлении Ta_2O_5 (в смеси с парафином) углем при 1700° или магнийтермическим путем.

Двуокись тантала — тугоплавкий порошок коричневого цвета, при нагревании на воздухе или с KNO_3 он превращается в Ta_2O_5 ; плохо растворяется в кислотах и царской водке, превращается в танталаты путем сплавления со щелочами.

Тетрахлорид тантала, $TaCl_4$, отгоняется вместе с Al_2Cl_6 при взаимодействии $TaCl_3$ с $TaCl_5$ или $TaCl_5$ с металлическим алюминием в вакууме (2—3 мм рт. ст.):



Тетрахлорид тантала представляет собой твердое вещество зеленого цвета с плотностью $3,57 \text{ г/см}^3$, реагирующее с водой и щелочами и обладающее четко выраженными восстановительными свойствами:



Дисульфид тантала, TaS_2 , получают прямым взаимодействием элементов при высокой температуре, действием паров CS_2 или смеси H_2S с CS_2 на пятиокись тантала при 900 — 1300° или сильным нагреванием паров $TaCl_5$ с H_2S .

Дисульфид тантала образуется в виде металлоподобного твердого вещества серого цвета. При сжигании на воздухе или кипячении с HNO_3 , H_2SO_4 , царской водкой дисульфид тантала превращается в Ta_2O_5 , а при кипячении с KOH — в танталат калия.

Соединения пентавалентного тантала

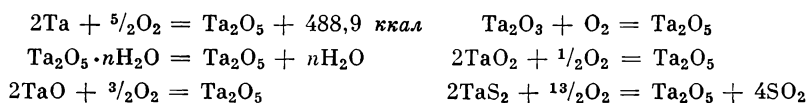
Наиболее многочисленные устойчивые соединения тантала соответствуют электроположительному танталу(V), который встречается как в виде катионов Ta^{5+} , TaO^{3+} , так и в виде анионов TaO_4^{3-} , $Ta_2O_7^{4-}$, $Ta_nO_{3n}^{n-}$, $[Ta_5O_{16}]^{7-}$, $[Ta_6O_{19}]^{8-}$, $[Ta(O_2)_4]^{3-}$, $[TaF_6]^-$, $[TaF_7]^{2-}$, $[TaF_8]^{3-}$, $[TaOF_4]^-$, $[TaOF_5]^{2-}$, $[TaOF_6]^{3-}$.

В отличие от соединений двух-, трех- и четырехвалентного тантала соединения пентавалентного тантала устойчивы, бесцветны или окрашены в желтый либо коричневый цвет, а также обладают склонностью к комплексообразованию.

Соединения тантала(V) в отличие от аналогичных соединений ванадия(V) и ниобия(V) не восстанавливаются в водных растворах цинком в кислой среде.

Неорганические соединения

Пятиокись тантала, Ta_2O_5 , получают нагреванием металлического тантала в кислороде при 1600° , обезвоживанием при нагревании гидрата $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, нагреванием окислов TaO , Ta_2O_3 , TaO_2 в кислороде, прокаливанием TaS_2 , TaN , прокаливанием купфероната тантала или $H[TaF_6] \cdot 6H_2O$:



Пятиокись тантала существует в виде белого порошка, а также двух кристаллических модификаций (α - Ta_2O_5 — ромбическая и β - Ta_2O_5 — тетрагональная), бесцветных, диамагнитных с плотностью 8,2—8,7 г/см³ и т. пл. 1877° . Пятиокись тантала нерастворима в воде и кислотах, за исключением плавиковой кислоты. При растворении Ta_2O_5 в последней образуется $H[TaF_6] \cdot 6H_2O$, а при растворении Ta_2O_5 в смеси H_2SO_4 с H_2O_2 — пероксотанталовая кислота.

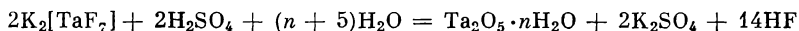
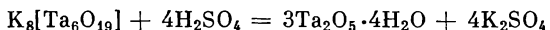
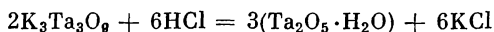
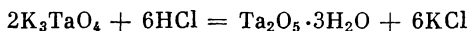
Пятиокись тантала — амфотерное соединение (кислотные свойства слабее, чем у Nb_2O_5), которое при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов превращается в танталаты. Танталаты образуются также при сплавлении Ta_2O_5 с окислами различных металлов, например MgO , CaO , SrO , BaO , FeO , MnO . В отличие от Nb_2O_5 пятиокись тантала не восстанавливается при 1250° водородом, а восстановление Ta_2O_5 углем или металлическим магнием при нагревании приводит к образованию TaO_2 . Для полного восстановления Ta_2O_5 при нагревании используют гидрид кальция, силицид кальция или элементарный кремний.

Нагреванием Ta_2O_5 с PCl_5 при 245° , с S_2Cl_2 при 330° , с CCl_4 при 300° получают $TaCl_5$. Нагревание смеси Ta_2O_5 с углем в парах

брома приводит к образованию TaBr_5 , а в атмосфере азота — Ta_2N . Под действием сероуглерода или смеси CS_2 с H_2S пятиокись тантала превращается в TaS_2 при температуре $900\text{--}1300^\circ$.

Пятиокись тантала используют для получения специальных стекол, в производстве изоляционных материалов, для свечей автомоторов и нитей накаливания, а также в качестве катализатора окисления, этерификации и дегидратации.

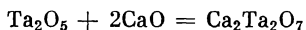
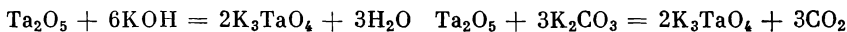
Гидратированная пятиокись тантала (танталовая кислота), $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образуется под действием разбавленных кислот HCl , H_2SO_4 , HNO_3 на водные растворы танталатов или фторотанталатов щелочных металлов, барботированием двуокиси углерода через растворы танталатов щелочных металлов, обработкой щелочами комплексных оксалатотанталатов:



Студнеобразный белый осадок $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с непостоянным содержанием воды проявляет явно выраженную склонность к образованию коллоидных растворов и растворяется в HF , HCl , HNO_3 , $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, горячей H_2SO_4 , щавелевой кислоте и оксалатах щелочных металлов, винной кислоте и тартратах щелочных металлов, в щелоках и карбонатах щелочных металлов, в щелочных растворах пирокатехина.

Танталаты и политанталаты. Известны *ортотанталаты* $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{TaO}_4$, *метатанталаты* $(\text{Me}^{\text{I}}\text{TaO}_3)_n$, *пиро- или дитанталаты* $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Ta}_2\text{O}_7$, *пентатанталаты* $\text{Me}_5^{\text{I}}[\text{Ta}_5\text{O}_{16}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и *гексатанталаты* $\text{Me}_6^{\text{I}}[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ и $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} и т. д.

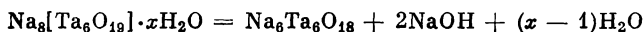
Ортотанталаты и пиро- или дитанталаты образуются при сильном нагревании Ta_2O_5 со щелочами или карбонатами щелочных металлов, а также с оксидами различных металлов, например CaO , SrO , BaO .



Гексатанталаты, $\text{Na}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot (24\text{--}25)\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_8[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, выделяются в виде бесцветных кристаллов (гексагональных или моноклинных), когда расплавы, образующиеся при высокой температуре из Ta_2O_5 с гидроокисями или карбонатами щелочных металлов, растворяют в воде и концентрируют в вакууме.



При обработке водных растворов гексатанталатов щелочных металлов растворами солей щелочноземельных металлов получают гексатанталаты щелочноземельных металлов, например $\text{Be}_4[\text{Ta}_6\text{O}_{19}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании гексатанталатов получают полимеры метатанталатов:



В качестве примеров метатанталатов можно назвать мономеры $\text{Mn}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{TaO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{TaO}_3)_2$.

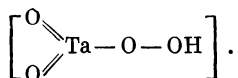
Пентаганталаты, $\text{Na}_7[\text{Ta}_5\text{O}_{16}] \cdot (11 \text{ или } 20)\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_7[\text{Ta}_5\text{O}_{16}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, отделяют в виде бесцветных кристаллов при концентрировании в вакууме над P_4O_{10} или при кипячении раствора, полученного действием воды на расплав Ta_2O_5 с большим избытком NaOH или KOH . Известна также литиевая соль $\text{Li}_7[\text{Ta}_5\text{O}_{16}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$.

В качестве примеров пиро- или дитанталатов упоминаются $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

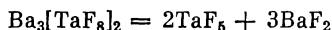
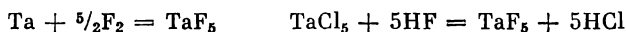
Пероксотанталаты. При добавлении спирта в растворы, полученные обработкой танталатов щелочных металлов перекисью водорода в присутствии щелочей или карбонатов щелочных металлов, отделяются белые (или слегка желтоватые) кристаллы тетрапероксоортотанталатов $\text{M}_3^+[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Они растворимы в воде, устойчивы при обычной температуре и разлагаются при нагревании или под действием конц. H_2SO_4 . Примеры тетрапероксотанталатов: $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot (1 \text{ или } 14)\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCa}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCa}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMg}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMg}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbMg}[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

При действии разб. H_2SO_4 на тетрапероксоортотанталат калия на холоду получают тетрапероксоортотанталовую кислоту $\text{H}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — более устойчивую, чем тетрапероксоортотаниобиевая кислота.

Известна также и монопероксометатанталовая кислота

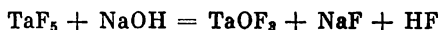


Пентафторид тантала, TaF_5 , получают в платиновых сосудах прямым взаимодействием элементов при 250° , действием безводной плавиковой кислоты на TaCl_5 и термическим разложением $\text{Ba}_3[\text{TaF}_8]_2$ (1000°) в токе сухого воздуха:



Бесцветные двулучепреломляющие гигроскопичные призмы TaF_5 имеют плотность $4,74 \text{ г/см}^3$, т. пл. $96,8^\circ$ и т. кип. $229,4^\circ$, они очищаются перегонкой в вакууме, гидролизуются водой, раство-

ряются в S_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , BrF_3 , CS_2 , дымящей HNO_3 , конц. HCl или H_2SO_4 при нагревании, плохо растворяются в CH_3COOH , C_2H_5OH , $C_2H_5-O-C_2H_5$. Пентафторид тантала взаимодействует при нагревании с водородом, бромом, иодом, серой, цинком, серебром, медью, железом, а также с хлоридами PCl_3 , $AsCl_3$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $SbCl_5$. При нагревании TaF_5 с KHF_2 или KF получают $K_2[TaF_7]$, а при обработке TaF_5 щелочами образуется бесцветный оксифторид тантала $TaOF_3$:



Гексафторотанталовая кислота, $H[TaF_6] \cdot 6H_2O$, выделяется при концентрировании на водяной бане раствора $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ в 40%-ной плавиковой кислоте. Это бесцветные игольчатые кристаллы с т. пл. 15° .

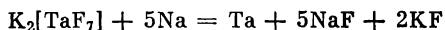
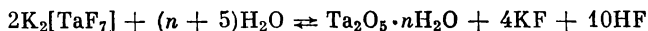
Комплексные фторотанталаты. Известны многочисленные фторо- и оксифторосоли общих формул $Me^I[TaF_6]$, $Me^II[TaF_7]$, $Me^III[TaF_8]$, $Me^I[TaOF_4]$, $Me^II[TaOF_5]$, $Me^III[TaOF_6]$, где $Me^I = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ti^+ и $Me^{II} = Ba^{2+}$, Zn^{2+} , Cu^{2+} и т. д.

Примеры фторотанталатов и оксифторотанталатов: $Li[TaF_6] \cdot 2H_2O$, $Na[TaF_6]$, $Cs[TaF_6]$, $NH_4[TaF_6]$, $Ag[TaF_6]$, $Ca[TaF_6]_2$, $Ba[TaF_6]_2$, $Na_2[TaF_7] \cdot H_2O$, $K_2[TaF_7]$, $Rb_2[TaF_7]$, $Cs_2[TaF_7]$, $(NH_4)_2[TaF_7]$, $Tl_2[TaF_7]$, $Zn[TaF_7] \cdot 7H_2O$, $Cu[TaF_7] \cdot 4H_2O$, $Na_3[TaF_8]$, $(NH_4)_3[TaF_8]$, $Ba_3[TaF_8]_2$, $K[TaOF_4]$, $K_2[TaOF_5]$, $K_3[TaOF_6]$, $(NH_4)_3[TaOF_6]$.

Гептафторотанталат калия, $K_2[TaF_7]$, получают при нагревании TaF_5 и KHF_2 до 100° или продолжительным нагреванием TaF_5 с KF при $220-230^\circ$:

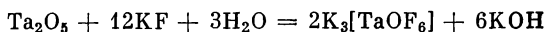


Соль $K_2[TaF_7]$ образует бесцветные моноклинные призмы с плотностью $4,06 \text{ г/см}^3$, устойчивые на воздухе, гидролизующиеся в воде. Они могут быть перекристаллизованы из разб. HF , обладают пониженной по сравнению с $K_2[NbF_7]$ растворимостью в воде и восстанавливаются при нагревании щелочными металлами.



Структура аниона $[TaF_7]^{2-}$ изображена на рис. 8.

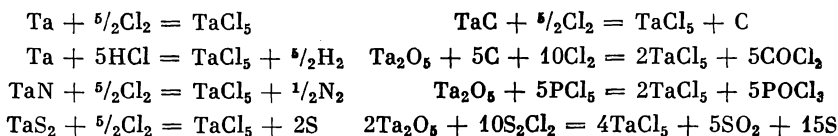
Оксигексафторотанталат калия $K_3[TaOF_6]$, получают действием фторидов щелочных металлов на пятиокись тантала в воде:



Фтористоводородная кислота превращает оксифторотанталаты во фторотанталаты:



Пентахлорид тантала, $TaCl_5$ или Ta_2Cl_{10} , получают непосредственно из элементов (при 600°), нагреванием нитрида, сульфида или карбида тантала в атмосфере хлора, действием газообразного хлора на предварительно нагретую в токе CO_2 смесь Ta_2O_5 с углем, нагреванием Ta_2O_5 с CCl_4 при 300° , с PCl_5 при 245° и с S_2Cl_2 при 330° :



Пентахлорид тантала выделяется в виде желтых гексагональных кристаллов с плотностью $3,68 \text{ г/см}^3$, т. пл. $211,3^\circ$ и т. кип. $241,6^\circ$, их очищают сублимацией при $200-220^\circ$ в вакууме

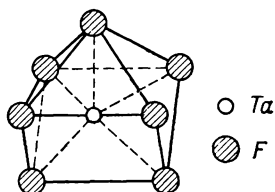


Рис. 8. Структура аниона $[TaF_7]^{2-}$.

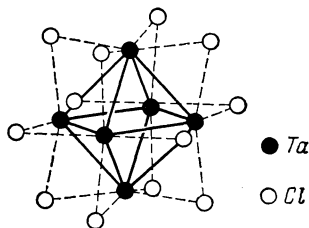


Рис. 9. Структура, предложенная для катиона $[Ta_6Cl_{12}]^{2+}$ комплекса $[Ta_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 7H_2O$.

(1—2 мм рт. ст.). Эти кристаллы дымят на воздухе, бурно реагируют с водой, превращаясь в $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ и выделяя HCl , растворяются в CS_2 , C_2H_5OH , $CH_3-CO-CH_3$, CH_3COOH , насыщенных газообразным HCl . Пентахлорид тантала обладает ограниченной растворимостью в $CHCl_3$, CCl_4 , C_2H_5Br , плохо растворим в C_6H_6 и $C_2H_5-O-C_2H_5$, в расплавленном состоянии взаимодействуют с платиной.

Под действием сероводорода $TaCl_5$ превращается в TaS_2 . Натрий, магний, алюминий, цинк и олово восстанавливают $TaCl_5$ при нагревании.

Известны аддукты $TaCl_5 \cdot 2C_5H_5N$, $TaCl_5 \cdot nNH_3$, где $n = 7, 10$ или 12.

Если восстанавливать $TaCl_5$ амальгамой натрия в атмосфере азота, а затем продукт восстановления обработать разб. HCl и испарять образовавшийся зеленый раствор на холоду, то выделяются зеленые гексагональные кристаллы *дихлорида хлоротан*

тала, $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Они обладают ограниченной растворимостью в холодной воде, растворяются в теплой воде, спирте или в разбавленных растворах кислот HCl , H_2SO_4 . Структура катиона $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ показана на рис. 9.

Известны также гидроокись $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и бромид $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Оксихлориды тантала и оксихлоротантала та пиридина или хинолина. После сублимации TaCl_5 при 220° и давлении 2 мм рт. ст. остается нелетучий диоксихлорид TaO_2Cl .

Прямым окислением TaCl_5 или его гидролизом можно получить оксихлорид тантала.

Известны аддукты: $4\text{TaO}_2\text{Cl} \cdot 7\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{TaO}_2\text{Cl} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{TaOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2[\text{TaOCl}_5] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{TaOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NH})_2[\text{TaOCl}_5] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Пентабромид тантала, TaBr_5 , получают действием паров брома на нагретый до $260\text{--}300^\circ$ порошкообразный металлический тантал или пропусканием паров брома над предварительно нагретой в токе CO_2 смесью Ta_2O_5 с углем.

Пентабромид тантала образует гигроскопичные пластинчатые кристаллы желтого цвета; плотность $4,67 \text{ г/см}^3$, т. пл. $280,2^\circ$, т. кип. $348,8^\circ$ (очищаются перегонкой в вакууме). Он дымит на воздухе, гидролизуется водой, растворяется в CH_3OH , абсолютном спирте и безводных $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CCl_4 , CS_2 .

Дибромид бромотантала, $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, образуется при испарении на холоду зеленого раствора, полученного обработкой разб. HBr продукта восстановления TaBr_5 амальгамой натрия в атмосфере азота. Соединение выделяется в виде зеленых кристаллов.

Известны гидроокись $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}](\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и хлорид $[\text{Ta}_6\text{Br}_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ бромотантала.

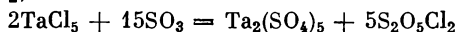
Окситрибромид тантала, TaOBr_3 , получают действием паров HBr на Ta_2O_5 или действием брома на смесь Ta_2O_5 с углем. Это твердое вещество желтого цвета.

Пентаиодид тантала, TaI_5 , получают при многократной перегонке TaBr_5 с безводным HI . Пентаиодид тантала нельзя получить действием паров иода на металлический тантал или на смесь Ta_2O_5 с углем.

Выделенный TaI_5 представляет собой темно-коричневые пластинчатые кристаллы с т. пл. 365° и т. кип. 543° . Они очищаются перегонкой в токе CO_2 , гидролизуются водой, плохо растворяются во многих органических растворителях типа C_6H_6 , CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 .

Сульфат тантала, $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$, получают при нагревании в сосуде, снабженном обратным холодильником, TaCl_5 с SO_3 , раство-

ренном в SO_2Cl_2 , в течение 40 час:



Сульфат тантала выделяется в виде белого осадка, который разлагается выше 100° и не восстанавливается цинком в сернокислом растворе.

Хелатные соединения

При добавлении ацетилацетона или бензоилацетона к спиртовому раствору TaCl_5 образуются хелатные соединения общей формулы $[\text{Ta}(\text{OA})_2\text{B}]\text{Cl}_2$ (где $\text{A} = \text{CH}_3$, C_2H_5 и $\text{B} =$ ацетилацетон или бензоилацетон).

При взаимодействии $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с горячими щелочными растворами пирокатехина в атмосфере азота выделяются хелатные соединения, например, $\text{K}_3\text{H}[\text{Ta}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_6] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}[\text{Ta}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_6] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в виде серовато-зеленых кристаллов.

При обработке танталатов щелочных металлов (или $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) щавелевой кислотой (или оксалатами щелочных металлов), винной кислотой (или тартратами щелочных металлов) образуются хелатные соединения, например $\text{K}_3[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Me}^1\text{H}_4[\text{TaO}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые осаждаются ацетоном или этиловым спиртом.

Металлоорганические соединения

Нейтральные карбонилы тантала неизвестны. Описаны только их производные, содержащие анион $[\text{Ta}(\text{CO})_6]^-$.

Из немногих металлоорганических соединений тантала упоминаются трибромид дициклопентадиентантала $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TaBr}_3$ — твердое вещество цвета ржавчины, гидролизующееся на влажном воздухе и разлагающееся при 280° .

Соединения включения

Гибрид тантала, $\text{TaH}_{0,76}$, получают в виде хрупких серых кристаллов при нагревании до 900° металлического тантала в водородной среде или при пропускании смеси TaCl_5 с водородом над раскаленной платиновой проволокой.

Нитриды тантала. *Нитрид тантала*, TaN , выделяют нагреванием порошкообразного металлического тантала в смеси азота с водородом (без доступа кислорода или паров воды), сильным нагреванием Ta_3N_5 в газообразном NH_3 , пропусканием смеси паров TaCl_5 с азотом и небольшим количеством водорода над нагретой до $2500\text{—}2800^\circ$ вольфрамовой проволокой.

Нитрид тантала представляет собой темно-синие гексагональные кристаллы (в порошке черные), с плотностью $14,1 \text{ г/см}^3$

и т. пл. 3087° ; соединение — хороший проводник электрического тока.

Нитрид тантала, Ta_3N_5 , получают обработкой газообразным аммиаком $TaCl_5$ при высокой температуре. Он представляет собой красный порошок, который загорается при сильном нагревании на воздухе и взаимодействует с расплавленным КОН с выделением аммиака.

Известны и другие нитриды тантала: Ta_2N , TaN_2 .

Карбиды тантала образуются при восстановлении Ta_2O_5 углем в электрической печи, нагревании TaN в угольном тигле, нагревании порошкообразного металлического тантала с углем до $1700-2100^{\circ}$ в атмосфере водорода или до $1800-2550^{\circ}$ в парах бензола, нафталина и т. д. Желто-коричневые кубические кристаллы TaC плавятся при 3877° , обладают высокой твердостью, значительной хрупкостью, хорошей электропроводностью.

Известны карбиды Ta_2C — серого цвета и Ta_6C_5 — серебристо-серого цвета.

Борид тантала, TaB_2 , образуется при обработке разб. HNO_3 остатка, полученного в результате электролиза расплавленной при 1000° смеси Ta_2O_5 с боратом и NaF , CaF_2 , MgF_2 .

Борид тантала образует блестящие серые мелкие гексагональные кристаллы с плотностью $11,70 \text{ г/см}^3$. Они тверды, хрупки, обнаруживают хорошую электропроводность.

Известны также другие бориды тантала: TaB , Ta_2B , Ta_3B , Ta_3B_4 .

Силициды тантала. Описано несколько силицидов тантала: $TaSi_2$, Ta_5Si_3 , Ta_2Si , $Ta_{4,5}Si$.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА ХРОМА)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе VI группы периодической системы химических элементов (подгруппе хрома) находятся переходные металлы хром (Cr), молибден (Mo) и вольфрам (W).

Таблица 32

Эле- менты	Z	K			L			M			N				O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d			
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1										$3d^5 \cdot 4s^1$		
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	1						$4d^5 \cdot 5s^1$		
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	2			$5d^4 \cdot 6s^2$		

В табл. 32 рассматривается электронная структура атомов хрома, молибдена и вольфрама. Атомы хрома и молибдена имеют по 1 электрону на последнем электронном уровне и по 2.6.5 электронов на предпоследнем электронном уровне. Атомы вольфрама имеют 2 электрона на последнем электронном уровне и 2.6.4 электронов на предпоследнем электронном уровне. *d*-Орбитали предпоследнего электронного уровня этих элементов укомплектованы электронами неполностью. Участвуя в химических реакциях, атомы хрома, молибдена и вольфрама образуют соединения, в которых они двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентны.

Электроположительный характер этих элементов усиливается в ряду хром, молибден, вольфрам, а устойчивость солей, в которых степень окисления указанных элементов меньше шести, уменьшается с увеличением атомного веса.

В табл. 33 приведены наиболее важные константы элементов этой подгруппы.

В компактном состоянии хром, молибден и вольфрам представляют собой парамагнитные блестящие серебристо-белые металлы

Таблица 33

Элемент		Хром Cr	Молибден Mo	Вольфрам W
Цвет	в компактном состоянии	Стальной	Серебристо-белый	Серебристо-белый
в порошке		Серый	Серый	Серый
Кристаллическая структура		α -Cr Кубическая объемно-центрированная β -Cr Гексагональная компактная	Кубическая объемно-центрированная Гексагональная компактная	α -W Кубическая объемно-центрированная β -W Кубическая особого типа
Атомный номер		24	42	74
Атомный вес		51,996	95,94	183,85
Атомный радиус, А		1,30	1,39	1,41
Радиус иона Me^{6+} , А (по Гольдшмидту, Полингу, Аренсу)		0,35; 0,52; 0,52	Нет данных 0,62; 0,62	Нет данных 0,68; 0,62
Атомный объем (при 20°), $см^3/г-атом$		7,28	9,41	9,50
Плотность (при 20°), $г/см^3$		7,2	10,22	19,32
Твердость по Бринеллю, $кг/мм^2$		90	120	70
Твердость по шкале Мооса		5	5,5	4,5
Температура плавления, °С		1855	2610	3380
Скрытая теплота плавления, $кал/г$		32	70	44
Температура кипения, °С		2642	4830	5930
Удельная теплоемкость при 20°, $кал/г \cdot град$		0,1178	0,061	0,0321

Коэффициент теплопроводности λ , $\text{кал}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ (при 0°)	—	0,346	0,40
Сопротивление $\rho\cdot 10^6$ (при 0°, $\text{ом}\cdot\text{см}$)	3	5,70	4,91
Электропроводность ($\text{Hg}=1$)	7,2	16,4	19,5
Магнитная восприимчивость $\kappa\cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед. (при 18°)	3,7	0,93	0,252
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, ккал (при 25°)	80,5	155,5	201,6
Потенциал иони- зации, эв	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$ $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + e^-$ $\text{Me}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{5+} + e^-$ $\text{Me}^{5+} \rightarrow \text{Me}^{6+} + e^-$ $\text{Me}^{6+} \rightarrow \text{Me}^{7+} + e^-$	6,76 16,49 30,95 50,9 72,4 96,0 167,6	7,10 16,15 27,13 40,53 55,6 71,7 132,7
Потенциал иони- зации, $\text{ккал}/\text{г-атом}$	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$	155,4	183,0
Нормальный потенциал (при 25°), в	$\text{Cr}/\text{Cr}^{3+} - 0,74$ $\text{Cr}/\text{Cr}^{2+} - 0,86$	$\text{Mo}/\text{Mo}^{3+} - 0,2$	$\text{W}/\text{W}^{3+} + 0,11$ $\text{W}/\text{W}^{6+} + 0,68$
Нормальный потенциал окислительно- восстановительных систем, в	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{3+} - 0,41$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} + 1,33$	$\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+} - 0,10$ $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{5+} - 0,23$	(II, III, IV, V), VI
Валентность	(I), II, III, (IV), (V), VI	(II, III, IV, V), VI	(II, III, IV, V), VI
Массовые числа природных изотопов	52, 53, 50, 54	98, 96, 95, 92, 97, 94, 100	184, 186, 182, 183, 180
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	$3,3\cdot 10^{-2}$	$1,0\cdot 10^{-3}$	$7,0\cdot 10^{-3}$

с плотностью от 7,2 г/см³ до 19,32 г/см³ (тяжелые металлы), т. пл. от 1855 до 3380° и т. кип. от 2642 до 5930° (тугоплавкие металлы). Они обладают твердостью 4,5—5,5 по шкале Мооса и становятся хрупкими, теряя пластичность, при загрязнении углеродом, азотом, кремнием, фосфором, серой, бором. В чистом состоянии эти элементы имеют превосходные механические свойства, позволяющие любую обработку: они могут прокатываться, протягиваться, штамповаться.

Известны многочисленные сплавы этих металлов с В, Al, С, Si, Ti, Zr, N, P, As, V, Ta, S, U, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn.

С химической точки зрения металлы подгруппы хрома имеют пониженную активность; они устойчивы на воздухе и в воде в обычных условиях, взаимодействуют при нагревании с кислородом, галогенами, серой, селеном, теллуром, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором и т. д.

По большинству физических и химических свойств молибден и вольфрам похожи между собой и несколько отличаются от хрома.

Металлический хром при обычной температуре растворяется в разбавленных кислотах (HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₄), а при нагревании — в окислительно-щелочных расплавах. Под дей-

Соединение	Cr ₂ Cl ₄	[Mo ₆ Cl ₈]Cl ₄	[W ₆ Cl ₈]Cl ₄
Вид	Белые кристаллы	Желтый аморфный порошок	Серый аморфный порошок
Молекулярный вес	245,804	1001,076	1528,536
Плотность (при 20°), г/см ³	2,930	3,714	5,436
Температура плавления, °С	815	Тугоплавкий	Тугоплавкий
Температура кипения, °С	1302	»	»
Теплота образования, ккал/моль	97,3	264	360

ствием конц. HNO_3 или царской водки металлический хром пассивируется. Металлические молибден и вольфрам растворяются при нагревании в конц. HNO_3 , царской водке или окислительно-щелочных расплавах. Под действием концентрированных кислот (HNO_3 , H_2SO_4) при обычной температуре молибден и вольфрам также пассивируются.

В природе хром, молибден и вольфрам находятся в виде соединений (хром — в хромитах, хроматах, бихроматах, силикатах; молибден в виде дисульфида или молибдатов; вольфрам в виде вольфраматов и дисульфида) в различных минералах. Хром более распространен в природе, чем вольфрам и молибден.

Металлы подгруппы хрома получают восстановлением при нагревании их окислов Cr_2O_3 , $\alpha\text{-MoO}_3$, $\delta\text{-MoO}_2$, WO_3 , W_4O_{11} , WO_2 , водородом, алюминием, кремнием, кальцием, магнием, цинком, восстановлением на катоде некоторых расплавленных солей хрома, молибдена или вольфрама, при термической диссоциации CrI_2 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, WCl_6 , восстановлением при нагревании CrCl_3 , MoCl_5 , WCl_6 водородом и т. д.

Порошкообразный металлический молибден или вольфрам может быть переведен в компактное состояние спеканием в атмосфере водорода, плавлением в вакуумных электродуговых печах

Таблица 34

CrBr_2	$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	$[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	CrI_2	$[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$	$[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$
Желтовато-белые кристаллы	Оранжевый аморфный порошок	Черно-синие кристаллы	Коричнево-красные кристаллы	Красновато-коричневый аморфный порошок	Коричневый аморфный порошок
211,814	1534,548	2062,008	305,804	2098,492	2625,953
4,356	4,88	—	5,02	4,30	6,90
842	Тугоплавкий	Разлагается при 400	793	—	—
1127	»	—	827	—	—
81	216	156	58	162	96

и плавлением в печах с сфокусированным электронным пучком в атмосфере аргона или гелия.

Хром, молибден, вольфрам, а также сплавы на их основе — очень ценные материалы современной техники. Стали, выплавленные с добавками хрома, молибдена или вольфрама, характеризуются высокой твердостью и стойкостью к действию различных химических реагентов.

Большинство соединений этих металлов окрашено, они нелетучи и тугоплавки.

Наиболее устойчивы соединения трех- и шестивалентного хрома, шести- и иногда четырехвалентного молибдена и шестивалентного вольфрама. Соединения двухвалентного хрома, двух-, трех-, (четырёх-) и пентавалентных молибдена и вольфрама неустойчивы, легко окисляются (являются восстановителями); получают восстановлением соединений трехвалентного хрома и соответственно шестивалентных молибдена и вольфрама. В отличие от молибдена и вольфрама для хрома известно координационное соединение, отвечающее степени окисления I.

В табл. 34—38 приведены основные константы некоторых соединений этих металлов.

Если в состоянии низших степеней окисления эти элементы проявляют металлические свойства, то в состоянии высших степеней окисления соединения имеют кислотный характер и, как правило, ковалентные связи (в случае простых соединений).

Трехокиси CrO_3 , MoO_3 , WO_3 являются ангидридами кислот, которые под действием расплавленных щелочей или карбонатов щелочных металлов превращаются в хроматы, молибдаты, вольфраматы, а под действием галогеноводородов образуют оксигалогениды общей формулы Me^6+OX_4 , $\text{Me}^6+\text{O}_2\text{X}_2$ или соединения, содержащие анионы $\text{Me}^6+\text{OX}_3^-$, $\text{Me}^6+\text{O}_2\text{X}_3^-$, $\text{Me}^6+\text{O}_2\text{X}_4^{2-}$, $\text{Me}^6+\text{O}_3\text{X}_3^{3-}$.

В табл. 39 приведены формулы известных галогенидов хрома, молибдена и вольфрама, сгруппированные по валентностям.

Гексагалогениды хрома не известны, единственным известным гексагалогенидом молибдена является MoF_6 , гексагалогениды вольфрама следующие: WF_6 , WCl_6 , WBr_6 . Соединения MoF_4 , WF_6 , WCl_6 , WBr_6 имеют ковалентные связи, они легко летучи (обладают низкими температурами плавления и кипения), растворимы в органических растворителях и гидролизуются в воде.

По степеням окисления соединения двух-, трех-, четырех- и шестивалентного молибдена проявляют большее сходство с соответствующими соединениями вольфрама, чем хрома. В трехвалентном состоянии молибден отличается от вольфрама, поскольку для последнего не известны тригалогенид, окись и сульфид. Известны только координационные соединения.

Таблица 35

Соединение	CrO ₂	MoO ₂	WO ₂	CrF ₄	WF ₄	CrCl ₄	MoCl ₄	WCl ₄	MoS ₂	WS ₂
Вид	Черные кристаллы	Фиолетово-коричневые кристаллы	Коричневые кристаллы	Коричневый аморфный порошок	Красновато-коричневые кристаллы	Желтое газобразное или коричневое твердое вещество	Коричневые кристаллы	Серые кристаллы	Черные кристаллы	Серые кристаллы
Молекулярный вес	83,994	127,939	215,849	127,990	259,843	193,808	237,752	325,062	160,068	247,978
Плотность (при 20°), г/см ³	—	6,47	12,11	2,90	—	—	—	4,624	4,80	7,75
Температура плавления, °C	—	Сублимируется в вакууме при 1100	1500—1600	277	—	—	317	—	1185 (под давлением)	—
Температура кипения, °C	1100 (разлагается при 427)	1977 (с разл.)	Разлагается при 1852	295	Разлагается при 800	Диссоциирует при —80	322	Разлагается при 477	—	—
Теплота образования, ккал/моль	142,5	132,5	140,9	266	—	—	79	121	—	84

Таблица 36

Соединение	CrO_3	MoO_3	WO_3	H_2CrO_4	H_2MoO_4	H_2WO_4
Вид	Красные ромбические кристаллы	Белые ромбические кристаллы	Желтые ромбические кристаллы	Водный раствор: разбавленный — желтый, концентрированный — красный	Белые микрокристаллы	Оранжево-желтый аморфный порошок
Молекулярный вес	99,994	193,938	231,848	118,009	159,954	247,864
Плотность (при 20°), г/см^3	2,80	4,69	7,16—7,22	—	—	5,5
Температура плавления, °C	197	795	1473	Разлагается при нагревании	Разлагается при 90	Разлагается при 150
Температура кипения, °C	Разлагается при 550	1257	1667	—	—	—
Теплота образования, ккал/моль	137,7	180,3	201,5	—	—	—

Таблица 37

Соединение	MoF ₆	WF ₆	MoOF ₄	WOF ₄	MoOCl ₄	WOCl ₄
Вид	Бесцветные кристаллы	Бесцветный газ	Бесцветные кристаллы	Бесцветные кристаллы	Зеленые кристаллы	Красные кристаллы
Молекулярный вес	209,93	297,840	187,933	275,843	253,751	341,661
Плотность (при 20°), г/см ³	Жидкость 2,55	Газ 12,3 г/л	3,00	—	—	—
Температура плавления, °C	17,5	2,5	97	110	Сублимируется при 100	209
Температура кипения, °C	36	19,5	180	187,5	—	233
Гидролизуется в воде до	MoO ₂ F ₂ , H ₂ MoO ₄	WOF ₄ , H ₂ WO ₄	MoO ₂ F ₂ , H ₂ MoO ₄	H ₂ WO ₄	MoO ₂ Cl ₂ , H ₂ MoO ₄	WO ₂ Cl ₂ , H ₂ WO ₄

Таблица 38

Соединение	CrO_2F_2	MoO_2F_2	CrO_2Cl_2	MoO_2Cl_2	WO_2Cl_2	CrO_2Br_2	MoO_2Br_2	WO_2Br_2
Вид	Красновато-коричневое газообразное вещество	Бесцветные кристаллы	Красная жидкость	Желтовато-белые кристаллы	Желтые кристаллы	Коричнево-красные кристаллы	Оранжево-красные кристаллы	Оранжево-красные кристаллы
Молекулярный вес	121,991	165,935	154,900	198,844	286,755	243,803	287,747	375,658
Плотность (при 20°), г/см^3	Для фиолетово-красных кристаллов 4,2	3,494	1,912	3,31	—	—	—	—
Температура плавления, °C	Сублимируется при 29,6	Сублимируется при 270	—96,5	Легко сублимируется	265	Легко разлагается при обычной температуре	Легко разлагается при обычной температуре	Разлагается при нагревании
Температура кипения, °C	—	—	116,7	—	—	—	—	—

Таблица 39

CrF_2	CrF_3	CrF_4	CrF_5	—
—	MoF_3	—	MoF_5	MoF_6
—	—	WF_4	—	WF_6
Cr_2Cl_4	CrCl_3	CrCl_4	—	—
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$	MoCl_3	MoCl_4	MoCl_5	—
$[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$	—	WCl_4	WCl_5	WCl_6
CrBr_2	CrBr_3	—	—	—
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	MoBr_3	MoBr_4	—	—
$[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	—	—	WBr_5	WBr_6
CrI_2	CrI_3	—	—	—
$[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$	—	—	—	—
$[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$	—	WI_4	—	—

Соединения трехвалентного хрома в отличие от соответствующих соединений молибдена очень устойчивы и не обладают ни восстановительным, ни окислительным характером.

Из окислов CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , кислот H_2CrO_4 , H_2MoO_4 или $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H_2WO_4 и $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно получить изо- и гетерополисоединения. По сравнению с хромом степень конденсации у соединений молибдена и вольфрама больше. Многочисленные координационные соединения содержат в составе аниона хром, молибден и вольфрам в высшей степени окисления.

Согласно моделям Андерсона и Кеггина, изо- и гетерополикомплексы молибдена и вольфрама имеют в своей основе кольца или цепи, составленные из октаэдров MoO_6 или WO_6 , подобно тому как в силикатах имеются кольца из SiO_4 — тетраэдров.

Известны металлоорганические и пероксосоединения элементов подгруппы хрома.

Помимо соединений, отвечающих определенным степеням окисления, известно много нестехиометрических соединений.

В отличие от элементов главной подгруппы VI группы периодической системы, имеющих (за исключением полония) неметаллический характер, элементы побочной подгруппы VI группы — металлы.

По характерному электронному строению атомов с незаполненной d -орбиталью, по физическим и химическим свойствам, определяемым этой электронной структурой, по склонности к образованию электроположительных ионов и координационных соединений элементы подгруппы хрома относятся к переходным металлам.

ХРОМ Cr

$Z = 24$; ат. вес = 51,996

Валентность (I), II, III (IV), (V), VI; заряд

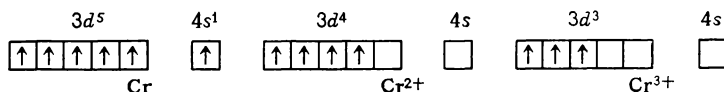
(1+), 2+, 3+ (4+), (5+), 6+

Массовые числа природных изотопов 52, 53, 50,

54 и 56

Электронная структура атома хрома: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^5 \cdot 4s^1$.

Электронная структура атома хрома и ионов Cr^{2+} , Cr^{3+} для $3d$ - и $4s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1765 г. русский геолог Паллас обнаружил на Урале оранжево-красный минерал, который он назвал крокоитом. После того как было установлено, что крокоит содержит свинец, минерал стали называть красным свинцом.

В 1797 г., разлагая крокоит минеральными кислотами, Вокелен впервые получил наряду с солью свинца кислоту красного свинца, позднее названную хромовой кислотой; последняя при сплавлении с бурой давала красивый зеленый перл.

Новый металл, полученный Вокеленом в виде серого порошка путем сильного нагревания хромовой кислоты с углем в графитовом тигле, был назван хромом — от греческого слова *chroma*, что означает цвет, поскольку соединения этого элемента многоцветны.

Металлический хром впервые был получен Беккерелем в 1843 г. электролитическим путем. В 1893 г. Муасан выделил металличе-

ский хром, восстанавливая Cr_2O_3 углем в электрической печи, а в 1898 г. Гольдшмидт получил хром из Cr_2O_3 алюмотермическим способом.

Хотя производство феррохрома начало развиваться с 1907—1908 гг., все же в промышленных масштабах сплавы хрома стали получать только в 1915 г.

Первые предприятия по производству минеральных красителей на основе хрома появились в 1816 г. в Англии и в 1818 г. во Франции.

Начало использования электролитического хромирования или хромирования при 1000° в атмосфере галогенидов хрома металлов и сталей относится к 1925 г. Эти процессы имеют исключительно большое значение, поскольку хромированные объекты нашли широкое применение.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Хром относится к весьма распространенным элементам. Он находится в виде соединений в различных минералах. Содержание хрома в земной коре составляет $3,3 \cdot 10^{-2}$ вес.%. Спектральным методом доказано присутствие хрома на Солнце, звездах и в метеоритах. Часто хром сопутствует железу или замещает алюминий, трехвалентное железо и другие элементы в различных минералах.

К наиболее важным минералам хрома относятся следующие.

Хромит, FeCr_2O_4 , содержит 46,46% Cr. Он относится к классу шпинелей и встречается в виде черно-коричневых октаэдрических кристаллов с плотностью $4,5 \text{ г/см}^3$, т. пл. $1545\text{—}1850^\circ$ и твердостью 5,5—7,5 по шкале Мооса. Залежи хромита находятся в США (Пенсильвания, Калифорния, Северная Каролина), СССР (на Урале), Канаде, Англии, Швеции, Турции, Греции, Югославии, Румынии, Португалии, Египте, Родезии, Южной Африке, Японии.

К разновидностям хромсодержащих шпинелей относятся магнохромит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$, алюмохромит $\text{Fe}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, хромпикотит $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ и др.

Крокоит, PbCrO_4 , уже упоминался в числе минералов свинца и *уваровит*, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$, — в числе минералов кальция.

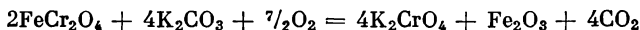
Кочубеит является разновидностью клинохлора (который представляет собой силикат алюминия, хрома, железа и магния); встречается в виде зеленых призм с плотностью $2,61\text{—}2,78 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса.

К другим минералам хрома относятся стихтит $2\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{OH})_3$, вокеленит (фосфат и хромат свинца и меди), волконскоит (гидратированный силикат алюминия, хрома и железа), камерерит (силикат алюминия, хрома, железа и магния), лопецит $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, добрелит $\text{FeS} \cdot \text{Cr}_2\text{S}_3$ и др.

В небольших количествах соединения хрома содержатся в водах рек Сибири, Японского моря и в золе растений.

ПЕРЕРАБОТКА ХРОМИТОВЫХ РУД

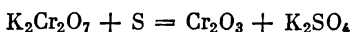
При сплавлении природного хромита FeCr_2O_4 с K_2CO_3 в отражательной печи, куда подается избыток кислорода, получают K_2CrO_4 , Fe_2O_3 и CO_2 по уравнению



Охлажденный расплав перемешивают с горячей водой в автоклаве с целью растворения хромата калия. При обработке концентрированного раствора K_2CrO_4 серной кислотой выпадают кристаллы сульфата калия и в растворе остается бихромат калия, который при концентрировании выделяется в виде оранжевых кристаллов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



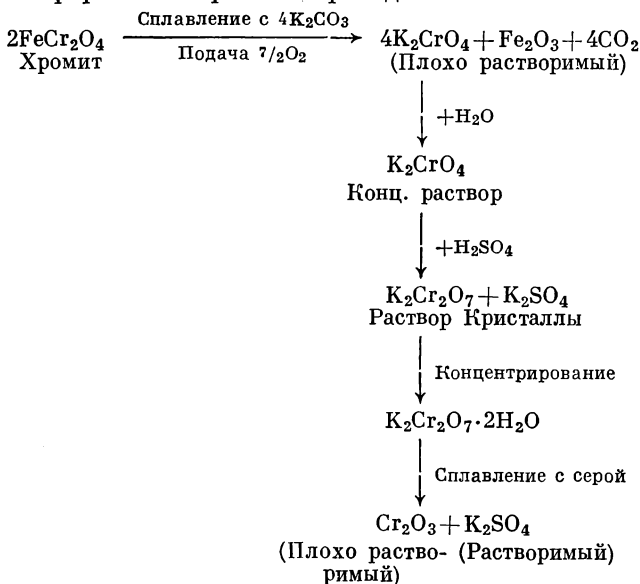
Плохорастворимую в воде зеленую окись хрома Cr_2O_3 и растворимый в воде K_2SO_4 получают восстановлением бихромата калия серой при нагревании (в железных сосудах):



Благодаря различной растворимости в воде сульфат калия легко отделяется от Cr_2O_3 , который служит исходным продуктом для получения металлического хрома.

Вместо серы для восстановления бихромата калия можно использовать крахмал или углерод.

Схема переработки хромита приведена ниже.



Хромит, смешанный с минералами железа (окислами или карбонатом), служит для получения в доменных печах хромистых сталей и феррохрома.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Металлический хром можно получить восстановлением Cr_2O_3 при нагревании с алюминием, кремнием, кальцием, водородом, катодным восстановлением растворов или расплавов солей хрома, восстановлением при нагревании безводного CrCl_3 водородом, щелочными или щелочноземельными металлами, цинком и магнием, термической диссоциацией диоксида хрома.

Алюмотермическое восстановление окиси хрома



Для лабораторного получения металлического хрома в тигель из огнеупорной глины или фарфора (высотой примерно 10 см) помещают 10 г порошкообразного CaF_2 , затем сухую однородную порошкообразную смесь из 35 г Cr_2O_3 и 25 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (или меньшее количество сухого CrO_3) плюс 17 г тонко измельченного Al . В середину тигля помещают зажигательную смесь из 15 г BaO_2 и 5 г порошкообразного алюминия и ленты металлического магния.

Подготовленный таким образом тигель помещают в вытяжной шкаф (в песчанной бане или ящике с песком) и затем, надев защитные очки с темными стеклами, зажигают магниевую ленту, закрывают тягу и наблюдают за реакцией на расстоянии. Металлический хром, полученный таким образом, остается на дне тигля в виде шариков (корольков). Фторид кальция (являясь флюсом) снижает температуру плавления смеси и способствует образованию металлического хрома в виде корольков. Бихромат калия является источником кислорода и способствует повышению температуры реакции.

Металлический хром, полученный промышленным алюмотермическим способом, содержит 97,99% Cr . Основная примесь в нем — железо.

Кремнетермическое восстановление окиси хрома



При сильном нагревании в электродуговой печи, футерованной магнезитом, порошкообразной смеси Cr_2O_3 , кремния, извести и некоторого количества CaF_2 получают металлический хром и силикат кальция, который с фторидом кальция образует легкую массу, отделяющуюся по охлаждению в виде шлака. Хотя избыток элементарного кремния не употребляется, получающийся по этому процессу металлический хром загрязнен силицидами хрома.

Металлотермическое восстановление окиси хрома металлическим кальцием

При восстановлении смеси окиси хрома Cr_2O_3 с расплавленными CaCl_2 и BaCl_2 металлическим кальцием в атмосфере аргона получают ковкий металлический хром, который можно обрабатывать при нагревании.

Электролитическое получение металлического хрома

Электролитический хром получают электролизом водных растворов его соединений или электролизом расплавов CrF_3 с галогенидами щелочных металлов.

При электролизе раствора, содержащего 250 г/л CrO_3 и 2,5—3 г/л SO_4^{2-} в виде H_2SO_4 , применяют электрический ток при плотности 27 а/дм² и напряжении 5—6 в, свинцовый анод и катод из алюминия, железа, меди или никеля. При этом на катоде выделяется не пристающий к нему слой металлического хрома.

При использовании электролизера с пористой диафрагмой можно применить в качестве питательного раствора водный раствор $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который содержал бы 500 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 168 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в качестве катодного раствора смесь, содержащую 64 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 65 г/л CrSO_4 , 530 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а в качестве анодного раствора — раствор, содержащий 290 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 290 г/л H_2SO_4 , 8 г/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и 39 г/л CrO_4^{2-} . С этими растворами процесс ведут при 50—60°, рН ~ 2,5, плотности тока 10,7 а/дм², используя алюминий или нержавеющую сталь (катод) и свинец (анод).

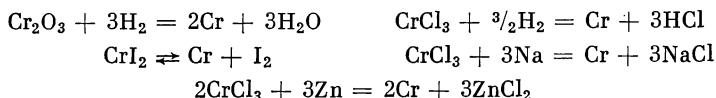
Электролиз расплава CrF_3 и смеси фторидов щелочных металлов ведут при 800—950° в атмосфере азота или аргона. Графитовый тигель, в котором ведут процесс, служит одновременно анодом; катодом является молибденовый брусок. В результате на катоде образуется металлический хром в виде дендритов (при напряжении выше 1 в) или одновременно хром и щелочные металлы (при напряжении выше 4 в).

В качестве смесей фторидов щелочных металлов используют $2\text{NaF} \cdot \text{LiF}$ (при 800°), $2\text{NaF} \cdot 3\text{KF}$ (при 800—950°) и $3,3\text{NaF} \cdot 1,7\text{CaF}_2$ (при 950°).

Другие процессы получения металлического хрома

Металлический хром можно также получить восстановлением Cr_2O_3 чистым водородом при 1500°, термической диссоциацией диоксида хрома (по процессу ван Аркеля — Кучмана — де Бура), восстановлением безводного трихлорида хрома водородом при 1100—1200°, щелочными или щелочноземельными металлами в атмосфере водорода, цинком, магнием и т. д., а также восста-

новлением хроматов парами калия:



Для получения металлического хрома непригоден процесс восстановления Cr_2O_3 или CrO_3 углем, так как в этом случае неизбежно загрязнение его карбидами.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОХРОМА

При алюмотермическом восстановлении смеси окислов Cr_2O_3 с Fe_2O_3 (или с FeO , Fe_3O_4) или при восстановлении хромита углем в электродуговой печи получают феррохром, который является сплавом железо — хром (60—72% хрома).

При алюмотермическом восстановлении окислов Cr_2O_3 с TiO_2 или с MnO_2 , V_2O_5 , MoO_3 и т. д. получают сплавы хром — титан, хром — марганец, хром — ванадий и хром — молибден.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии металлический хром серого, как сталь, цвета. Устойчивая модификация α -Cr имеет кубическую объемно-центрированную кристаллическую решетку, а модификация β -Cr — плотно упакованную гексагональную структуру кристаллов. Последняя модификация постепенно переходит в α -Cr.

При нагревании в вакууме амальгамы хрома до температуры выше 300° получают тонко измельченный металлический хром, который обладает пирофорными свойствами. Коллоидный раствор хрома образуется в электрической дуге между двумя хромовыми электродами, помещенными в изобутиловый спирт.

Плотность металлического хрома $7,2 \text{ г/см}^3$ при 20° , т. пл. 1855° , т. кип. 2642° , твердость 5 по шкале Мооса (или $\approx 90 \text{ кг/мм}^2$ по Бринелю для электролитически полученного хрома). Хром парамагнитен и в компактном состоянии ковок, тягуч, вязок, поддается обработке давлением. При загрязнении (углеродом, водородом и т. д.) хром становится твердым, хрупким, ломким; обработка давлением при этом невозможна.

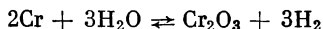
Известно очень много сплавов хрома с Fe, Ni, Co, Pd, Mn, Mo, W, S, Se, Te, N, P, As, Sb, C, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, B, Al, Be, Mg, Zn, Cu, Hg. Примеры интерметаллических соединений хрома: CrFe , Cr_2Co_2 , CrCo , Cr_3Pd_2 , CrMn_3 , CrS , Cr_2S_3 , CrSe , Cr_2Se_3 , CrTe , Cr_2Te_3 , Cr_2N , CrN , Cr_3P , Cr_2P , CrP_2 , CrAs , CrSb , CrSb_2 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Cr_3Si , Cr_2Si , CrSi , CrSi_2 , Cr_3Ge ,

Cr_3Ge_2 , CrGe , Cr_2Ti , Cr_2Zr , Cr_2B , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , Cr_3B_2 , CrAl_3 , CrAl_7 , Be_2Cr , CrHg_3 , CrHg .

В обычных условиях металлический хром устойчив на воздухе, в воде и по отношению ко многим химическим реагентам.

При 1800—2000° металлический хром горит в кислороде (в то время как порошок пирофорного хрома загорается при нагревании на воздухе выше 300°) и превращается в окись хрома Cr_2O_3 .

При высокой температуре раскаленный хром реагирует с парами воды;



Действием газообразного фтора на сильно нагретый металлический хром получают CrF_4 и CrF_5 . Галогеноводороды HF , HCl , HBr , HI при высокой температуре или их водные растворы при обычной температуре, взаимодействуя с металлическим хромом, дают соответствующие дигалогениды.

При нагревании до 600—800° металлический хром с хлором, бромом и серой образует CrCl_3 , CrBr_3 , Cr_2S_3 соответственно. При действии паров йода на нагретый до 700—850° хром в вакууме получают CrI_2 , а при высокой температуре в атмосфере азота образуется CrI_3 . Реакция металлического хрома с сероводородом при 1200° дает CrS .

Азот, фосфор, углерод, кремний и бор реагируют с сильно нагретым хромом, образуя CrN , Cr_3P , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3Si , CrSi , CrB .

Разбавленная серная кислота действует на хром с выделением водорода, а конц. H_2SO_4 действует на хром при нагревании с выделением SO_2 .

Металлический хром пассивируется концентрированной азотной кислотой, царской водкой, хлором, бромом и кислородом при комнатной температуре; аналогичный процесс имеет место при анодном окислении.

При высокой температуре хром реагирует с расплавленными щелочами, нитратами и хлоратами щелочных металлов.

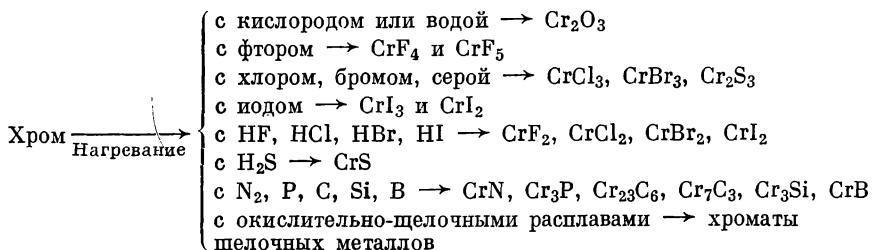
По отношению к химическим реагентам хром ведет себя то как активный металл, подобно железу, цинку и др., то как пассивный металл, соответственно с низкой химической активностью, подобно золоту, платине и т. д. Для активного хрома нормальный потенциал системы Cr/Cr^{2+} равен $-0,86$ в, а для системы Cr/Cr^{3+} он составляет $-0,74$ в (при 25° для раствора 1 г/л). Хром растворяется при обычной температуре в разбавленных кислотах (HF , HCl , HBr , HI , H_2SO_4) с выделением водорода и образованием солей. На воздухе образуются соли хрома(III), а в отсутствие воздуха (соответственно в атмосфере водорода) образуются соли хрома(II).

Для пассивного хрома нормальный потенциал системы Cr/Cr^{2+} равен $+1,19$ в (при 25° для раствора 1 г/л); он не поддается дей-

ствию разбавленных кислот (HF , HCl , HBr , H_2SO_4) даже при кипячении.

Пассивность хрома (и других металлов) объясняется образованием тонкой сплошной защитной пленки окиси на поверхности металла. Явление пассивации можно приостановить с помощью вибрации, ультразвука и просто очистки поверхности металла.

Химическая активность хрома иллюстрируется следующей схемой:



Металлический хром не токсичен, а соли хрома(III) и хроматы токсичны для человека и животных. Смертельная доза $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ для человека равна 0,25—0,3 г.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический хром используют для получения многих сплавов. Наиболее важны феррохром, хромистые чугуны и стали, содержащие примерно 12% хрома; это нержавеющие, кислотоупорные, термостойкие, жаропрочные, твердые материалы. Из твердых хромистых сталей изготавливают инструменты для скоростной резки металлов. Из нержавеющей химически стойких сталей делают корпуса подводных лодок. Для нагревательных элементов, используемых в электрических печах, и для термоэлементов применяют сплавы, состоящие из 80 % Ni и 20 % Cr или 60% Ni, 24% Fe и 16% Cr.

Нагревательные элементы для электрических печей изготавливают также из сплавов железо — хром — алюминий. Сплавы медь — хром используют при изготовлении троллейбусных кабелей и телекоммуникаций. Из сплавов платина — хром изготавливают сетки, которые служат катализаторами при получении азотной кислоты окислением аммиака.

Примерами других сплавов хрома могут служить хромель (сплав Cr — Ni с Mn, Al, Si, Fe, используется для изготовления термопар), нимоник (сплав Cr, Ni, Ti, Al применяется в производстве турбин), ваталит (сплав Cr — Co — Mo используется в стоматологии и хирургии), стеллиты (сверхтвердые сплавы на основе кобальта, содержащие Cr, W, C, Fe, Ni или Mo и служащие для изготовления резцов для скоростного резания метал-

лов). Многие сплавы на основе меди, титана, алюминия или вольфрама также содержат хром.

Тонкодисперсный порошок металлического хрома служит катализатором реакции восстановления CO_2 водородом до CO и H_2O , а также в реакции получения CS_2 из паров серы и метана и в других реакциях, особенно в области органической химии.

Благодаря устойчивости по отношению к агрессивным атмосферным воздействиям и многочисленным химическим реагентам металлический хром применяют в качестве защитного антикоррозионного покрытия металлов. Покрытие поверхности металла хромом (хромирование) осуществляется электролитически (в водном растворе, содержащем 250—400 г/л CrO_3 , 2,5—4 г/л H_2SO_4 , при 27—60°; анод из свинца или сплава $\text{Pb} - \text{Sb}$ либо $\text{Pb} - \text{Sn}$, плотность тока 4—60 а/дм²) или цементацией (применяют порошок хрома или феррохрома, смешанный с каолином, NH_4Cl , при 1000—1200° или порошок хрома, смешанный с окисью алюминия, при 1300—1400° в атмосфере водорода). Хромовые покрытия, используются и для получения отражательных поверхностей.

Широкое применение находят соединения хрома в живописи, при дублении кож, в красильном деле, а также как фунгициды.

В живописи используются минеральные пигменты (характеризующиеся устойчивостью и большой кроющей способностью) следующих составов: PbCrO_4 — хромовый желтый, Cr_2O_3 — (или PbCrO_4 с $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) хромовый зеленый, $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ — хромовый оранжевый, ZnCrO_4 с $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ — цинковый зеленый, $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — цинковый и хромовый желтый.

При дублении кож используют основной сульфат хрома(III), получаемый восстановлением водного раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ двуокисью серы (SO_2) или сахарным углем в присутствии H_2SO_4 .

Для окрашивания шерсти в качестве протравы применяют хроматы и бихроматы натрия, калия и аммония, оксиацетат, сульфоацетаты, нитроацетаты, нитросульфоацетаты, фториды, оксихлориды, нитрат, формиат, лактат и тартрат хрома(III), а также хромит натрия, двойной оксалат хрома(III) и калия.

В качестве сильных фунгицидов применяют хроматы и бихроматы щелочных металлов в сочетании с хлоридом цинка, сульфатом меди, арсенатом или фторидом натрия.

В многочисленных органических реакциях используют хроматы, хромовую кислоту и Cr_2O_3 в качестве катализаторов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно очень много соединений двух-, трех- и шестивалентного хрома, ограниченное число соединений четырех- и пятиявалентного хрома и единственное координационное соединение, отвечающее одновалентному хром.

Трех- и шестивалентные соединения хрома наиболее устойчивы. Соединения одно-, двух-, трех- и пятивалентного хрома обнаруживают пониженную устойчивость.

На стр. 236 приведена схема окисления металлического хрома до двух-, трех- и шестивалентного состояния и восстановления его до элементарного хрома.

Хром различной степени окисления, образует катионы Cr^{2+} , Cr^{3+} , $[\text{CrA}_6]^{3+}$, $[\text{CrXA}_5]^{2+}$, $[\text{CrX}_2\text{A}_4]^+$ (где А — электронейтральная молекула, X — кислотные одновалентные радикалы), CrO_2^{2+} и анионы: CrO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_7]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_8]^{5-}$, $[\text{CrX}_4\text{A}_2]^-$, $[\text{CrX}_5\text{A}]^{2-}$, $[\text{CrX}_6]^{3-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$.

Соединениям хрома (за исключением некоторых безводных солей Cr_2Cl_4 , CrBr_2) присущ большой диапазон окраски — от желтого, оранжевого, красного, коричневого, черного, зеленого, синего до фиолетового.

Соединения хрома в низших степенях окисления обладают основными свойствами и являются энергичными восстановителями. Соединения хрома высших степеней окисления имеют кислотные свойства (CrO_3 , H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$) и являются энергичными окислителями, например бихроматы или пироксоединения.

Много сходства можно найти между соединениями двухвалентного хрома и двухвалентного железа или между соединениями трехвалентного хрома и алюминия (или трехвалентного железа).

Число координационных соединений хрома особенно велико.

В табл. 40 приведены формулы и указан цвет наиболее важных соединений двух-, трех-, четырех-, пяти- и шестивалентного хрома.

Помимо соединений хрома, отвечающих основным состояниям валентности, известен ряд нестехиометрических соединений переменного состава, например окислы с содержанием кислорода от $\text{CrO}_{1,7}$ до $\text{CrO}_{1,9}$ и от $\text{CrO}_{2,2}$ до $\text{CrO}_{2,8}$.

Данные о металлоорганических соединениях и соединениях включения хрома приведены в разделе, посвященном соединениям шестивалентного хрома. Большинство соединений хрома токсичны для человека и животных.

Неорганические соединения

Соединения одновалентного хрома

Перхлорат трис (α , α' -дипиридил) хрома, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]\text{ClO}_4$, — единственное известное соединение одновалентного хрома. Его получают восстановлением перхлората трис(α , α' -дипиридил)хрома(II) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3](\text{ClO}_4)_2$, растворен-

Cr (металлический) устойчив Растворением Cr (металлического) в разбавленных кислотах (H_2F_2 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 без доступа воздуха)	Cr^{2+} неустойчив Окислением соединений Cr^{3+} на воздухе	Cr^{3+} устойчив Окислением соединений Cr^{3+} в щелочных растворах PbO_2 , H_2O_2 хлорной или бромной водой	CrO_4^{2-} устойчив
Растворением Cr (металлического) в на воздухе	Растворением Cr (металлического) в разбавленных кислотах на воздухе	Окислительно-щелочным сплавлением соединений Cr^{3+} с KNO_3 , $KClO_3$, $Na_2O_2 + Na_2CO_3$	В щелочной среде В кислой среде
Термической диссоциацией CrI_2	Электролитическим восстано- влением или восстано- влением Zn (амальгамой цинка) в кислых раство- рах соединений Cr^{3+}	Восстановлением бихрома- тов (полихроматов) в кис- лой среде Zn, $FeSO_4$, H_2SO_3 , H_2S , KI, C_2H_5OH и т. д.	$Cr_2O_7^{2-}$ устойчив

Восстановлением Cr_2O_3 с помощью Al, Si, Ca, H_2 , восстановлением
безводного $CrCl_3$ при помощи H_2 , Na, K, Ca, Zn, Mg или восста-
новлением в растворе или расплаве соединений Cr^{3+}

Значения нормальных потенциалов (при 25°), в	$-0,86$	$+1,33$
	$-0,74$	

ного в NH_4ClO_4 , тонко измельченным магнием без доступа воздуха. Соединение окрашено в синий цвет, оно неустойчиво (присоединяет кислород воздуха), парамагнитно, растворяется в воде, спирте, метаноле, ацетоне, пиридине.

Соединения двухвалентного хрома

Большинство соединений двухвалентного хрома неустойчиво и обладает ярко выраженным восстановительным характером (нормальный потенциал системы $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+} = -0,41$ е), очень легко окисляется на воздухе, превращаясь в соединения хрома(III).

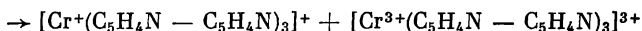
Водные растворы солей хрома(II) получают без доступа воздуха растворением металлического хрома в разбавленных кислотах (HF , HCl , HBr , HI , H_2SO_4) в атмосфере водорода или электролитическим восстановлением (либо восстановлением цинком в кислых растворах) водных растворов солей хрома(III).

Катион Cr^{2+} бесцветен; его безводные соли белого, а водные растворы солей синего цвета. В табл. 40 указана окраска соединений CrO , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, CrF_2 , Cr_2Cl_4 , CrBr_2 , CrI_2 , CrS , $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Соли двухвалентного хрома парамагнитны, разлагают воду с выделением водорода, восстанавливают соли олова, золота и платины до соответствующих металлов, восстанавливают соли двухвалентных ртути и меди до одновалентных соединений, восстанавливают индиго, метиленовый синий, ализарин с изменением цвета, превращают ацетилен в этилен.

По отношению к определенным химическим реагентам (или по изоморфизму сульфатов) соли хрома(II) напоминают соли железа(II), от которых отличаются более ярко выраженным восстановительным характером.

Некоторые координационные соединения двухвалентного хрома, например $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3](\text{ClO}_4)_2$, более устойчивы на воздухе, чем простые соли, и труднее окисляются. В сильно щелочных растворах и в отсутствие воздуха ион $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]^{2+}$ диспропорционирует по уравнению

$$2[\text{Cr}^{2+}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]^{2+} \rightarrow$$


Если к водному раствору катиона Cr^{2+} добавляют водный раствор сульфо-2-нитро-4-фенилазо-1-окси-3-нафталин-3,6-дисульфоновой кислоты, появляется синее окрашивание, а с *o*-арсенофенилазо-1-окси-2-нафталин-3,6-дисульфоновой кислотой Cr^{2+} дает розовое окрашивание.

Закись хрома, CrO , получают окислением амальгамы хрома (CrHg_3 или CrHg) кислородом воздуха или азотной кислотой.

После охлаждения расплава смеси NaF с 1% Cr_2O_3 в атмосфере азота и водорода (в объемном соотношении 2 : 1) можно заметить появление гексагональных пластинчатых кристаллов ярко-красного или коричнево-красного цвета — CrO , которые можно отделить в отсутствие кислорода.

Закись хрома представляет собой пирофорный черный порошок, который на воздухе при температуре выше 100° превращается в Cr_2O_3 ; она обладает основными свойствами, растворяется в разб. HCl , образуя ди- и трихлориды хрома. Закись хрома плохо растворима в разбавленных H_2SO_4 и HNO_3 и восстанавливается до металлического хрома водородом при 1000° .

Гидрат закиси хрома, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, получают в виде желтого осадка, обрабатывая растворы солей хрома(II) щелочами ($\text{pH} = 5$) в отсутствие кислорода.

При высушивании осадка $\text{Cr}(\text{OH})_2$ над конц. H_2SO_4 в атмосфере водорода получают коричневый порошок $\text{Cr}(\text{OH})_2$, который обладает основными свойствами, плохо растворим в воде и в разбавленных кислотах, растворяется в концентрированных кислотах, является восстановителем (восстанавливает бензойный ангидрид до бензилового спирта), при прокаливании превращается в Cr_2O_3 .

Дифторид хрома, CrF_2 , получают действием плавиковой кислоты на нагретый до красного каления металлический хром или на дихлорид хрома при обычной температуре.

Дифторид хрома образует зеленые нелетучие кристаллы с плотностью $4,11 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1102° и т. кип. 2127° ; он ограниченно растворим в воде, плохо растворим в спирте, растворяется в горячей HCl , восстанавливается водородом при повышенной температуре, во влажном воздухе превращается в Cr_2O_3 , а в токе сероводорода — в CrS .

Дихлорид хрома, CrCl_2 или Cr_2Cl_4 , получают нагреванием до красного каления металлического хрома в токе газообразного HCl , нагреванием безводного трихлорида хрома до $400\text{—}450^\circ$ в токе водорода, медленной и осторожной дегидратацией $\text{CrCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 3$ и 2), электролизом трихлорида хрома в солянокислой среде

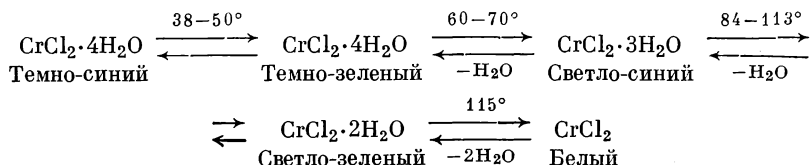


Димер дихлорида хрома, Cr_2Cl_4 , представляет собой сильно гигроскопичные блестящие белые кристаллы с плотностью $2,93 \text{ г/см}^3$, т. пл. 815° , т. кип. 1302° . При растворении в воде димер образует синий раствор при комнатной температуре и зеленый — при нагревании.

Водный раствор дихлорида хрома получают восстановлением без доступа воздуха раствора трихлорида хрома или солянокислого раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ амальгамой цинка.

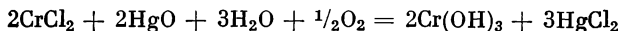
При быстром выпаривании водного раствора дихлорида хрома в вакууме при температуре не выше 38° выпадают темно-синие кристаллы $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при медленном изотермическом выпаривании того же раствора ($38-50^\circ$) выпадают темно-зеленые кристаллы $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при $60-70^\circ$ — светло-синие кристаллы $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, при $84-113^\circ$ — светло-зеленые кристаллы $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше 115° — безводная белая соль Cr_2Cl_4 .

Переход одного гидрата в другой * или в безводную соль можно представить следующим образом:

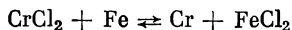


Дихлорид хрома поглощает кислород, превращаясь в Cr_2OCl_4 , и аммиак, превращаясь в зависимости от температуры в соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ темно-синего, $\text{CrCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$ фиолетового, $\text{CrCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ светло-фиолетового, $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ фиолетово-синего и $\text{CrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ светло-зеленого цвета.

Водный раствор дихлорида хрома используется в газовом анализе для количественного поглощения кислорода. В присутствии кислорода дихлорид хрома в водных растворах взаимодействует с моноокисью ртути по уравнению



При высокой температуре пары дихлорида хрома восстанавливаются металлическим железом. Реакция обратима.



При медленном действии на дихлорид хрома конц. HCl на холоду получают белые кристаллы $\text{H}[\text{CrCl}_3] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$.

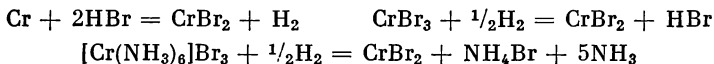
Восстановительные свойства дихлорида хрома наглядно проявляются по отношению к перманганату калия, иоду, индиго или солям олова, золота и платины.

Известны аддукты дихлорида хрома: $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ — фиолетовый, $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ — зеленый, $\text{CrCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $[(\text{NH}_4)_3\text{CrCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$.

Дибромид хрома, CrBr_2 , получают действием бромистоводородной кислоты на нагретый до красного каления металлический хром, восстановлением трибромида хрома водородом при повышенной температуре, нагреванием бромида гексамминхрома(III)

* Изменение окраски связано с различной степенью гидратации Cr^{2+} . Относительно явления гидратоизмерии см. стр. 248. — *Прим. ред.*

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ до $150\text{--}350^\circ$ в среде водорода и бромистого водорода:

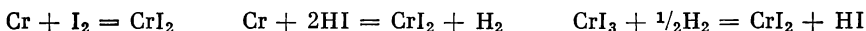


Дибромид хрома представляет собой желтовато-белые гексагональные кристаллы с плотностью $4,356 \text{ г/см}^3$, т. пл. 842° , т. кип. 1127° . Он растворим в воде и спирте, устойчив в сухом и окисляется во влажном воздухе с переходом в зеленый оксид-бромид хрома(III).

Водный синий раствор дибромид хрома получают растворением безводного дибромид хрома в воде или действием водного раствора HBr на металлический хром или ацетат хрома(II).

Известны следующие координационные соединения и аддукты типа дибромид хрома: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $\text{CrBr}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{CrBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $2\text{CrBr}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, $2\text{CrBr}_2 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CrBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$.

Диiodид хрома, CrI_2 , получают действием паров иода на тонкодисперсный порошок металлического хрома, нагретый в кварцевом вакуумированном сосуде до $700\text{--}800^\circ$, растворением металлического хрома в иодистоводородной кислоте, восстановлением CrI_3 водородом при нагревании:

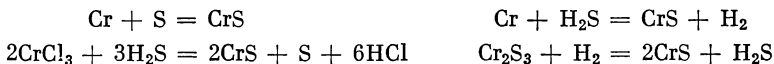


Диiodид хрома образуется в виде сильно гигроскопичных коричнево-красных игольчатых кристаллов с плотностью $5,02 \text{ г/см}^3$, т. пл. 793° , т. кип. 827° , хорошо растворимых в воде.

При нагревании в вакууме CrI_2 перегоняется при температуре выше 420° , термически диссоциирует при 500° с высвобождением иода, а при 600° — с выделением металлического хрома. Реакцию термической диссоциации диiodида хрома используют при хромировании железа и стали.

Для CrI_2 известны координационные соединения $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]\text{I}_2$ и аддукты $\text{CrI}_2 \cdot n\text{N}_2\text{H}_4$, где $n = 4, 3$ или 1 .

Моносульфид хрома, CrS , получают прямым взаимодействием элементов при 700° , действием сероводорода на металлический хром или трихлорид хрома при нагревании, действием водорода на Cr_2S_3 при нагревании, обработкой двойного сульфида хрома и алюминия Al_2CrS_4 азотной кислотой:



Моносульфид хрома представляет собой парамагнитные черные кристаллы в форме призм (или аморфный темно-серый порошок) с плотностью $4,85 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1550° , которые разлагаются (перед плавлением) при 1350° , легко окисляются в теплом воздухе и превращаются в CrCl_3 под действием хлора.

Двойной сульфид алюминия и хрома(II), Al_2CrS_4 , выделяется при сильном нагревании смеси Al_2S_3 с CrS или при обработке смеси хрома и алюминия сероводородом при высокой температуре.

Серые кубические кристаллы Al_2CrS_4 имеют плотность $3,09 \text{ г/см}^3$, реагируют с кислотами с высвобождением CrS и выделением H_2S .

Сульфаты хрома(II). Водные растворы сульфата хрома(II) получают в атмосфере CO_2 путем восстановления водных растворов сульфата хрома(III), а также квасцов хрома и калия, подкисленных разб. H_2SO_4 , металлическим цинком или амальгамой цинка, электролитическим восстановлением растворов сульфата хрома(III) (сильно подкисленных H_2SO_4) при использовании свинцового или платинового катода, а также действием разб. H_2SO_4 на металлический хром или ацетат хрома(II).

Водный раствор сульфата хрома(II) обладает восстановительными свойствами, быстро поглощает кислород из воздуха, окисляется и восстанавливает соли висмута(III) или олова(IV).

Известны гепта- и моногидраты сульфата хрома(II). Сульфат $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ выделяется при концентрировании водных растворов сульфата хрома(II) при температуре ниже 40° ; это синие кристаллы, изоморфные $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Они легко окисляются на воздухе, растворимы в воде и ограниченно растворимы в спирте.

Сульфат $\text{CrSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — белый порошок, который под действием влаги превращается в $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Пентагидрат сульфата $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синего цвета, по структуре аналогичен сульфату меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Аммиачный раствор сульфата хрома(II) поглощает ацетилен.

Сульфат хрома(II) с сульфатами щелочных металлов или некоторых двухвалентных металлов образует двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ и $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$, а n может иметь различные значения.

Координационные соединения

Известно небольшое число координационных соединений хрома(II). Помимо уже упомянутых гексамминов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ синего, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ зеленого, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ зеленого цвета известны перхлорат трис(α, α' -дипиридил)хрома(II) $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ темно-фиолетового цвета, хромцианид калия $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ синего цвета, комплексные аквосоли, карбонаты и оксалаты.

В отличие от соединений, в которых присутствует катион Cr^{2+} , координационные соединения с катионами $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ значительно более устойчивы.

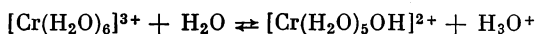
Кроме указанных известны и другие соединения двухвалентного хрома, например: селенид CrSe , теллурид CrTe , нитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$, ортофосфат $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, карбонат CrCO_3 , двойные карбонаты $\text{Li}_2\text{Cr}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO}_3)_2 \cdot (1 \text{ или } 10)\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цианид $\text{Cr}(\text{CN})_2$, гексацианоферрат(II) $\text{Cr}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, формиат $\text{Cr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ацетат $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, бензоат $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, оксалат $\text{Cr}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, малонат $\text{Cr}(\text{COO} - \text{CH}_2 - \text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гликолят $\text{Cr}(\text{CH}_2\text{OH} - \text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тартрат $\text{Cr}(\text{COO} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COO})$, салицилат $\text{CrC}_7\text{H}_4\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Соединения трехвалентного хрома

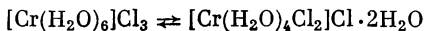
Известно очень много устойчивых простых и координационных, моно- или полиядерных соединений хрома(III). В простых и координационных моноядерных соединениях электроположительный трехвалентный хром может присутствовать в виде катионов Cr^{3+} , $[\text{CrA}_6]^{3+}$, $[\text{CrXA}_5]^{2+}$, $[\text{CrX}_2\text{A}_4]^+$ или в виде анионов $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_7]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_8]^{5-}$, $[\text{CrX}_4\text{A}_2]^-$, $[\text{CrX}_5\text{A}]^{2-}$, $[\text{CrX}_6]^{3-}$ (где $\text{A} = \text{H}_2\text{O}$, NH_3 , $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, а $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , NCS^- , OH^- , CH_3COO^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{SeO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), а также в виде молекул типа неэлектролитов.

Водные растворы солей Cr^{3+} , полученные растворением металлического хрома в разбавленных кислотах или восстановлением бихроматов различными восстановителями в кислой среде, окрашены в фиолетовый или зеленый цвет.

В водных растворах катион Cr^{3+} встречается только в виде гидратированного иона $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ благодаря склонности трехвалентного хрома к образованию координационных соединений. Фиолетовый цвет водных растворов хлорида, сульфата и нитрата хрома(III) обусловлен катионом $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, который может подвергаться частичному гидролизу* по уравнению



При нагревании твердых фиолетовых солей хрома(III) высвобождается вода и образуются соли, окрашенные в зеленый цвет:



Соединения хрома(III) очень разнообразны по цвету: желтые, оранжевые, красные, коричневые, зеленые, синие, фиолетовые и черные.

Соли хрома(III) парамагнитны, очень устойчивы в сухом воздухе и проявляют более сильную тенденцию к гидролизу, чем соли хрома(II). Благодаря этой тенденции при обработке солей хрома(III) некоторыми химическими реагентами образуются не соответствующие соединения, а гидроокись $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

* При комнатной температуре имеет место полимеризация гидроксил-содержащих ионов за счет образования «оловых» мостиков.— *Прим. ред.*

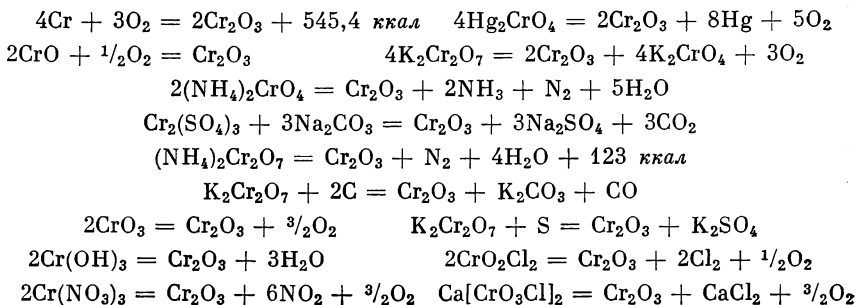
Соединения хрома(III) в кислой среде могут быть восстановлены электрохимически либо цинком (амальгамой цинка) до соединений хрома(II), в щелочных же растворах могут быть окислены H_2O_2 , PbO_2 , хлорной или бромной водой, а также путем обработки расплавленными KNO_3 , KClO_3 , Na_2O_2 до соединений, в которых хром электроположителен и шестивалентен.

По склонности к гидролизу и образованию двойных сульфатов типа квасцов и различных изоморфных солей многие соединения хрома(III) похожи на соответствующие соединения алюминия и железа(III).

Известны металлоорганические соединения хрома(III), в которых органические радикалы присоединены к хрому тремя валентными связями.

Соединения хрома(III) токсичны для человека и животных, но благоприятствуют росту растений.

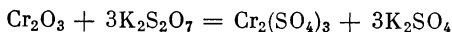
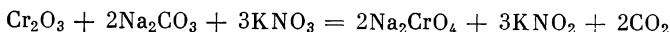
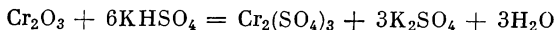
Окись хрома, Cr_2O_3 , получают прямым взаимодействием элементов при повышенной температуре, нагреванием закиси хрома на воздухе, прокаливанием хромата или бихромата аммония, трехокси хрома, гидроокиси или нитрата хрома(III), хромата ртути(I), бихромата ртути, смеси сульфата хрома(III) с безводным Na_2CO_3 либо смеси $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с древесным углем или серой (или их смесью), а также термическим разложением хлорида хромилла или хлорохромата кальция:



После выделения воды при прокаливании $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ происходит резкий подъем температуры, в результате чего Cr_2O_3 сильно нагревается за счет выделяющейся теплоты кристаллизации. Это явление наблюдается и при образовании окислов TiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 .

Окись хрома представляет собой зеленые гексагональные микрокристаллы с плотностью $5,22 \text{ г/см}^3$, т. пл. 2437° и т. кип. 3027° . Их твердость соизмерима с твердостью корунда, они амфотерны. Кристаллы Cr_2O_3 антиферромагнитны ниже 33° и парамагнитны выше 55° , растворяются в жидкой SO_2 и плохо растворяются в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей.

При сплавлении Cr_2O_3 с NaOH , KOH , KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Na_2O_2 , окислительно-щелочной смесью Na_2CO_3 с KNO_3 или KOH с KClO_3 получают соединения хрома(III) или (VI), растворимые в воде:



При сплавлении окиси Cr_2O_3 с многочисленными окислами двухвалентных металлов образуются окрашенные соединения со структурой шпинелей $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Cr}_2\text{O}_4]$.

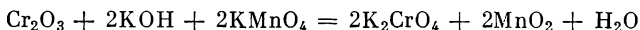
При высокой температуре Cr_2O_3 восстанавливается алюминием, кремнием, кальцием, магнием, натрием, калием, углеродом, водородом, гексаном, циклогексаном и бензолом до металлического хрома.

Окись хрома(III) превращается в безводный трихлорид хрома при сильном нагревании с CCl_4 или SCL_2 и при пропускании тока хлора над нагретой до белого каления смесью Cr_2O_3 с углем:



При нагревании окиси хрома(III) в атмосфере H_2S и CS_2 образуется сульфид Cr_2S_3 .

В щелочной среде Cr_2O_3 взаимодействует с KMnO_4 :



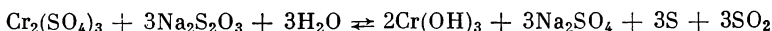
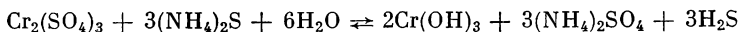
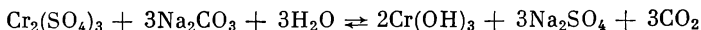
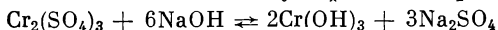
Помимо кристаллической модификации окиси хрома(III) известна и аморфная модификация в виде порошка, растворяющегося в кислотах и щелочах с образованием солей.

Окись Cr_2O_3 применяют в качестве зеленого пигмента в живописи и для окрашивания фарфора и стекла. Кристаллический порошок Cr_2O_3 используется в качестве абразива для полировки металлов. Окись Cr_2O_3 , образующая твердые растворы с Fe_2O_3 , служит для получения искусственных рубинов. В следовых количествах Cr_2O_3 окрашивает в красный цвет некоторые драгоценные камни, как-то рубины и хризобериллы (александриты).

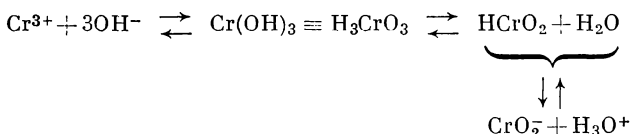
Окись хрома(III) служит катализатором процессов окисления аммиака на воздухе, синтеза аммиака из элементов, получения альдегидов окислением углеводов и спиртов, образования SO_3 из SO_2 и кислорода, разложения окиси углерода, формальдегида, метилового спирта, гидрогенизации и дегидрогенизации многих углеводов.

Гидраты окиси хрома(III), $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 3, 2, 1$). Тригидрат окиси хрома(III) [гидроокись хрома(III)], $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$, получают в виде студнеобразного зеле-

ного осадка при обработке растворов солей хрома(III) раствором NaOH, KOH, NH₄OH в интервале pH 4,8—8,5, при гидролитическом осаждении солей хрома(III) карбонатами щелочных металлов, сульфидом аммония или тиосульфатом натрия.



Гидроокись хрома обладает амфотерными свойствами, плохо растворима в воде, легко переходит в коллоидное состояние и легко растворяется в щелочах и кислотах с образованием солей

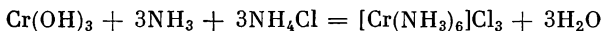
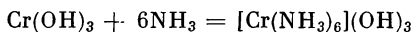


При растворении гидроокиси хрома в щелочах (pH ~ 11,8) образуются гидроксохромиты типа Me^I[Cr(OH)₄], Me^{II}[Cr(OH)₅], Me^{III}[Cr(OH)₆], Me^{IV}[Cr(OH)₇], Me^V[Cr(OH)₈] по реакции

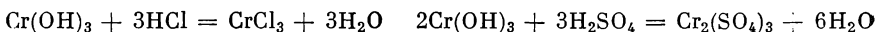


Гидроксохромиты менее устойчивы, чем гидроксоалюминаты, при кипячении их с водой выпадает гидроокись хрома.

Растворением гидроокиси хрома в жидком аммиаке получают гидроокись гексамминохрома, а в присутствии какой-нибудь соли аммония (например, NH₄Cl) — соответствующую соль гексамминхрома(III):



При растворении Cr(OH)₃ в кислотах образуются соли хрома(III), например:



В результате нагревания Cr(OH)₃ превращается в Cr₂O₃.

Гидроокись хрома в щелочном растворе под действием окислителей (перекиси водорода, хлорной или бромной воды) превращается в хромат. Cr(OH)₃ способен поглощать газы (водород, азот и др.), красители и двухвалентные катионы, например Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺.

Моногидрат окиси хрома, Cr₂O₃·H₂O или CrOOH, представляет собой зеленые кубические кристаллы с плотностью 4,12 г/см³. При нагревании до 430° превращаются в Cr₂O₃.

Дигидрат окиси хрома, Cr₂O₃·2H₂O, представляет собой зеленые кристаллы с плотностью 2,9 г/см³, устойчивые на воздухе. Они не реагируют с HCl, HNO₃ и щелочами.

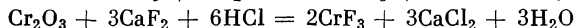
Хромиты и гидроксохромиты. При сплавлении окиси хрома(III) с окислами, основаниями и карбонатами щелочных металлов или окислами многих других металлов образуются хромиты. В зависимости от соотношения сплавляемых окислов состав хромитов может сильно варьироваться. В соответствии с общими формулами $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_4$ можно назвать в качестве примеров следующие хромиты: $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ — коричневый, $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ — синий, CuCr_2O_4 — черно-синий, FeCr_2O_4 — зеленый, MgCr_2O_4 — зеленый, CaCr_2O_4 — зеленый, ZnCr_2O_4 — зеленый, CdCr_2O_4 — зеленый, PbCr_2O_4 — зеленый, MnCr_2O_4 — зеленый, FeCr_2O_4 — черный или коричнево-черный, CoCr_2O_4 — зеленый, NiCr_2O_4 — серо-зеленый.

На основе природного хромита изготовляют огнеупорные кирпичи, которые используются для внутренней обкладки металлургических печей, требующих футеровки материалом, имеющим основные свойства. В качестве огнеупорных химически стойких материалов используют как природный хромит, так и хромит в смеси с MgO или Al_2O_3 .

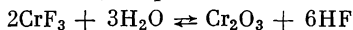
При обработке растворов солей хрома(III) избытком щелочей ($\text{pH} \sim 11,8$) получают гидроксохромиты щелочных металлов общих формул $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{OH})_5]$, $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Me}^{\text{I}}_4[\text{Cr}(\text{OH})_7]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{OH})_8]$, которые с растворами солей щелочно-земельных металлов образуют соответствующие нерастворимые гидроксохромиты.

В качестве примеров гидроксохромитов можно назвать $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{OH})_7] \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5[\text{Cr}(\text{OH})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$, $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$.

Трифторид хрома, CrF_3 , получают действием плавиковой кислоты на окись хрома(III), пропусканием фтористого водорода над нагретым до $500-1100^\circ$ трихлоридом хрома, а также сильным нагреванием в атмосфере газообразного HCl смеси CaF_2 и Cr_2O_3 :



Соединение CrF_3 образует парамагнитные зеленые ромбические кристаллы с плотностью $3,78 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1100° , т. кип. 1427° . растворимые в плавиковой кислоте и мало растворимые в воде. Они превращаются в Cr_2O_3 при сильном нагревании на воздухе и реагируют с парами воды при $400-600^\circ$ по уравнению



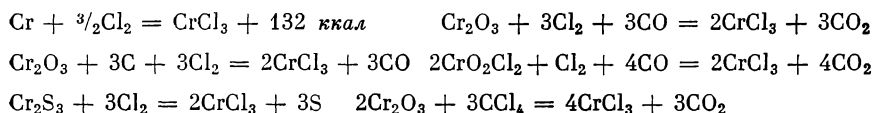
Водные растворы трифторида хрома (используемые в производстве шелка, при переработке шерсти и фторировании галогенопроизводных этана, пропана и т. д.) получают в результате восстановления глюкозой, спиртом, металлическим оловом или древесным углем раствора CrO_3 в плавиковой кислоте, нагретой до 80° .

Гидраты трифторида хрома — координационные соединения, например: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CrF}_6]$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CrF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CrF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый.

Известны фторо- и аквофторосоли хрома(III), например: $\text{Me}^I[\text{CrF}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^I[\text{CrF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Pb}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_3^I[\text{CrF}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$).

Оксифторид хрома, CrOF , представляет собой твердое зеленое вещество с плотностью $4,20 \text{ г/см}^3$, устойчивое при повышенной температуре и разлагающееся при охлаждении; получается действием фтористого водорода на окись Cr_2O_3 при 1100° .

Трихлорид хрома, CrCl_3 , получают прямым взаимодействием составляющих компонентов при 600° , действием хлора на нагретую до $700\text{--}800^\circ$ смесь Cr_2O_3 с углем (сажей) или на нагретый до красного каления сульфид хрома(III), действием смеси хлора и окиси углерода на окись хрома(III) при 700° или на пары хлорида хрома, а также действием CCl_4 на Cr_2O_3 при $700\text{--}800^\circ$:



Гексагональные кристаллы безводного трихлорида хрома CrCl_3 имеют окраску цветов персикового дерева; они парамагнитны, расплываются на воздухе, имеют плотность $2,87 \text{ г/см}^3$, сублимируются при 1047° , плавятся при 1152° , трудно растворимы в воде, спирте, эфире, ацетальдегиде, ацетоне, хлорокиси фосфора; восстанавливаются при высокой температуре до металлического хрома кальцием, цинком, магнием, водородом, железом, превращаются в хлорид хрома при нагревании в атмосфере влажного хлора, а при нагревании с H_2S — в Cr_2S_3 . Соединение CrCl_3 используется в качестве катализатора в многочисленных реакциях органической химии.

Безводный трихлорид хрома плохо растворим в воде, но в присутствии следовых количеств CrCl_2 растворяется очень быстро; CrCl_2 вводят специально или он образуется при добавлении SnCl_2 , FeSO_4 .

Гексагидрат трихлорида хрома известен в виде трех гидратных изомеров: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; они различаются между собой цветом, молекулярной электропроводностью, отношением к иону Ag^+ и другими свойствами.

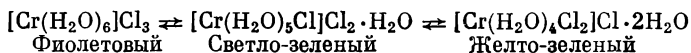
Хлорид гексаэвохрома(III) (фиолетовый хлорид Рекура), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, представляет собой серовато-синие моноклинные или ромбоэдрические кристаллы с плотностью $2,76 \text{ г/см}^3$, плохо

растворимые в спирте, эфире, ацетоне. При растворении в воде образуется фиолетовый раствор.

Хлорид хлорпентаксохрома(III) (хлорид Бьеррума), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, — гигроскопичный светло-зеленый крупнокристаллический порошок.

Хлорид дихлортетраксохрома(III) (зеленый хлорид Рекура), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляет собой гигроскопичный темно-зеленый порошок, растворимый в воде, сладкий на вкус.

В водном растворе между тремя изомерами устанавливается равновесие, которое зависит от концентрации и температуры раствора:



В разбавленном растворе на холоду устойчив фиолетовый изомер, а при нагревании в концентрированном растворе в равновесии находятся зеленые изомеры. По молекулярной электропроводности и по количеству хлора, который осаждается AgNO_3 на холоду в сильно азотнокислой среде, можно легко определить изомер.

При упаривании водного раствора трихлорида хрома выпадает расплывающийся зеленый аморфный порошок, растворимый в воде. При нагревании выше 250° в атмосфере хлора или HCl он превращается в безводную соль CrCl_3 .

Хлориды щелочных металлов с трихлоридом хрома образуют хлоросоли, например, соединения $\text{K}_3[\text{CrCl}_6]$ красновато-розового цвета. Известны кислоты $\text{H}[\text{CrCl}_4] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{CrCl}_5] \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3[\text{CrCl}_6] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ и оксихлориды CrOCl , $\text{CrOCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Cr_2OCl_4 , $\text{Cr}_2\text{OCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_4\text{O}_3\text{Cl}_6$, $\text{Cr}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_{24} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Трибромид хрома, CrBr_3 , получают действием паров брома в присутствии азота на металлический хром или на смесь Cr_2O_3 с углем при высокой температуре.

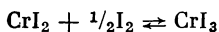
Зеленые гексагональные кристаллы трибромида хрома имеют плотность $4,25 \text{ г/см}^3$, сублимируются при 927° , плавятся при 1127° , восстанавливаются до CrBr_2 водородом при нагревании, превращаются в Cr_2O_3 при нагревании на воздухе, разлагаются щелочами и растворяются в воде только в присутствии солей хрома(II).

Растворы трибромида хрома окрашены в зеленый цвет; их можно получить растворением гидратированной окиси хрома(III) в HBr при кипячении.

Известны изомеры $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ фиолетового и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зеленого цветов.

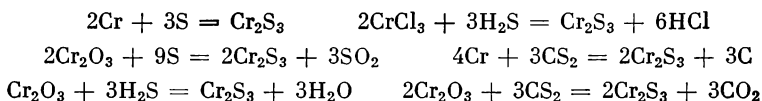
Триидид хрома, CrI_3 , получают действием паров иода на металлический хром, нагретый до красного каления, в атмосфере азота или обработкой диiodида хрома парами иода под давлением

1 ат при 500°:



Триодид хрома образует фиолетово-черные кристаллы, устойчивые на воздухе при обычной температуре; при 200° реагируют с кислородом с выделением иода, растворяются в воде в присутствии солей хрома(II). Водные растворы триодида хрома можно получить действием иодистоводородной кислоты на Cr_2O_3 , CrO_3 , Ag_2CrO_4 .

Сульфид хрома, Cr_2S_3 , получают действием паров серы на металлический хром, нагретый до температуры выше 700°, сплавлением Cr_2O_3 или CrCl_3 с серой или K_2S , действием H_2S на нагретый до 440° Cr_2O_3 , пропусканием H_2S через сильно нагретый CrCl_3 , действием CS_2 на металлический хром или соединения Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при высокой температуре:



Сульфид хрома выделяют в виде парамагнитных черных кристаллов (или черно-коричневого порошка) с плотностью 3,60 г/см³; Cr_2S_3 гидролизуются водой, превращается в Cr_2O_3 , SO_2 и основной сульфат хрома (при нагревании на воздухе). Сульфид хрома плохо реагирует с кислотами, но окисляется азотной кислотой, царской водкой или расплавленными нитратами щелочных металлов. В результате нагревания в токе водорода Cr_2S_3 восстанавливается до CrS . Сульфид хрома служит катализатором гидрогенизации ненасыщенных углеводородов и ароматических нитропроизводных.

С сульфидами щелочных металлов сульфид хрома образует тиохромиты, например NaCrS_2 — красного, KCrS_2 — зеленовато-серого, $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{S}_7$ — серовато-красного цветов. Известны также тиохромиты: CuCr_2S_4 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$, FeCr_2S_4 , SnCr_2S_4 , CoCr_2S_4 , ZnCr_2S_4 , PbCr_2S_4 , NiCr_2S_4 , CdCr_2S_4 , MnCr_2S_4 .

Безводный сульфат хрома, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, получают дегидратацией его кристаллогидратов на воздухе при 400° или в атмосфере CO_2 при 280°, а также нагреванием окиси Cr_2O_3 с метилсульфатом при 160—190°.

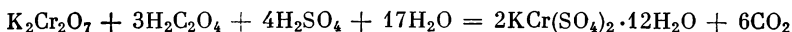
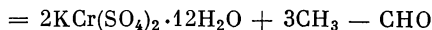
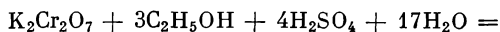
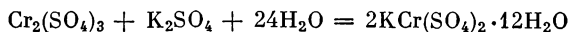
Соединение $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ образует парамагнитные фиолетово-красные микрокристаллы с плотностью 3,012 г/см³, плохо растворимые в воде и кислотах, разлагающиеся при высокой температуре.

Водные растворы сульфата хрома(III) окрашены в фиолетовый цвет на холоду и в зеленый — при нагревании, его получают растворением гидратированной окиси хрома(III) в разб. H_2SO_4 .

Известны кристаллогидраты $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 18, 17, 15, 14, 12, 9, 6, 3$). Их применяют при дублении кож и в качестве протравы при крашении в ситценабивном производстве.

Известны также гидросульфаты хрома(III), например: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 (16 \text{ или } 24) \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{SO}_4$, основные сульфаты хрома(III), например $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$, двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , квасцы общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ .

Хромокалиевые квасцы, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, выпадают при выпаривании водного раствора, полученного либо смешением двух растворов — сульфата калия и сульфата хрома(III) в стехиометрически необходимых количествах, либо восстановлением с помощью $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкисленного достаточно концентрированной H_2SO_4 :



Квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ представляют собой фиолетовые октаэдрические кристаллы с плотностью $1,83 \text{ г/см}^3$; при 78° переходят в зеленую модификацию (т. пл. 89°), обезвоживаются при 300° , растворимы в воде (нагревание не выше 350°), плохо растворимы в спирте.

При нагревании до $50\text{—}70^\circ$ фиолетовый водный раствор хромокалиевых квасцов становится зеленым.

Хромокалиевые квасцы применяются при дублении кож и в качестве програвы в текстильном производстве.

Н и т р а т ы х р о м а (III). Фиолетово-синие водные растворы нитрата хрома(III) получают растворением окиси Cr_2O_3 или гидроокиси $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с разб. HNO_3 , а также восстановлением раствора хромовой кислоты каким-нибудь органическим веществом в присутствии азотной кислоты.

Известны кристаллогидраты нитрата хрома(III): $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 12,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ представляет собой пурпурные моноклинные кристаллы в форме призм с т. пл. 37° ; они разлагаются при $125,5^\circ$, растворимы в воде, спирте, кислотах. Кристаллогидрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ — коричневые моноклинные кристаллы в форме призм; т. пл. 100° , растворяются в воде.

Известны основные нитраты хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, выделенные в виде зеленого аморфного порошка.

Ортофосфат хрома, CrPO_4 , получают прокаливанием его кристаллогидрата при 946° в течение часа.

Соединение CrPO_4 представляет собой черный порошок с плотностью $2,94 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $\sim 1800^\circ$; оно плохо растворимо в воде и слабо взаимодействует с горячей H_2SO_4 .

Известны кристаллогидраты $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 6, 4, 3$ и 2 . Кристаллогидрат $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой фиолетовые триклинные кристаллы с плотностью $2,12 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде и концентрированных минеральных кислотах.

Кристаллогидрат $\text{CrPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует зеленые кристаллы с плотностью $2,42 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде и растворимые в концентрированных минеральных кислотах.

Координационные соединения

Известно очень много соединений трехвалентного хрома с координационным числом шесть, которые классифицируются по числу координационных сфер на моно-, ди-, три-, тетра- или полиядерные комплексы и по природе лигандов на аммины, аквоаммины, ацидоаммины, аквосоли, ацидосоли, ацидоаквосоли, ацидоамминосоли, гидросоли, аквогидросоли и т. д.

Обилие координационных соединений трехвалентного хрома обусловлено склонностью иона Cr^{3+} к образованию комплексов с различными лигандами, способными входить во внутреннюю координационную сферу. Существует множество изомеров этих комплексов.

Моноядерные координационные соединения

Они могут иметь следующие общие формулы: $[\text{CrA}_6]\text{Y}_3$, $[\text{CrA}_5\text{X}]\text{Y}_2$, $[\text{CrA}_4\text{X}_2]\text{Y}$, $[\text{CrA}_3\text{X}_3]$, $\text{Me}^I[\text{CrA}_2\text{X}_4]$, $\text{Me}_2^I[\text{CrAX}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{CrX}_6]$, где A — электронейтральная молекула, X и Y — кислотные радикалы, Me^I — различные катионы. В табл. 41 указаны основные типы моноядерных комплексов хрома(III).

1. Комплексы типа $[\text{CrA}_6]\text{Y}_3$, где $\text{A} = \text{NH}_3$, H_2O , мочевины $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$, антипирин $\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$, этилендиамин $1/2\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, пропилендиамин $1/2\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, бензидин $1/2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$ и $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- , NO_3^- , CH_3COO^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$ включают гексаммины $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Y}_3$ — желтые или оранжевые (называемые также лутеосолями), где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, I^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/3\text{PO}_4^{3-}$; гексакарбамиды $[\text{Cr}(\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2)_6]\text{Y}_3$, например $[\text{Cr}(\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — зеленый; гексантипирины $[\text{Cr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6]\text{Y}_3$; гексаквосоли $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Y}_3$ — фиолетовые, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{ClSO}_4(3 \text{ или } 4)\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CH}_3\text{COO})_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; аквопентаммины

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_3$, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ — оранжевый; диаквотетраммины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Y}_3$ — красные; триаквотри-

1	$[\text{CrA}_6]\text{Y}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Y}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{A}_4]\text{Y}_3$
2	$[\text{CrA}_5\text{X}]\text{Y}_2$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}]\text{Y}_2$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{A}_3\text{X}]\text{Y}_2$
3	$[\text{CrA}_4\text{X}_2]\text{Y}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{X}_2]\text{Y}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{A}_2\text{X}_2]\text{Y}$
4	$[\text{CrA}_3\text{X}_3]$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{A}_2\text{X}_3]$	—
5	$\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrA}_2\text{X}_4]$	—	$\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_4]$
6	$\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CrAX}_5]$	$\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_5]$	
7	$\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{CrX}_6]$		

аммины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^- , например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$ — коричнево-красный; тетраквадиаммины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Y}_3$ — красно-фиолетовые, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; трис(этилендиаммины) $[\text{CrEn}_3]\text{Y}_3$ — желтые, например $[\text{CrEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CrEn}_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; диаквобис(этилендиаммины) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{En}_2]\text{Y}_3$ — оранжево-желтые, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{En}_2] \cdot \text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; трис(пропилендиаммины) $[\text{CrPn}_3]\text{Y}_3$, например $[\text{CrPn}_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — желтый; трибензидины $[\text{Cr}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_3]\text{Y}_3$ — светло-зеленые; тетраквадипиридины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Py}_2]\text{Y}_3$, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Py}_2](\text{NO}_3)_3$ — красный.

2. Комплексы типа $[\text{CrA}_5\text{X}]\text{Y}_2$, где $\text{A} = \text{NH}_3$, H_2O , CH_3 — NH_2 , C_2H_5 — NH_2 , C_4H_9 — NH_2 , изоамиламин C_5H_{11} — NH_2 , пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{NH}_2$ — CH_2 — CH_2 — NH_2 и $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , OH^- , $\frac{1}{2}\text{SeO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ и др.; $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , NCS^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. д. включают гидроксопентаммины $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Y}_3$ — розовые, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; галогенопентаммины $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$, где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- и $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{F}_2$ — красный, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{Cl}_2$ — желтый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — пурпурный, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$ — фиолетово-синий; нитропентаммины

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ — желтый; тиоцианатопентаммины $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NCS})]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;

Таблица 41

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{A}_3]\text{Y}_3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{A}_2]\text{Y}_3$	—	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Y}_3$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{A}_2\text{X}]\text{Y}_2$	—	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]\text{Y}_2$	
—	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2]\text{Y}$		
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{X}_3]$			

гидроксо- и галогеноаквотетраммины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Br}_2$ — красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{Br}]\text{Br}_2$ — карминово-красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{I}]\text{I}_2$ — красный; гидроксо- и галогенидодиаквотриаммины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3(\text{OH})]\text{I}_2$ — фиолетово-красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{Br}_2$ — фиолетовый; гидроксотриакводиаммины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_2(\text{OH})]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{NCS}^-$, $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, хлорпентаметиламины $[\text{Cr}(\text{CH}_3 - \text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Y}_2$, хлорпентаэтиламины $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Y}_2$, хлорпентапропиламины $[\text{Cr}(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Y}_2$, хлорпентабутиламины $[\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Y}_2$, хлорпентаизоамиламины $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{NH}_2)_5\text{Cl}]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- ; галогено- и сульфатопентаквосили типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]\text{Y}_2$, где X и Y могут быть Cl^- , Br^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; гидроксо- и бромоводиаэтилендиаммины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{En}_2(\text{OH})]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{En}_2\text{Br}]\text{Br}_2$.

3. Комплексы типа $[\text{CrA}_4\text{X}_2]\text{Y}$ (и их стереоизомеры), где $\text{A} = \text{NH}_3$, H_2O , $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, $\frac{1}{2}\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NCS^- , OH^- , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NCS^- , NO_3^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ включают дигалогено-, дитиоцианато- и оксалатотетраммины, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]\text{Cl}$,

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; дигалогеноаквотриаммины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3\text{Br}_2]\text{Br}$; дигидроксоаквотриаммины $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3(\text{OH})_2]\text{Cl}$; дигидроксо- и дигалогенодиаквотриаммины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]\text{Br}$ — зеленый; дигалогено-, дитиацианато- и оксалатодиэтилендиаммины типа $[\text{CrEn}_2\text{X}_2]\text{Y}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$; дигидроксодигалогено- и оксалатодиаквотриэтилендиаммины типа $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{EnX}_2]\text{Y}$, где $\text{X} = \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Y} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-, \text{NO}_3^-$; дихлортетрааммины $[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}$, $[\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_9 - \text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}$, $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{NH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Y}$; дифтортетрапиридины $[\text{CrPy}_4\text{F}_2]\text{Y}$, где $\text{Y} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-$; дигидроксо- и дигалогенодиаквотетрапиридины, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_2(\text{OH})_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_2\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — соединение зеленого цвета; дигидроксо- и дигалогенотетрааквосили, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]\text{SO}_4$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленый.

4. Комплексы типа $[\text{CrA}_3\text{X}_3]$, где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}, \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}, \frac{1}{2}\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ включают самые разнообразные неэлектролиты, например тригалогенотриамминхром(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_2\text{Cl}]$ — зеленый, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2\text{Br}]$ — зеленый; тритиоцианатотриамминхром(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]$ — розовый; галогеноксалатотриамминхром(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{ClC}_2\text{O}_4]$ — красный, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{BrC}_2\text{O}_4]$ — темно-красный; тригидроксо- и тритиоцианатоаквотриамминхром(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — пурпурный; тригалогенотрипиридинхром(III) $[\text{CrPy}_3\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — синий, $[\text{CrPy}_3\text{F}_3]$ — фиолетовый, $[\text{CrPy}_3\text{Cl}_3]$ — зеленый; тригидроксо- и тригалогеноаквотрипиридинхром(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_2(\text{OH})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_2\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_2\text{Cl}_3]$ — желтовато-зеленый; тригалогено- и тритиоцианатотриаквохром(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ — фиолетовый, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$ — красный, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$ — красный; хелатные соединения хрома с ацетилацетоном $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ — фиолетово-красный, с 8-оксихинолином, гликоколем, аланином и пикратом $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — желтовато-зеленый.

5. Комплексы типа $\text{Me}^I[\text{CrA}_2\text{X}_4]$ (и их стереоизомеры), где $\text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2, \text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, \text{OH}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$ включают тетрациано- или тритиоцианатодиамминхроматы(III), например, $\text{Na}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$, $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NSC})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ соль Рейнеке; диоксалатодиамминхроматы(III) $\text{Me}^I[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; диоксалатодиаквохроматы(III)

$\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; диоксалатоаквопиридинхроматы(III)
 $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; хлор- или гидросотритиоцианато-диаминхроматы(III) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NCS})_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})(\text{NCS})_3]$; тетратиоцианато- или диоксалатоэтилендиаминхроматы(III) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrEn}(\text{NCS})_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrEn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; тетрахлор- или тетратиоцианатодипиридинхроматы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrPy}_2\text{Cl}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrPy}_2(\text{NCS})_4]$; диоксалатодипиридин (дианилин-, дицинхонин-)хроматы(III) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrPy}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$; дихлороксалатодиаквохроматы(III) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$.

6. Комплексы типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CrAX}_5]$, где $\text{A} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{OH}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Zn}$, включают пентагалогено-(пентатиоцианато-)хроматы(III) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NCS})_5]$; диоксалатогидроксоаквохроматы(III) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})]$; диоксалатоацетатаквохроматы(III) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{CH}_3 - \text{COO})]$; диоксалатохлораквохроматы(III) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

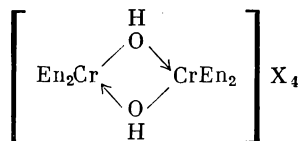
7. Комплексы типа $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{CrX}_6]$, где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \frac{1}{2}\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4^{2-}, \frac{1}{3}\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ и $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$ включают гексагалогено-(или гексапсевдогалогено-)соли, например, $\text{K}_3[\text{CrF}_6]$ — зеленый, $\text{K}_3[\text{CrCl}_6]$ — фиолетовый, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ — желтый, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — красный; триоксалато- (триселенато-, трихромато-, тритартрато-, трималонато-, трипирокатехинато-)соли, например, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ — зеленый, $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{SeO}_4)_3] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — зеленый, $\text{Cr}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — коричневый, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_3] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — фиолетовый, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]$ — сине-зеленый, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O})_3]$ — зеленый; диоксалатодихлор-(диацетато-, дигидроксо-)соли типа $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{CrCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

Ди-, три- и тетраядерные координационные соединения

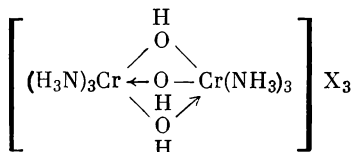
Известны многочисленные ди-, три- и тетраядерные координационные комплексы хрома(III), которые могут иметь в качестве лигандов нейтральные молекулы $\text{NH}_3, \text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ или кислотные радикалы $\text{SO}_4^{2-}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}, \text{SeO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$, а в качестве мостиковых групп — OH — гидроксо-, O — оксо-, $\text{O} - \text{O}$ — пероксо-, CH_3COO^- .

В качестве примеров диядерных координационных соединений хрома(III) можно назвать соли гидроксо-бис(пентаммин)хрома(III) (называемые родохромовыми солями) $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr} - \text{OH} \rightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_5$, соли μ -оксо-бис(пентаммин)хрома(III) (называемые

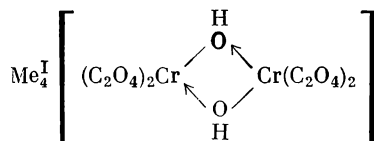
мые эритрохромовыми солями) $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Cr} - \text{O} - \text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_4 \cdot \text{HX}$, соли ди- μ -гидроксо-бис{диэтилендиамминхрома(III)} соли



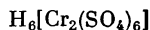
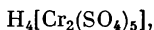
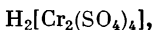
три- μ -гидроксо-бис{триамминхрома(III)}



ди- μ -гидроксо-бис{диоксалатохроматы(III)}



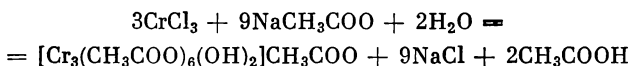
сульфатохромовые кислоты



селенатосульфатохромовые кислоты $\text{H}_2[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{SeO}_4)_3]$, $\text{H}_4[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2(\text{SeO}_4)_3]$, $\text{H}_6[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{SeO}_4)_3]$. В приведенных выше общих формулах одновалентные кислотные радикалы обозначены через X.

В качестве примеров триядерных комплексов хрома(III) можно привести следующие формиатные, ацетатные, пропионатные, хлор-ацетатные, бензоатные соединения: $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{COO}$, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_6(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_3]$, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_3(\text{OH})_3]\text{X}_3$, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_6(\text{OH})_2 \cdot \text{Py}_3]\text{X}$, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3 - \text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_3]\text{X}_3$, $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{X}$, $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COO})_5(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$, $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{X}$, $[\text{Cr}_3(\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{COO})_6(\text{OH})_2]\text{X}$.

При обработке растворов солей хрома(III) раствором ацетата натрия или аммония образуется очень устойчивый как на холоду, так и при нагревании растворимый комплекс:



При растворении гидроокиси $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в уксусной кислоте образуются упомянутые выше комплексные ацетаты хрома(III).

В качестве примеров тетраядерных комплексов хрома(III) можно назвать соли гекса- μ -гидроксогексаэтилендиаминтетрахрома(III) $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{En}_6]\text{X}_6$ и пента- μ -гидроксогексамалонатотетрахроматы(III) $\text{Me}_5[\text{Cr}_4(\text{OH})_5(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_6]$.

Помимо перечисленных известны и другие соединения хрома(III), как-то: хлорат $\text{Cr}(\text{ClO}_3)_3$, перхлорат $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, дихлорбромид CrCl_2Br , бромат $\text{Cr}(\text{BrO}_3)_3$, дихлориодид CrCl_2I , дибромидиодид CrBr_2I , хромиты VCr_2O_4 , UCr_2O_5 , бисульфит $\text{Cr}(\text{HSO}_3)_3$, дитионат $\text{Cr}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, селенид Cr_2Se_3 , селенат $\text{Cr}_2(\text{SeO}_4)_3$, селенохромовые квасцы $\text{MeI}(\text{Cr}(\text{SeO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, теллурит $\text{Cr}_2(\text{TeO}_3)_2$, теллуат $\text{Cr}_2(\text{TeO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, азид $\text{Cr}(\text{N}_3)_3$, амид $[\text{Cr}(\text{NH}_2)_3]_n$, дихлоронитрат $\text{Cr}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидроксохлоронитрат $\text{Cr}(\text{OH})(\text{NO}_3)\text{Cl}$, сульфатонитраты $\text{Cr}(\text{NO}_3)\text{SO}_4$, $\text{Cr}_2(\text{NO}_3)_4\text{SO}_4$, гипофосфит $\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфит CrPO_3 , двойные фосфиты $\text{NaCr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, гидроортофосфат $\text{CrH}_3(\text{PO}_4)_2$, двойные фосфаты $2\text{CrPO}_4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CrPO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, дифосфат $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, двойные дифосфаты $\text{MeI}(\text{CrP}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, NH_4^+ и $n = 5-8$, метафосфат CrP_3O_9 , тиофосфит $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{S}_6$, тиопирофосфат $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{S}_7$, арсенид CrAs , арсенид CrAsO_3 , арсенаты $\text{Cr}_2\text{Na}_3(\text{AsO}_4)_3$, CrAsO_4 , $\text{Cr}_4(\text{As}_2\text{O}_7)_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CrAs_3O_9 , антимонид CrSb , антимонаты CrSbO_4 , $\text{CrSb}_3\text{O}_9 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ортованадат CrVO_4 , ортотанталат CrTaO_4 , гидроксокарбонат $[\text{Cr}_2(\text{OH})_5]_2\text{CO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, тиокарбонат $\text{Cr}_2(\text{CS}_3)_3$, цианид $\text{Cr}(\text{CN})_3$, тиоцианат $\text{Cr}(\text{NCS})_3$, тетрафторборат $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BF}_4]_3$, безводный формиат $\text{Cr}(\text{HCOO})_3$, гидратированный формиат $\text{Cr}(\text{HCOO})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ацетат $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CH}_3\text{COO})_3$, бензоат $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, оксалат $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 0,14$ или 13), лактат $\text{Cr}(\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COO})_3$, тартраты $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_3$, этилат $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Соединения четырехвалентного хрома

Известно относительно немного соединений четырехвалентного хрома. Они могут быть окрашены в желтый, коричневый, красный, черный, зеленый и другие цвета, сравнительно неустойчивы, проявляют главным образом окислительные свойства.

На основе исследования магнитной восприимчивости было установлено, что хром в соединениях CrO_2 , $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$, Ba_2CrO_4 , Sr_2CrO_4 , $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ электроположителен и четырехвалентен.

Двуокись хрома, CrO_2 , получают нагреванием гидратированной окиси хрома(III) в кислороде при $350-400^\circ$, прокаливанием нитрата хрома(III) при 400° на воздухе и пиролизом хлористого хрома CrO_2Cl_2 на стеклянных шариках при 360° .

Полученный сухим способом CrO_2 представляет собой ферромагнитные (точка Кюри 116°) черные микрокристаллы со структурой рутила, плохо растворимые в воде; они разлагаются при 427° , превращаются в Cr_2O_3 и CrO_3 под действием воды при 100° , растворяются в HCl с выделением хлора, образуют хроматы щелочных металлов при сплавлении со щелочами или карбонатами щелочных металлов, разлагаются при сильном нагревании на Cr_2O_3 и кислород.

Известны следующие гидраты двуокиси хрома: $2\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{CrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CrO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Полугидрат $2\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

образуется при прокаливании бихромата аммония (190°) на воздухе. Кристаллогидрат $2\text{CrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают действием хлора или иода на спиртовый раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Дигидрат $\text{CrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно приготовить взаимодействием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с KI в отсутствие кислот.

Гидратированная двуокись хрома с различным содержанием воды получается в виде коричневого осадка обработкой водным раствором хромового ангидрида CrO_3 гидроокиси $\text{Cr}(\text{OH})_3$, восстановлением CrO_3 в растворе KI , а также восстановлением хромата или бихромата с помощью Ag_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, смеси HNO_3 с $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и других реагентов.

Тетрафторид хрома, CrF_4 , получают пропусканием фтора над металлическим хромом, над CrCl_3 или CrF_3 , помещенными в нагретую до $350\text{--}500^\circ$ трубку, изготовленную из окиси алюминия.

Расплывающееся на воздухе аморфное вещество CrF_4 имеет коричневый цвет, плотность $2,9 \text{ г/см}^3$, сублимируется при 200° , имеет т. пл. 277° и т. кип. 295° . Тетрафторид хрома восстанавливается водородом при нагревании выше 230° , гидролизруется водой, образуя соединения хрома(III) и (VI), действует на кремнезем и взаимодействует при 100° с парафиновым маслом.

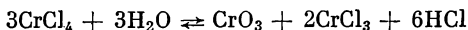
При нагревании CrF_4 со смесью 2KCl и CrCl_3 получается парамагнитное соединение $\text{K}_2[\text{CrF}_6]$.

Тетрахлорид хрома, CrCl_4 , образуется в виде желтого газообразного вещества при действии хлора на трихлорид хрома, нагретый до 700° в кварцевой трубке.

При быстром охлаждении твердой углекислотой газообразный тетрахлорид хрома превращается в твердое коричневое вещество, которое начинает диссоциировать при -80° ; в вакууме при обычной температуре диссоциация на CrCl_3 и Cl_2 происходит быстрее:



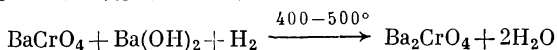
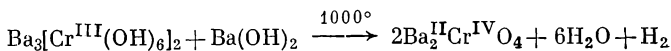
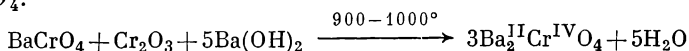
Во влажной атмосфере CrCl_4 гидролизуется



Тетрахлорид хрома взаимодействует с водой с выделением кислорода и окисляет растворы иодида калия с высвобождением иода.

Псевдохроматы хрома(IV) имеют общую формулу $\text{Me}_4\text{Cr}^{4+}\text{O}_4$ или $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_4$.

При нагревании в атмосфере водорода смеси BaCrO_4 с Cr_2O_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$, смеси $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с $\text{Ba}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2$ или смеси BaCrO_4 с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ получают блестящий зеленый *псевдохромат бария*, Ba_2CrO_4 :



Аналогичным образом при 800° был приготовлен $\text{Sr}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{IV}}\text{O}_4$.

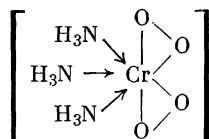
В подкисленной воде псевдохроматы диспропорционируют на соединения трех- и шестивалентного хрома:



Производное тетраокиси хрома с аммиаком $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ образуется при действии (в течение нескольких часов) 30%-ного раствора H_2O_2 на 20%-ный раствор аммиака, насыщенный при 0° $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и газообразным NH_3 . Соединение $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ представляет собой сильно парамагнитные, двулучепреломляющие красновато-коричневые кристаллы в виде ромбических призм с плотностью 1,96 г/см³.

При действии сильных кислот и щелочей на $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ выделяется четверть общего содержания кислорода.

Аммиачное производное тетраокиси хрома имеет следующее строение:



При замещении аммиака этилендиамином, гексаметилентетраамином или цианидом калия получают соединения $\text{CrO}_4 \cdot \text{En} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCN}$.

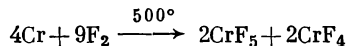
Соединения пятивалентного хрома

Известно небольшое число соединений хрома(V), причем все они сравнительно неустойчивы, ведут себя как окислители и окрашены в различные цвета: желтый, красный, пурпурный, коричневый, зеленый.

Пятивалентность хрома была установлена как иодометрическим методом, так и на основе исследования дифрактограмм его соединений и магнитной восприимчивости.

В металлоорганических соединениях хром, как правило, пятивалентен, например в производных с 3, 4 или 5 фенильными группами.

Пентафторид хрома, CrF_5 , выделяют как побочный продукт в небольших количествах при получении тетрафторида хрома. Он представляет собой красное твердое вещество, которое сублимируется при 100° и гидролитически разлагается водой на соединения трех- и шестивалентного хрома:



Окситетрафторохромат калия $\text{K}[\text{CrOF}_4]$ и *окситетрафторохромат серебра* $\text{Ag}[\text{CrOF}_4]$.

Соединение $K[CrOF_4]$ получают в виде пурпурного порошка при обработке эквимольной смеси CrO_3 и KCl с помощью BrF_3 или при нагревании соединения $K[CrOF_4] \cdot \frac{1}{2}BrF_3$, полученного взаимодействием BrF_3 с $K_2Cr_2O_7$.

Соединение $Ag[CrOF_4]$ получают по реакции между BrF_3 и $Ag_2Cr_2O_7$. Это пурпурный порошок, окисляющийся во влажном воздухе.

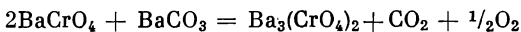
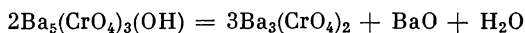
О к с и п е н т а х л о р о - и о к с и т е т р а х л о р о х р о м а т ы, $K_2[CrOCl_5]$, $Rb_2[CrOCl_5]$, $Cs_2[CrOCl_5]$, $(C_5H_5NH)[CrOCl_4] \cdot H_2O$, $(C_9H_7NH)[CrOCl_4] \cdot H_2O$, — твердые вещества красного цвета.

Соединение $K_2[CrOCl_5]$ получают в виде рубиново-красного осадка при обработке на холоду соляной кислотой смеси растворов KCl и концентрированного раствора CrO_3 , насыщенного газообразным HCl .

Соединения типа $Me_2^I[CrOCl_5]$ аналогичны соответствующим соединениям молибдена $Me_2^I[MoOCl_5]$, ванадия $Me_2^I[VOC_5]$, ниобия $Me_2^I[NbOCl_5]$ и тантала $Me_2^I[TaOCl_5]$.

П с е в д о х р о м а т ы х р о м а (V) типа $Me_3^I CrO_4$ или $Me_3^{II}(CrO_4)_2$ (где $Me^I = Li^+$, Na^+ и $Me^{II} = Ba^{2+}$, Sr^{2+}).

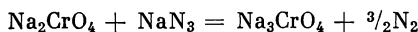
Хромат $Ba_3(CrO_4)_2$ получают в виде темно-зеленого мелкокристаллического порошка нагреванием до $800-1000^\circ$ в течение 4 час в атмосфере азота соединения $Ba_5(CrO_4)_3(OH)$ или смеси $BaCrO_4$ с $BaCO_3$ либо $Ba(OH)_2$:



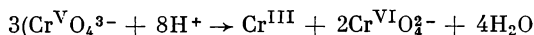
Соединение $Ba_5(CrO_4)_3(OH)$ получают нагреванием при 600° в токе влажного азота смеси $BaCrO_4$ с $Ba(OH)_2$.

Хромат $Sr_3(CrO_4)_2$ представляет собой темно-зеленый порошок и получается по методикам получения $Ba_3(CrO_4)_2$ (см. выше) при использовании $Sr_5(CrO_4)_3(OH)$ или смеси $SrCrO_4$ с $SrCO_3$ либо $Sr(OH)_2$.

Хромат Na_3CrO_4 получают осторожным нагреванием ($350-500^\circ$) в токе азота смеси Na_2CrO_4 с NaN_3 :

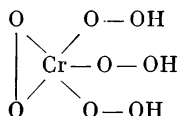


В подкисленной воде эти хроматы диспропорционируют на соединения трех- и шестивалентного хрома:

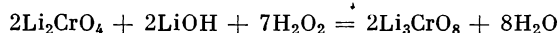


П е р о к с о х р о м а т ы (красные, коричневые или желтые) типа $Me_3^I CrO_8 \cdot nH_2O$, $M^{II}CrO_8 \cdot nH_2O$, $M_3^{II}(CrO_8)_2 \cdot nH_2O$ более устойчивы, чем синие хроматы хрома(VI). Они парамагнитны, изоморфны пероксониобатам или пероксотанталатам и являются

производными не выделенной в свободном состоянии кислоты



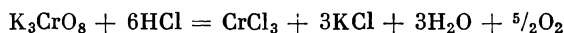
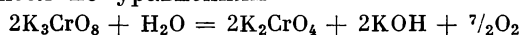
Пероксохромат лития, Li_3CrO_8 , выделяют в виде желтого осадка при добавлении спирта к раствору, полученному действием 30%-ного раствора H_2O_2 на смесь хромата и гидроокиси лития:



Пероксохромат натрия, $\text{Na}_3\text{CrO}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, получают путем обработки 30%-ным раствором H_2O_2 смеси CrO_3 и NaOH .

Соединение $\text{Na}_3\text{CrO}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ представляет собой двупреломляющие красновато-желтые кристаллы, образующие смешанные соли с $\text{Na}_3\text{TaO}_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, превращающиеся на воздухе в желтый порошок Na_3CrO_8 , который разлагается при 110° на Na_2CrO_4 и кислород.

Пероксохромат калия, K_3CrO_8 , получают действием 30%-ного раствора H_2O_2 на смесь CrO_3 и KOH при 0° или на растворы хроматов, содержащие большой избыток KOH . Соединение K_3CrO_8 образует двупреломляющие коричневые призматические кристаллы, устойчивые в сухом воздухе при обычной температуре, разлагающиеся со взрывом при 178° , а в водном или кислом растворах разлагающиеся по уравнениям



Пероксохромат аммония, $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$, получают действием перекиси водорода на смесь CrO_3 и аммиака при 0° или при обработке аммиаком синего эфирного раствора дипероксохромовой кислоты H_2CrO_8 .

Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ представляет собой двупреломляющие красные кристаллы, растворимые в воде, разлагающиеся со взрывом при 50° и образующие под действием аммиака коричневые кристаллы $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Известны также пероксохроматы $\text{NaMgCrO}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ красного, $\text{KMgCrO}_8 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$ красного и $\text{Ca}_3(\text{CrO}_8)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ желтовато-белого цвета.

Соединения шестивалентного хрома

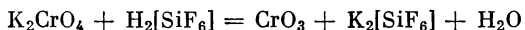
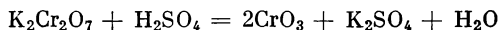
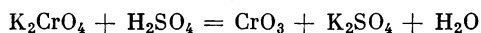
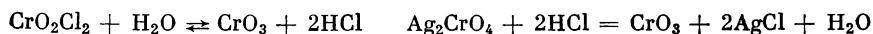
Известны многочисленные соединения электроположительного шестивалентного хрома, например: трехокись CrO_3 , перокись CrO_5 , хроматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{CrO}_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{CrO}_4$, бихроматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_7$, трихроматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, тетрахроматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, пероксохроматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_{12}$, гелогенохроматы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrO}_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), а также фтористый, хлористый и бромистый хромил CrO_2X_2 .

В высшей степени окисления хром проявляет в основном неметаллические свойства и благодаря этому входит главным образом в состав анионов CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$, $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^{2-}$, $[\text{CrO}_6]^{2-}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_{12}]^{2-}$, $[\text{CrO}_3\text{X}]^-$. Известно только несколько соединений, в состав которых хром входит в виде катиона хромил CrO_2^+ .

Соединения шестивалентного хрома получают окислением металлического хрома или соединений двух- и трехвалентного хрома. Они окрашены в желтый, оранжевый, красный или коричневый цвета и обладают окислительными свойствами.

Наиболее устойчивые соединения хрома(VI) — хроматы и бихроматы, а самые неустойчивые — пероксохроматы и галогениды хромилла.

Трехокись хрома (хромовый ангидрид), CrO_3 , получают действием воды на хлористый хромил CrO_2Cl_2 , обработкой сильно концентрированных растворов хромата или бихромата калия или натрия избытком конц. H_2SO_4 , действием HCl на хромат серебра, обработкой хроматов PbCrO_4 , BaCrO_4 , SrCrO_4 серной кислотой, действием $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ на K_2CrO_4 , обработкой BaCrO_4 избытком HNO_3 :

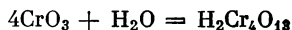
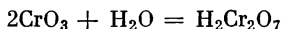
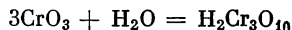
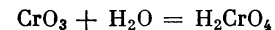


Для очистки CrO_3 перекристаллизовывают из водного раствора и сушат при 70° на пористой пластинке.

Хромовый ангидрид представляет собой слабо парамагнитные расплывающиеся на воздухе красные (с фиолетовым оттенком) бипирамидальные орторомбические призмы с плотностью $2,80 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 197° (с легким разложением); при нагревании выше температуры плавления превращается в красные пары, хорошо растворим в воде, разлагается при 550° с выделением водорода, обладает окислительными свойствами.

При растворении CrO_3 в воде образуются сильно кислые токсичные растворы желтого, оранжевого или красного цвета, обладающие окислительными свойствами. Очень разбавленные водные растворы CrO_3 желтого цвета; они содержат двухосновную хромовую кислоту H_2CrO_4 , устойчивую в нейтральной среде и являющуюся окислителем по отношению к SO_2 , H_2S , SnCl_2 , FeSO_4 , HI и др. Чем концентрированнее водный раствор CrO_3 , тем более конденсированные кислоты ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$,

$\text{H}_2\text{Cr}_5\text{O}_{16}$) он содержит:



Трехокись хрома окисляет иод, серу, селен, фосфор, мышьяк, углерод, окись углерода, спирты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH и др.), кислоты (бромистоводородную, иодистоводородную, фосфорноватистую, фосфорноватую, муравьиную, щавелевую, малоновую, янтарную, глутаровую, лимонную и др.) и водные растворы сульфата железа(II) и хлорида олова(II).

Из хромового ангидрида можно получить соли, содержащие анионы типа $(\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$. При $n = 1$ получают хроматы, $n = 2$ — бихроматы, $n = 3$ — трихроматы, $n = 4$ — тетрахроматы. При действии KOH или NaOH на CrO_3 получают K_2CrO_4 или Na_2CrO_4 , а при обработке CrO_3 аммиаком образуется $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

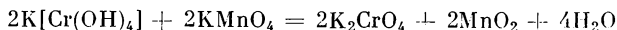
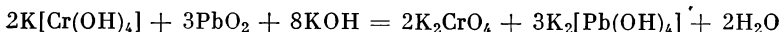
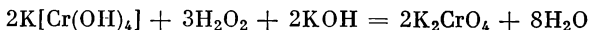
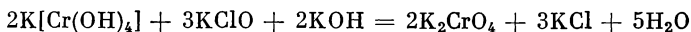
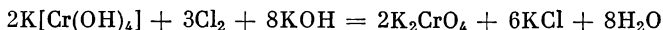
Единственный известный гидрат трехокиси хрома $2\text{CrO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ устойчив в интервале температур от -113 до -102° .

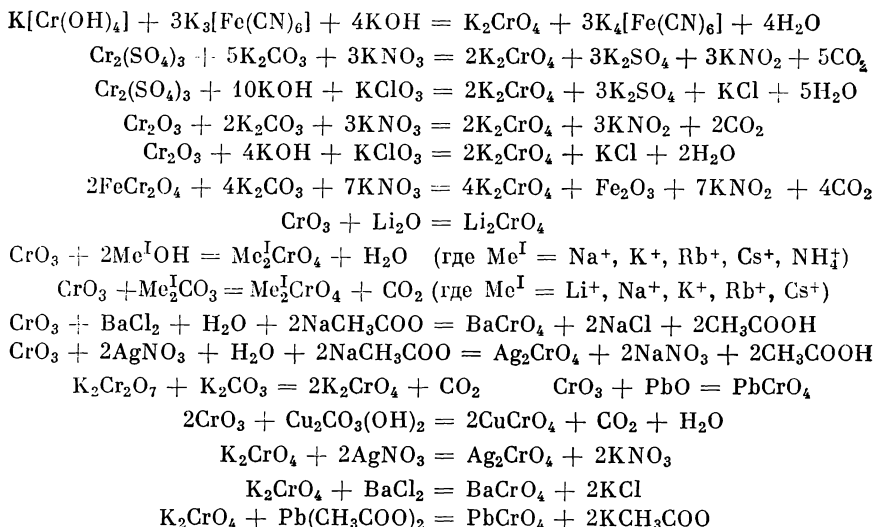
Хлористый водород и его концентрированные растворы образуют с CrO_3 хлористый хромил CrO_2Cl_2 .

Известны аддукты CrO_3 с пиридином, пиколином и хинолином, например $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)$, $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ и т. д.

Трехокись хрома катализирует автоокисление углеводов и ненасыщенных алифатических эфиров, восстанавливает чувствительность фотопластинок, десенсибилизированных метиленовой синью, обладает прижигающим действием, что позволяет использовать ее в медицине.

Хроматы (или монохроматы) типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{CrO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+) или $\text{Me}^{\text{II}}\text{CrO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) получают в щелочных растворах окислением соединений хрома(III) с помощью Cl_2 , Br_2 , I_2 , NaOCl , KOCr , H_2O_2 , PbO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, сплавлением соединений хрома(III) с окислительно-щелочными смесями, обработкой водных растворов хромового ангидрида окислами, основаниями или солями некоторых элементов, сплавлением бихроматов с карбонатами щелочных металлов, нагреванием трехокиси хрома с окислами или карбонатами некоторых элементов и обработкой растворов хроматов щелочных металлов растворами солей серебра, бария и свинца, когда необходимо получить плохо растворимые хроматы.





Хроматы представляют собой токсичные очень слабо парамагнитные желтые кристаллические вещества (изоморфные сульфатам, селенатам, молибдатам и вольфраматам), обладающие окислительными свойствами, устойчивые в нейтральной и щелочной средах.

При подкислении водных растворов хроматов образуются бихроматы, а в случае концентрированных растворов — три-, тетра- или полихроматы.

Между хромат- (CrO_4^{2-}) и бихромат- $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ анионами существует равновесие, которое может быть сдвинуто в ту или иную сторону с помощью кислот, оснований или растворов некоторых солей, например, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 и др.

При обработке водных растворов некоторых хроматов или бихроматов раствором хлорида бария, нитрата висмута или нитрата серебра образуется BaCrO_4 (но не бихромат, который более растворим), $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (но не хромат, который для этого катиона более растворим), Ag_2CrO_4 и $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (поскольку хромат и бихромат серебра обладают близкими растворимостями в воде).

Хроматы щелочных металлов, аммония и магния растворимы в воде в отличие от хроматов щелочноземельных и некоторых тяжелых металлов, плохо растворимых в воде.

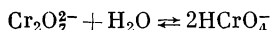
При сильном нагревании хроматы тяжелых металлов разлагаются с образованием Cr_2O_3 .

Хроматы могут быть восстановлены галогеноводородными кислотами — HCl , HBr , HI (с выделением хлора, брома или йода), H_2S (с выделением серы), SO_2 (с образованием сульфата), солями железа(II), спиртом и другими восстановителями.

В уксуснокислом растворе хроматы окисляют бензидин $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ до бензидиновой сини, а в слабо-сернокислом растворе — дифенилкарбазид $\text{O}=\text{C} \begin{cases} \text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ до соединения, окрашенного в интенсивный фиолетовый цвет.

Известны многочисленные двойные хроматы.

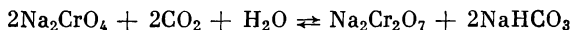
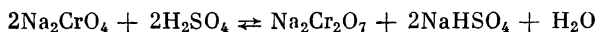
В очень разбавленных водных растворах бихроматов образуются гидрохроматы, содержащие анион HCrO_4^- :



Хромат лития, Li_2CrO_4 , представляет собой желтые кристаллы с плотностью $2,426 \text{ г/см}^3$. При нагревании с Li_2O или Li_2CO_3 до $700-800^\circ$ в атмосфере азота они образуют хромат(V) Li_3CrO_4 .

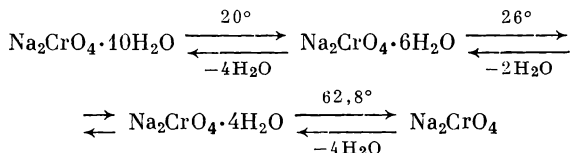
Известен дигидрат хромата лития $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде желтых ромбических кристаллов и двойные хроматы, например, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — желтые кристаллы и $\text{NH}_4\text{LiCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — желто-коричневые кристаллы.

Хромат натрия, Na_2CrO_4 , представляет собой желтые ромбические бипирамидальные кристаллы с плотностью $2,723 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 792° ; они растворимы в воде, метаноле, плохо растворимы в этаноле, превращаются в би-, три-, или полихроматы под действием кислот и в хромат(V) Na_3CrO_4 при нагревании с Na_3N до $330-500^\circ$ в атмосфере азота.



Известны кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — желтые моноклинные кристаллы, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — темно-желтые триклинные кристаллы, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — желтые моноклинные кристаллы, а также гидроксохроматы $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{NaOH}$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NaOH}$.

При нагревании кристаллогидраты хромата(V) превращаются в безводную соль:



Хорошо известен *хромат калия*, K_2CrO_4 , который образует очень слабо парамагнитные желтые ромбические бипирамидальные кристаллы с плотностью $2,732 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде, в жидком SO_2 , в POCl_3 и плохо растворимые в спирте. Хромат калия обладает окислительными свойствами, превращается в би-, три- или полихромат под действием кислот и при 666° переходит в красную модификацию с т. пл. 971° .

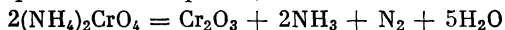
Получены многочисленные двойные хроматы, например: KLiCrO_4 , $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{KPr}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KGd}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KY}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4(\text{UO}_2)_3(\text{CrO}_4)_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6(\text{UO}_2)_4(\text{CrO}_4)_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2$ (2 или 6) H_2O , $\text{K}_2\text{Mn}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Хромат рубидия, Rb_2CrO_4 дает растворимые в воде желтые орторомбические кристаллы с плотностью 3,525 г/см³.

Хромат цезия, Cs_2CrO_4 , представляет собой растворимые в воде желтые орторомбические кристаллы с плотностью 4,35 г/см³.

Для рубидия и цезия известны двойные хроматы, например $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др.

Хромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, — желтые моноклинные кристаллы с плотностью 1,866 г/см³, растворимые в воде и разлагающиеся при нагревании по реакции

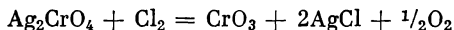


Известны двойные хроматы, например: $\text{LiNH}_4\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNH}_4\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KNH_4CrO_4 , $\text{K}_6(\text{NH}_4)_4(\text{CrO}_4)_5$, $(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CrO}_4)_2$ (2 или 6) H_2O , $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Хромат меди, CuCrO_4 , образует красные кристаллы в виде ромбоэдрических призм, растворимые в кислотах, плохо растворимые в воде и разлагающиеся при нагревании.

Известны кристаллогидраты $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, двойные хроматы, например $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{CrO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CrO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также аммиакаты $\text{CuCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CuCrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хромат серебра, Ag_2CrO_4 , образуется в двух модификациях: красной моноклинной с плотностью 5,625 г/см³ и зеленой с плотностью 5,536 г/см³. Обе модификации растворяются в HNO_3 и аммиаке и взаимодействуют с хлором при температуре выше 200°.



Известны двойные хроматы красного цвета $\text{Na}_2\text{Ag}_4(\text{CrO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Ag}_6(\text{CrO}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ag}_6(\text{CrO}_4)_4$, $(\text{UO}_2)_2\text{Ag}_2(\text{CrO}_4)_3$ и аммиакат $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Хромат свинца, PbCrO_4 , описан в числе соединений свинца(II).

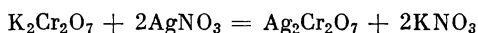
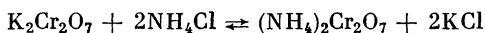
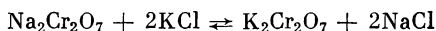
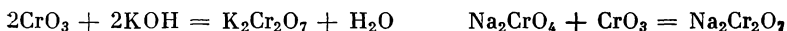
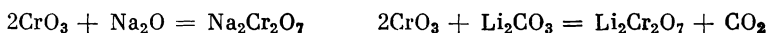
Хромат бария, BaCrO_4 , представляет собой желтые кристаллы, плохо растворимые в воде и растворимые в минеральных кислотах.

Помимо вышеприведенных, известны и другие хроматы, а именно: BeCrO_4 , MgCrO_4 , CaCrO_4 , $\text{CaCrO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = \frac{1}{2}$, 1 или 2), SrCrO_4 , BaCrO_4 , ZnCrO_4 , CdCrO_4 , HgCrO_4 , Tl_2CrO_4 , $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$, $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot (1 \text{ или } 8)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}_2(\text{CrO}_4)_3$ (2 или 8) H_2O , $\text{Pr}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot (8 \text{ или } 9)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2(\text{CrO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3$, $\text{Sm}_2(\text{CrO}_4)_3$ (8 или 9) H_2O , $\text{Gd}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Dy}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 3 \text{ или } 8$), UO_2CrO_4 , CoCrO_4 , NiCrO_4 , $(\text{UO}_2)_2\text{Pb}(\text{CrO}_4)_3$, $(\text{UO}_2)_2\text{Hg}_2(\text{CrO}_4)_3$.

Изополисоединения

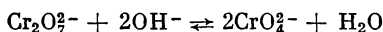
Бихроматы типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Ti}^+$) и $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) можно получить подкислением растворов хроматов разб. H_2SO_4 , обработкой водных растворов CrO_3 окислами, гидроокисями или карбонатами (например, Na_2O , Rb_2O , NaOH , KOH , NH_4OH , Li_2CO_3) при $\text{pH} = 3,5$, смешением растворов хроматов с CrO_3 (если необходимо получить растворимые бихроматы) или обработкой водных растворов бихроматов растворами солей многих элементов (если необходимо получить бихроматы, плохо растворимые в воде).

Примеры реакций получения бихроматов:

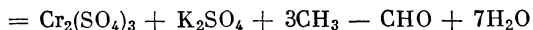
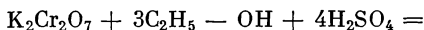
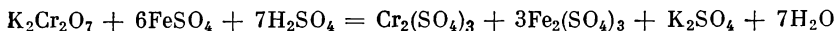
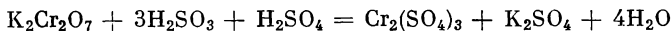
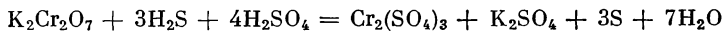
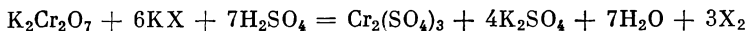
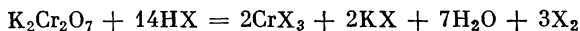
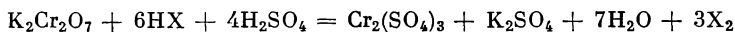


Бихроматы устойчивы в кислой и неустойчивы в щелочной средах, окрашены в оранжевый или красный цвет, как правило, более растворимы в воде, чем соответствующие хроматы, являются окислителями.

Превращение аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в CrO_4^{2-} в щелочной среде обратимо:

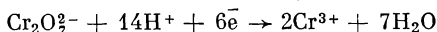


Водные растворы бихроматов токсичны, окрашены в оранжевый цвет, обладают кислой реакцией и являются окислителями по отношению к HCl , HBr , HI , H_2S , H_2SO_3 , FeSO_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при $\text{pH} = 1$ или 2.



В этих реакциях $\text{HX} = \text{HCl}$, HBr , HI ; $\text{KX} = \text{KBr}$, KI ; $\text{X} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2$, $\frac{1}{2}\text{Br}_2$, $\frac{1}{2}\text{I}_2$.

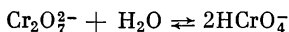
В результате перехода аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в катион Cr^{3+} по реакции



оранжевый цвет раствора, свойственный бихроматам, переходит в зеленый.

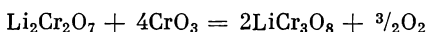
При подкислении растворов бихроматов до pH менее 6 или при растворении CrO_3 в воде получают *двухромовую кислоту*, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, водный раствор которой окрашен в оранжевый цвет.

В очень разбавленных водных растворах бихромат-анион находится в равновесии с анионом HCrO_4^- :



При сильном подкислении концентрированных растворов бихроматов анион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращается в анионы $\text{C}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{C}_4\text{O}_{13}^{2-}$ и раствор из оранжевого становится красным.

Дигидрат бихромата лития, $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяют из водных растворов в виде оранжево-красных кристаллов с плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 187° с частичным разложением. Бихромат лития превращается в $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании в течение нескольких дней при 110° ; он плохо растворим в $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ и CCl_4 , легко окисляет $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и превращается в LiCr_3O_8 , если его нагревать с CrO_3 при 350° в течение нескольких часов:



Бихромат натрия, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, представляет собой слабо парамагнитные расплывающиеся на воздухе оранжево-желтые ромбические кристаллы с т. пл. $356,7^\circ$; соединение разлагается при 400° с образованием Na_2CrO_4 , Cr_2O_3 и выделением кислорода, является окислителем, растворяется в воде и спирте, превращается в NaCr_3O_8 при нагревании с CrO_3 при $350-400^\circ$ в течение нескольких часов.

Упаривая при температуре ниже $84,6^\circ$ водные растворы бихромата натрия, выделяют красные расплывающиеся на воздухе кристаллы в форме моноклинных призм с плотностью $2,52 \text{ г/см}^3$ дигидрата $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они легко растворяются в воде, плохо растворяются в спирте и выше 100° теряют две молекулы воды, превращаясь в безводную соль $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ до 100° .

Бихромат натрия получают в промышленном масштабе и используют при дублении кож и в электрических элементах.

Бихромат калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, представляет собой оранжевые триклинные (моноклинные выше $241,6^\circ$) кристаллы. Они токсичны, горьки на вкус, имеют плотность $2,73 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 398° , разлагаются при 500° с образованием K_2CrO_4 , Cr_2O_3 и выделением кислорода. Бихромат калия растворяется в воде, жидком SO_2 , POCl_3 , плохо растворим в жидком аммиаке и спирте, является окислителем и превращается в хлористый хромил CrO_2Cl_2 , будучи нагрет с H_2SO_4 и каким-либо хлоридом. При нагревании $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ восстанавливается серой или углем по реакциям, приведенным при описании получения окиси хрома(III).

Реакции окисления HCl , HBr , HI , KBr , KI , H_2S , H_2SO_3 , FeSO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ с помощью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ рассматривались при описании бихроматов.

При подкислении концентрированных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ получают $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$.

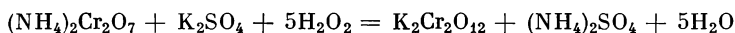
Бихромат калия применяют при дублении кож и в производстве спичек.

Бихромат рубидия, $\text{Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, может существовать в виде двух модификаций: оранжево-желтых моноклинных кристаллов с плотностью $3,021 \text{ г/см}^3$ и красных триклинных кристаллов с плотностью $3,125 \text{ г/см}^3$. Обе модификации растворимы в воде и при нагревании до 300° с CrO_3 в течение нескольких часов превращаются в RbCr_3O_8 .

Бихромат цезия, $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, образует красные триклинные кристаллы.

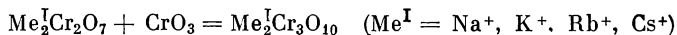
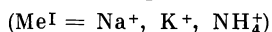
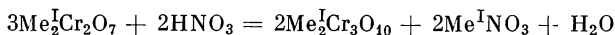
Бихромат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, выделяется в виде оранжево-красных моноклинных кристаллов с плотностью $2,15 \text{ г/см}^3$, устойчивых на воздухе. Они растворяются в воде и спирте и разлагаются при нагревании на воздухе по реакции, приведенной при описании получения Cr_2O_3 .

Сульфат калия и перекись водорода реагируют с $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ по уравнению:



Помимо названных известны и другие бихроматы, например: $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — красный, $\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — оранжевый, $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — оранжево-красный, $\text{MgCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — красный, $\text{CaCr}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 5, 4$) — оранжево-красный, $\text{SrCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — коричнево-красный, BaCr_2O_7 — коричневый, $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — оранжевый, $\text{CdCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — оранжево-коричневый, HgCr_2O_7 — красный, PbCr_2O_7 — красный, MnCr_2O_7 — рубиново-красный, $\text{CoCr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — черный.

Трихроматы типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) образуются при концентрировании растворов, полученных обработкой водных растворов бихроматов азотной кислотой (плотность $1,19\text{--}1,39 \text{ г/см}^3$) или CrO_3 :

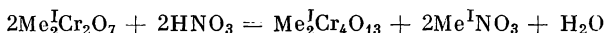
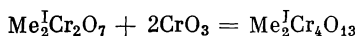


При обработке водных растворов трихроматов растворами солей некоторых двухвалентных металлов получают трихроматы типа $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), плохо растворимы в воде.

Трихроматы окрашены в коричнево-красный или коричневый цвет, слабо парамагнитны, разлагаются водой на соответствующий бихромат и CrO_3 .

В качестве примеров трихроматов можно назвать $\text{Na}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ti}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{SrCr}_3\text{O}_{10}$, $\text{CuCr}_3\text{O}_{10}$, $\text{ZnCr}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCr}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCr}_3\text{O}_{10}$.

Тетрахроматы $\text{Me}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) выделяют из растворов, полученных обработкой концентрированных водных растворов бихроматов CrO_3 или HNO_3 (плотность которой 1,39—1,41 г/см³):

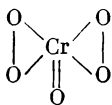


Тетрахроматы образуют темно-красные кристаллы, разлагающиеся водой на бихромат и CrO_3 .

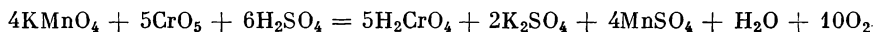
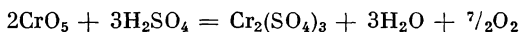
В качестве примеров тетрахроматов можно назвать $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{Rb}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, $\text{MgCr}_4\text{O}_{13}$, $\text{CaCr}_4\text{O}_{13}$.

Пероксосоединения хрома(VI). При обработке на холоду раствора хромата щелочного металла эфирным раствором смеси 30%-ной H_2O_2 и разб. H_2SO_4 получается неустойчивый синий раствор, содержащий перекись хрома CrO_5 или дипероксхромовую кислоту H_2CrO_6 .

Перекись хрома, CrO_5 или



является диамагнитным соединением, которое в водном растворе взаимодействует со щелочами, окислами щелочных металлов, с кислотами, с KMnO_4 в кислой среде в присутствии следов молибдатов. Раствор CrO_5 в эфире имеет синий цвет.

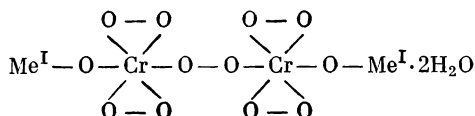


При добавлении пиридина к эфирному раствору CrO_5 при 0° выпадают двупреломляющие синие игольчатые кристаллы $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, которые обладают способностью взрываться, плохо растворимы в воде, растворимы в бензоле, нитробензоле и бромформе.

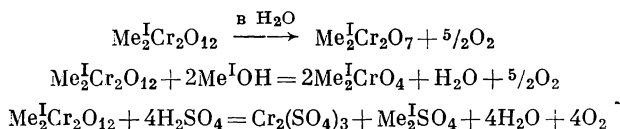
Известны аддукты CrO_5 с хинолином, пиперидином, анилином, триметиламином и т. д.

При обработке эфирного раствора CrO_5 или H_2CrO_6 перекисью водорода и спиртовым раствором KOH или аммиака, а также при обработке $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 30%-ным раствором H_2O_2 при 0° образуются пероксхроматы типа $\text{Me}_2^I\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где

$\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$, а хром шестивалентен):



Пероксохроматы $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — в виде фиолетовых кристаллов и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — в виде синих призматических кристаллов взрываются при ударе, растворяются в воде и спирте и разлагаются в водных растворах или под действием щелочей и кислот с выделением кислорода и образованием бихромата, хромата или соединения хрома(III):

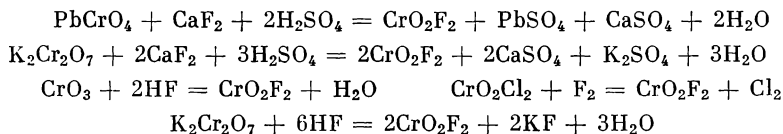


При обработке фиолетового водного раствора пероксохромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ аммиаком получают $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, а при обработке растворами солей бария или свинца — фиолетовые осадки.

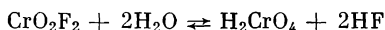
Известен также пероксохромат таллия $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ синего цвета, который легко разлагается со взрывом.

Шестивалентное состояние хрома в вышеприведенных пероксо-соединениях было установлено на основе магнито-химических измерений.

Фтористый хромил [оксифторид хрома(VI)], CrO_2F_2 , получают действием конц. H_2SO_4 на смесь фторида кальция с хроматом свинца или с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании, обработкой безводной плавиковой кислотой CrO_3 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в медных сосудах при комнатной температуре), действием фтора на нагретый до 200° хлористый хромил или пентафторида иода IF_5 на трехокись хрома:



Фтористый хромил — красновато-коричневое газообразное вещество, которое при охлаждении превращается в фиолетово-красные ромбоэдрические кристаллы с плотностью $4,2 \text{ г/см}^3$. Соединение CrO_2F_2 легко летуче, очищается сублимацией (температура сублимации $29,6^\circ$ при 760 мм рт. ст.), гидролизуется водой и действует на стекло с образованием SiF_4 :

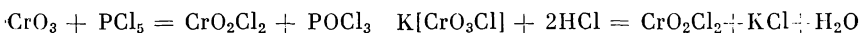
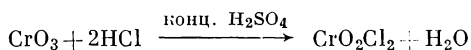
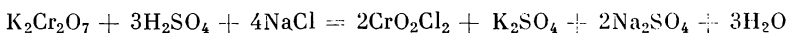


Металлический натрий и цинк восстанавливают красновато-коричневые пары CrO_2F_2 с высвобождением хрома.

Известны фторохроматы типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrO}_3\text{F}]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrO}_2\text{F}(\text{CrO}_4)]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CrOF}(\text{CrO}_4)_2]$.

Фторохроматы, $\text{K}[\text{CrO}_3\text{F}]$ и $\text{NH}_4[\text{CrO}_3\text{F}]$, — красные соли, которые получают нагреванием плавиковой кислоты с хроматами или бихроматами калия или аммония.

Хлористый хромил, CrO_2Cl_2 , получают нагреванием смеси порошка хромата или бихромата щелочного металла с конц. H_2SO_4 и каким-либо кристаллическим хлоридом (например, NaCl , KCl), взаимодействием концентрированных растворов H_2SO_4 и CrO_3 в HCl или действием газообразного HCl на CrO_3 , а также действием PCl_5 на CrO_3 и обработкой хлорохроматов кислотами:

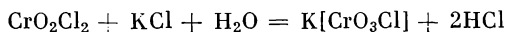


Хлористый хромил представляет собой кроваво-красную диамгнитную жидкость с плотностью 1,9118 г/см³, затвердевающую при $-96,5^\circ$ (образуются красные кристаллы в виде игл), кипящую при $116,7^\circ$ с выделением желтых паров. Он неустойчив на свету и при нагревании, дымит во влажном воздухе вследствие гидролиза водой, растворяется в $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, CS_2 , CCl_4 и CHCl_3 , является энергичным окислителем и хлорирующим агентом:



Хлористый хромил окисляет серу, фосфор, спирт, каучук, вызывая их воспламенение.

При обработке хлористого хромилла насыщенным раствором KCl образуются рубиново-красные кристаллы *хлорохромата калия*, $\text{K}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$, называемого солью Пелиго:



Щелочи превращают хлористый хромил в хроматы и хлориды щелочных металлов:



При нагревании CrO_2Cl_2 до 180° он превращается в $(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2$, а выше 300° — в Cr_5O_9 . Если хлористый хромил нагреть до $360-400^\circ$ в атмосфере кислорода, он превращается в CrO_3 и выделяется хлор.

При действии трехоксида серы на хлористый хромил в растворе CS_2 образуется бесцветный *сульфат хромилла*, CrO_2SO_4 , который разлагается при температуре $100-200^\circ$.

В оксихлоридах: черном $(\text{CrO}_2)_3\text{Cl}_2$, коричневом $(\text{CrO}_2)_5\text{Cl}_6$, черно-коричневом $\text{Cr}_6\text{O}_9\text{Cl}_4$ хром трех- и шестивалентен.

Известны также хлорохроматы $\text{Li}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$, $\text{Na}[\text{CrO}_3\text{Cl}]$, $\text{NH}_4[\text{CrO}_3\text{Cl}]$, $\text{Ca}[\text{CrO}_3\text{Cl}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{CrO}_3\text{Cl}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Бромистый хромил, CrO_2Br_2 , получают действием избытка сжиженного бромистого водорода на хлористый хромил в интервале температур от -60 до -80° .

Соединение CrO_2Br_2 представляет собой очень гигроскопичные коричнево-красные игольчатые кристаллы, которые разлагаются при комнатной температуре на воздухе (или нагревании в вакууме).

Действуя конц. HBr на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при нагревании или хромовым ангидридом на KBr , получают прозрачные красные кристаллы *бромохромата калия*, $\text{K}[\text{CrO}_3\text{Br}]$.

Иодохромат калия, $\text{K}[\text{CrO}_3\text{I}]$, выделяется в виде неустойчивых красных кристаллов по охлаждению горячего раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в конц. HI .

Кроме названных известны и другие соединения шестивалентного хрома, например нитрат $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$, изоцианат $\text{CrO}_2(\text{OCN})_2$, изотиоцианат $\text{CrO}_2(\text{CNS})_2$ хромилы, а также иодато-, сульфато-, ацетатохроматы типа $\text{Me}[\text{CrO}_3\text{IO}_3]$, $\text{Me}_2[\text{CrO}_3\text{SO}_4]$, $\text{Mn}_2[\text{CrO}_3\text{SeO}_4]$, $\text{Me}_2[\text{CrO}_3(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и др.

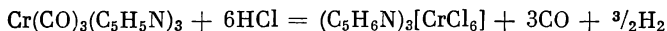
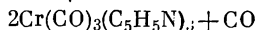
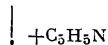
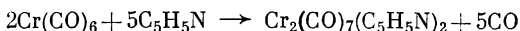
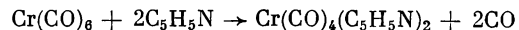
Металлоорганические соединения

Известны многочисленные ковалентные металлоорганические соединения хрома, например гексакарбонил хрома, дибензолхром, дициклопентадиенилхром, тетрафенилхром, трифенилхром, гидроокиси и соли пента-, тетра- и трифенилхрома, гексакарбониламины (изонитрилы) и др.

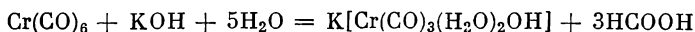
Гексакарбонил хрома, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, получают пропусканием окиси углерода под давлением 50 ат через смесь фенилмагнийбромида с безводным хлоридом хрома(III) в эфире при -70° , действием кислот на производные $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}(\text{CO})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, обработкой эфирных растворов солей хрома(III) триэтилалюминием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и окисью углерода под давлением при низкой температуре, действием окиси углерода под давлением на производные дициклопентадиенилхрома, когда в качестве промежуточных продуктов образуются $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}][(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$.

Соединение $\text{Cr}(\text{CO})_6$ представляет собой диамагнитные бесцветные кристаллы в виде ромбических призм с плотностью $1,77 \text{ г/см}^3$, растворимые в CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ и плохо растворимые в $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$ и CH_3COOH . Гексакарбонил хрома медленно разлагается на свету, быстро при $130-150^\circ$, а со взрывом — при 210° , образуя металлический хром и окись углерода; плавится при 149° в запаянной трубке, взаимодействует

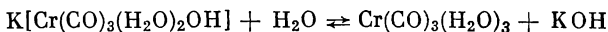
с хлором, под действием HNO_3 превращается в $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ с выделением CO и небольшого количества CO_2 :



При нагревании $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ в вакууме получают $\text{Cr}_2(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, при этом выделяется пиридин. Обработка $\text{Cr}(\text{CO})_6$ металлическим натрием, растворенным в жидком аммиаке, дает $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ и CO . Гидроокись калия, растворенная в метаноле, взаимодействует с $\text{Cr}(\text{CO})_6$ при 100° (в трубке):



Соединение $\text{K}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]$ неустойчиво и гидролизуется по уравнению

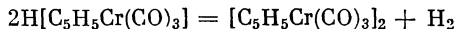


В результате нагревания $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с пиридином $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ при $200\text{--}210^\circ$ в запаянной трубке получают коричнево-желтые призматические кристаллы $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$, а при $145\text{--}150^\circ$ — карминно-красные кристаллы $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$, которые разлагаются разб. HCl . Соединение $\text{Cr}_2(\text{CO})_7(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_5$ красновато-желтого цвета получают нагреванием $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ при 145° в течение 5 час.

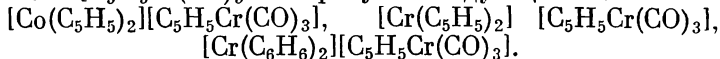
Рубиново-красные игольчатые кристаллы $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ образуются при нагревании $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с *o*-фенантролином $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ в запаянной трубке.

При действии $\text{Cr}(\text{CO})_6$ на производные циклопентадиена, такие, как NaC_5H_5 или KC_5H_5 , получают комплексы типа $\text{Me}^I[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$.

При действии кислот на производные $\text{Me}^I[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ образуется слабая кислота $\text{H}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ — диамагнитные золотисто-желтые кристаллы с т. пл. $57\text{--}58^\circ$; она растворяется в органических растворителях, неустойчива, при нагревании разлагается по уравнению



Анион $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ образует следующие соли:



Известна кислота $\text{H}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ и ее соли общей формулы $\text{Me}_2^I[\text{Cr}(\text{CO})_5]$.

Дибензолхром, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, получают действием безводного хлорида хрома(III) на бензол в присутствии безводного Al_2Cl_6 , а также восстановлением иона $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$, который образуется при взаимодействии $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ с CrCl_3 или CrO_2Cl_2 .

Соединение $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ представляет собой коричневые кристаллы, которые плавятся при 285° , сублимируются при 150° в вакууме, разлагаются при 300° на металлический хром и бензол, плохо растворимы в воде и бензоле и легко окисляются во влажном воздухе до желтой гидроокиси $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{OH}$.

Известны иодид и перхлорат дибензолхрома $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{I}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$.

Дициклопентадиенилхром (или *бис-циклопентадиенилхром*), $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, получают, пропуская пары цикlopentadiена и гексакарбонила хрома, увлекаемые током азота, через стеклянную трубку, нагретую до $280\text{--}350^\circ$, или действием безводного хлорида хрома(III) на эфирный раствор бромиды цикlopentadiенилмagnия без доступа воздуха, а также нагреванием ($80\text{--}120^\circ$) в вакууме желтого комплекса $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_5\text{H}_5)_3$. Парамагнитные красные игольчатые моноклинные кристаллы $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ имеют плотность $1,42 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 173° ; они растворяются в органических растворителях, неустойчивы и требуют хранения в темноте без доступа воздуха.

Известно производное дициклопентадиенилхрома $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, которое получают нагреванием $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ с окисью углерода под давлением или разложением $\text{H}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]$ при повышенной температуре. Сине-зеленую соль $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ получают взаимодействием CrCl_3 с производным цикlopentadiениллития.

Если бромид пентафенилхрома обработать спиртовым раствором КОН и удалить КВr эфиром, то, экстрагируя хлороформом (0°) остаток, можно получить *гидроокись пентафенилхрома*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Соединение $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой парамагнитные золотисто-желтые пластинчатые кристаллы, которые превращаются в оранжево-красные кристаллы $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при высушивании над безводным CaCl_2 и в коричневые кристаллы $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{OH}$ при высушивании над P_4O_{10} .

Гидроокись пентафенилхрома обладает слабо основными свойствами. С кислотами она образует соли тетрафенилхрома и иногда пентафенилхрома. Известны несколько солей пентафенилхрома, например $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Br}$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Br} \cdot \text{HgCl}$, $2\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]_2\text{CO}_3 \cdot (1 \text{ или } 6)\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]\text{HCO}_3 (1 \text{ или } 3)\text{H}_2\text{O}$.

Бромид пентафенилхрома, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Br}$, представляет собой оранжево-коричневый аморфный порошок, плохо растворимый в воде и растворимый в спирте, ацетоне, пиридине и других органических растворителях.

Тетрафенилхром, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, получают электролизом раствора иодида тетрафенилхрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{I}$ в жидком аммиаке при -40 или -50° , причем платиновый катод и графитовый анод разделены пористой перегородкой.

Тетрафенилхром образует оранжевые кристаллы, плохо растворимые в жидком аммиаке, растворимые в спирте и пиридине и разлагающиеся при обычной температуре на металлический хром и дифенил.

Гидроокись тетрафенилхрома, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получают действием Ag_2O на $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{I}$ в метиловом спирте или хлороформе либо электролизом спиртового раствора $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrI}$.

Соединение $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой оранжевые кристаллы с т. пл. $104-105^\circ$, плохо растворимое в эфире и бензоле, хорошо растворимое в воде и спиртах. Оно превращается в $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ высушиванием над безводным CaCl_2 , имеет более сильно выраженные основные свойства по сравнению с гидроокисью пентафенилхрома, но более слабые, чем у гидроокиси трифенилхрома.

Соли тетрафенилхрома получают действием кислот на гидроокись тетрафенилхрома.

Примеры солей тетрафенилхрома: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{I}$,
 $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{I} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Br}$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$,
 $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Иодид тетрафенилхрома, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{I}$, представляет собой парамагнитные коричневые ромбические кристаллы с т. пл. 178° ; он растворяется в CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и плохо растворим в $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Трифенилхром, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, получают действием металлического натрия на иодид трифенилхрома в жидком аммиаке.

Соединение $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ представляет собой коричнево-желтый тонко дисперсный порошок; неустойчиво, разлагается с выделением дифенила и превращается в гидроокись трифенилхрома под действием воды или спирта.

Гидроокись трифенилхрома, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$, получают обработкой спиртового раствора бромида трифенилхрома KOH .

Соединение $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{OH}$ — сильное основание, хорошо растворимое в воде.

Соли трифенилхрома получают обработкой кислотами водных растворов гидроокиси трифенилхрома. В качестве примера солей трифенилхрома можно назвать $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{HgI}_3$, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] [\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На основании исследования магнитной восприимчивости было установлено, что производные хрома с 3, 4 и 5 фенильными группами парамагнитны и хром в них пятивалентен.

Гексакарбиламины (изонитрилы) хрома, $\text{Cr}(\text{CNR})_6$ (где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ или их паразамещенные производные), представляют собой красные твердые вещества, которые плавятся без разложения, диамагнитны и медленно реагируют с разбавленными кислотами. Примеры гексакарбиламинов хрома: $\text{Cr}(\text{CN} - \text{C}_6\text{H}_5)_6$, $\text{Cr}(\text{CN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl})_6$ и $\text{Cr}(\text{CN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3)_6$.

Помимо указанных¹ выше известны и другие металлоорганические соединения, например: $C_6H_5Cr(CO)_3$, $NH_2C_6H_5Cr(CO)_3$, $HOOC_6H_5Cr(CO)_3$, $HOOC_6H_5Cr(CO)_3$, $C_6H_5SCr(CO)_3$, $Cr(CH_3C_6H_5)_3$, $(C_6H_5C_6H_5)Cr(C_6H_5)_3$, $Cr(C_6H_5)(CO)_2(NO)$, $Cr(C_6H_5)(NO)_2(CH_3)$, $Cr(C_6H_5)(NO)_2(C_2H_5)$, $[C_6H_5CH_2Cr(H_2O)_5](ClO_4)_2$, $C_4H_5SCr(CO)_3$ и др.

¹Соединения включения

Гидрид хрома, CrH_3 , получают в виде черного осадка с плотностью $6,77 \text{ г/см}^3$ при перемешивании в токе сухого водорода суспензии $CrCl_3$ в эфирном растворе бромиды фенилмагния.

Нитрид хрома, CrN , получают перегонкой амальгамы хрома в атмосфере азота, действием азота или аммиака на металлический хром при высокой температуре, нагреванием бромида хрома с аммиаком, действием нитрида лития, магния или аммиака в присутствии NH_4Cl на $CrCl_3$.

Черные кубические микрористаллы CrN имеют плотность $5,8 \text{ г/см}^3$, разлагаются на элементы при нагревании до 1500° без доступа воздуха, превращаются в Cr_2O_3 с выделением азота при нагревании на воздухе, в $CrCl_3$ (и азот) при нагревании в хлоре, подвергаются действию сухого HCl , конц. H_2SO_4 или царской водки.

Известен также *нитрид хрома*, Cr_2N .

Фосфид хрома, CrP , получают обработкой парами фосфора хромата натрия или калия, восстановлением фосфата хрома(III) углем или действием фосфористого водорода на хлорид хрома(III).

Соединение CrP представляет собой серый порошок с плотностью $5,32 \text{ г/см}^3$; тугоплавок, медленно окисляется на воздухе, превращается в $CrCl_3$ и PCl_5 под действием хлора, а при сплавлении с KOH дает K_2CrO_4 и выделяется водород.

Известен также *фосфид хрома*, Cr_3P .

Карбиды хрома, $Cr_{2,3}C_8$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2 .

Карбид хрома, $Cr_{2,3}C_8$, получают карбидизацией хрома в электрической печи или нагреванием металлического хрома в атмосфере окиси углерода. Это красные кубические кристаллы с плотностью $6,75 \text{ г/см}^3$, которые разлагаются примерно при 1550° , полностью сгорают в кислороде при 1200° , разлагают пары воды при $750-800^\circ$ и взаимодействуют с разб. H_2SO_4 ; карбид хрома используют для получения нержавеющих сталей.

Карбид хрома, Cr_7C_3 , получают действием метана на металлический хром при $600-800^\circ$ или сплавлением металлического хрома со сплавом хром — углерод при 1800° в тигле из MgO . Он представляет собой серебристые ромбоэдрические кристаллы с плотностью $6,92 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 1665° , горят при 1150° в кислороде, разлагают пары воды при 550° , плохо растворимы в воде и взаимодействуют с горячей разб. H_2SO_4 .

Карбид хрома, Cr_3C_2 , получают нагреванием хрома или окиси Cr_2O_3 с углем в электрической печи. При этом образуются очень твердые блестящие ромбические кристаллы с плотностью $6,68 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1890° ; Cr_3C_2 плохо растворим в воде и кислотах, превращается в CrCl_3 под действием хлора при нагревании, разлагает воду при 500° ; его применяют для получения различных сплавов.

Борид хрома, CrB , получают действием бора или трихлорида бора на металлический хром в присутствии водорода или электролизом сплава бората, фторида кальция и Cr_2O_3 .

Соединение CrB представляет собой слабо ферромагнитный серебристо-белый тонко дисперсный кристаллический порошок с плотностью 5 г/см^3 и твердостью 8 по шкале Мооса. CrB является хорошим проводником электрического тока, плавится при 1750° и устойчив к действию кислот.

Известны такие бориды: Cr_3B_4 , CrB_2 , Cr_4B , Cr_2B , Cr_5B_3 , Cr_3B_2 и др.

МОЛИБДЕН Mo

$Z = 42$; ат. вес = 95,94

Валентность (II), (III), (IV), (V), VI; заряд (2+),

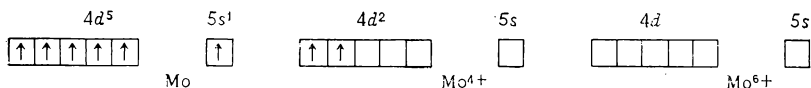
(3+), (4+), (5+), 6+

Массовые числа природных изотопов 98, 96, 95,

92, 94, 100 и 97

Электронная структура атома молибдена: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 \cdot 4p^6 \cdot 4d^5 \cdot 5s^1$.

Электронная структура атома молибдена и ионов Mo^{4+} и Mo^{6+} для $4d$ - и $5s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Значительно раньше, чем был получен металлический молибден, был известен природный сульфид молибдена (названный молибденитом), из которого получали трехокись молибдена MoO_3 .

В древности молибденит, имеющий вид серых пластин, маслянистых на ощупь и оставляющих след на белых предметах, применяли в качестве грифелей. Название минерала «молибденит» происходит от греческого слова *molibdos*, что означает «свинец», подчеркивая тем самым сходство этого минерала со свинцом. Молибденит в древности принимали за свинцовый блеск и графит, поскольку и тот, и другой оставляли след на белых предметах.

В 1778 г. К. Шееле показал, что при обработке молибденита (в отличие от графита) разб. HNO_3 получается белый порошок (*terra molybdoeni*) трехокси молибдена MoO_3 .

В 1785 г. Пеллтье показал, что молибденит является природным сульфидом, при прокаливании которого образуется трехокись молибдена.

Неочищенный металлический молибден впервые был получен Хельмом в 1790 г. путем восстановления трехокси молибдена углем. Чистый металлический молибден (ковкий и тягучий) впервые удалось получить в 1910 г.

Установлено, что в стали знаменитых средневековых японских мечей содержится молибден.

С середины XIX в. молибден (соответственно ферромolibден) используется как добавка к легированным сталям. В начале XX в. были разработаны металлотермический метод превращения порошкообразного молибдена в компактный металл и процесс промышленного получения ферромolibдена.

Благодаря своим физическим и химическим свойствам металлический молибден начиная с конца прошлого века используется в очень многих отраслях современной техники.

Чистый молибден в компактном состоянии был получен сравнительно недавно; о нем можно сказать, что молибден является новым металлом со старой историей.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе молибден находится в виде соединений (дисульфидов, молибдатов, окислов и др.) в различных рассеянных минералах. Содержание молибдена в земной коре составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

К наиболее важным минералам молибдена относятся следующие.

Молибденит, MoS_2 , содержит 60% Mo. Это основной минерал молибдена; он встречается в распыленном виде в различных кристаллических породах в виде мягких (твердость 1,5 по шкале Мооса) блестящих серых гексагональных пластинок, маслянистых на ощупь, оставляющих черный след на бумаге или белых предметах, обладающих плотностью не меньше $4,7 \text{ г/см}^3$. Молибденит некоторых месторождений содержит до 0,2% рения.

Повеллит, CaMoO_4 , получается в результате взаимодействия молибденовой кислоты (образующейся вследствие окисления молибденита) с грунтовыми водами, содержащими растворимые соли кальция. Он имеет вид желтых тетрагональных кристаллов с плотностью $4,25\text{—}4,52 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3,5 по шкале Мооса.

Ферримолибдит (молибденовая охра), $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, находится в окисленных зонах залежей молибденовых и железных руд; это серовато-желтые ромбические кристаллы с плотностью $4,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2 по шкале Мооса.

Вульфенит, PbMoO_4 , описан среди минералов свинца.

К другим минералам молибдена относятся ильземанит $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$, белонозит MgMoO_4 , патераит $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{MoO}_4$, комплексные минералы свинец — ванадий — молибден, свинец — вольфрам — молибден, свинец — мышьяк — молибден и др.

В природе минералы молибдена вместе с минералами некоторых тяжелых металлов, таких, как медь, свинец, серебро, висмут, золото, олово, железо, рений, образуют молибденовые руды (в которых содержание Мо превышает 0,04%) или комплексные полиметаллические руды (содержащие примерно 0,01% Мо).

Залежи молибденовых руд находятся в США, Чили, Мексике, Канаде, Перу, Швеции, Норвегии, Финляндии, СССР, Франции, Турции, Югославии, Австрии, ГДР, Италии, Испании, Португалии, Японии, КНР, Индии, ДРВ, Марокко, Мальгашской Республике, Австралии. Руды Румынии содержат молибден наряду со свинцом, серебром, золотом, висмутом, железом, рением и др. В некоторых минералах молибдена из Норвегии и Южной Африки содержатся в большом количестве рений и в небольшом — технеций.

Металлический молибден был найден в некоторых метеоритах, а соединения молибдена обнаружены в морской воде, в наземных и морских растениях, в каменных углях, в нефтях и в животных организмах.

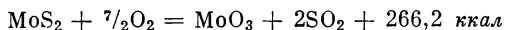
ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА МОЛИБДЕНОВЫХ РУД

Поскольку собственно молибденовые руды содержат 0,04 вес. % молибдена, а полиметаллические комплексные руды — примерно 0,01% молибдена, необходимо эти минералы в размолотом виде подвергать обогащению. Для обогащения полиметаллических сульфидных руд до уровня молибденита применяют селективную флотацию. Руды, содержащие вульфенит, повеллит, ферримолибдит, обогащаются флотацией и подвергаются гидрометаллургической переработке. Основную массу молибдена добывают из концентратов молибдена и вульфенита.

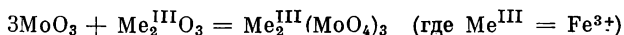
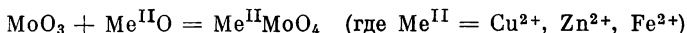
Концентраты молибденовых руд перерабатываются пирометаллургическими или гидрометаллургическими способами. При пирометаллургической переработке концентратов молибденита получают трехокись молибдена, молибдат натрия или ферромolibден. При гидрометаллургической переработке богатых молибденом концентратов можно получить трехокись молибдена, гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, молибдат кальция CaMoO_4 , молибдат железа FeMoO_4 . Из бедных концентратов обычно получают молибдат кальция CaMoO_4 .

Иногда концентраты молибденовых руд перед прокаливанием обрабатывают кислотами для уменьшения содержания карбонатов и фосфатов кальция и магния.

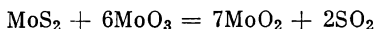
При окислительном прокаливании концентратов молибденита MoS_2 (содержащих небольшие количества CuS , ZnS , FeS_2 в качестве сопутствующих сульфидов) при $550\text{--}600^\circ$ в большом избытке воздуха (многоярусные печи) получают в зависимости от условий трехокись молибдена MoO_3 , двуокись молибдена MoO_2 , молибдаты меди, цинка, железа и при этом выделяется сернистый газ:



При окислении сопутствующих сульфидов CuS , ZnS , FeS_2 получают окислы металлов CuO , ZnO , Fe_2O_3 (и только частично сульфаты), которые с трехокисью молибдена образуют молибдаты:



Двуокись молибдена MoO_2 образуется в результате реакции, которая протекает при прокаливании без доступа воздуха внутри глыб концентратов молибденита:

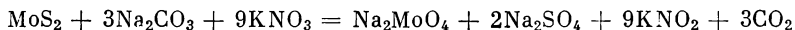


Концентраты молибденита нагревают только вначале, а затем подачу тепла прекращают, поскольку реакции окисления сульфидов экзотермичны.

При прокаливании молибденовых руд пустая порода (кварц, силикаты, алюмосиликаты и т. п.) не претерпевает никаких превращений.

Если прокаливание концентрата молибденита осуществляется при 1000° , относительно летучую трехокись молибдена собирают в специальных фильтрах и затем снова очищают сублимацией.

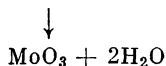
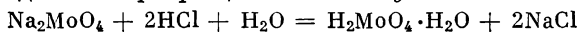
Спеканием при $650\text{--}750^\circ$ бедных молибденом (5—20% Mo) концентратов и остатков от выщелачивания, которые помимо молибдена могут содержать заметные количества железа, меди и других металлов, с окислительно-щелочной смесью ($\text{Na}_2\text{CO}_3 +$ + избыток KNO_3) получают молибдат и сульфат натрия, нитрит калия и двуокись углерода:



После охлаждения продукт спекания обрабатывают водой. Раствор, полученный после отделения фильтрованием нерастворимого остатка, содержит почти весь молибден, кремний, фосфор и мышьяк в виде соединений щелочных металлов. Из этого раствора фосфор и мышьяк осаждают аммиачным раствором магния, а кремний отделяют в виде H_2SiO_3 , пропуская углекислый газ или подкисляя раствор.

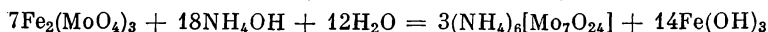
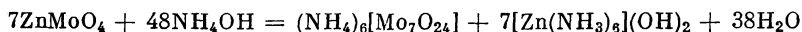
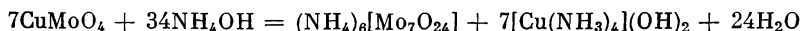
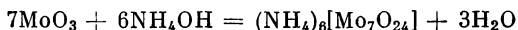
При добавлении конц. HCl к раствору молибдата натрия, очищенному и сконцентрированному до уд. веса 1,3 ($\text{pH} = 4\text{--}3$), выпадает молибденовая кислота $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; последняя при

нагревании до 200° превращается в MoO_3 :

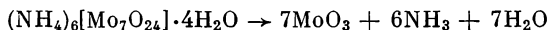


Иногда прокаленные концентраты молибденита промывают водой для удаления растворимых в воде соединений, таких, как сульфаты меди, цинка, железа, никеля и др.

Выщелачивая на холоду прокаленные концентраты молибденовых руд (для чего обычно применяют вращающиеся барабаны с механическим перемешиванием) избытком 8—10%-ного водного раствора аммиака в течение нескольких часов, отделяют гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ (в растворе) от $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (в виде осадка):

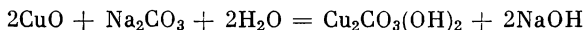
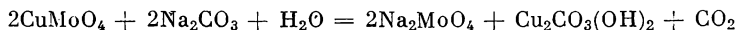


После удаления осадка гидроокиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ фильтрованием раствор, подкисленный HCl до $\text{pH} = 3,5-4$, концентрируют при 60—70° до выделения кристаллов $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; последние при прокаливании в лодочке из нержавеющей стали при температуре 450—500° разлагаются по уравнению



Концентрированием при 80—90° раствора парамолибдата аммония * после предварительного подкисления соляной кислотой до $\text{pH} = 2-3$ получают молибденовую кислоту $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которую прокаливанием также превращают в MoO_3 .

При выщелачивании раствором карбоната натрия прокаленных концентратов медномолибденовых руд (бедных молибденом) получают растворимый молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и трудно растворимый основной карбонат меди $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$:



Иногда применяют обработку раствора молибдата натрия избытком 10—15%-ного раствора хлорида кальция при 80—90°. В этом случае выпадает молибдат кальция CaMoO_4 , который применяется для получения ферромolibдена.

Если слабо подкисленный раствор молибдата натрия обрабатывают хлоридом или сульфатом железа(II), то помимо FeMoO_4

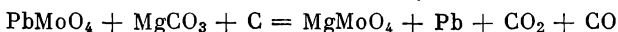
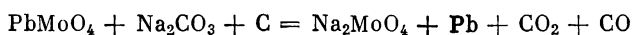
* Техническое название гептамолибдата аммония.— *Прим. ред.*

выпадают фосфаты и арсенаты железа. При обработке слабо щелочного раствора молибдата натрия сульфидом натрия получают растворимый тиомолибдат натрия Na_2MoS_4 и выпадают сульфиды CuS , PbS . При нагревании раствора тиомолибдата натрия, подкисленного разб. HCl или H_2SO_4 , осаждается три-сульфид молибдена MoS_3 .

Вместо раствора карбоната натрия можно использовать едкий натр, и из раствора молибдата натрия растворами солей железа(II) можно осадить молибдат железа FeMoO_4 , который также применяют для получения ферромolibдена.

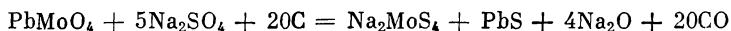
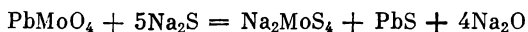
Из комплексных медномolibденовых руд медь можно перевести в раствор с помощью солей железа(III), например водным раствором FeCl_3 или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Из концентратов таких руд выделяют и рений.

Поскольку из концентратов вульфенита PbMoO_4 добывают как молибден, так и свинец, применяется метод переработки, заключающийся в восстановительно-щелочном сплавлении концентратов вульфенита со смесью соды (или карбоната магния) с углем (кокс) в электрической печи:



При обработке молибдата натрия хлоридом кальция или дихлоридом железа получают CaMoO_4 или FeMoO_4 . Металлический свинец, полученный из концентратов вульфенита, содержит серебро, золото и медь.

При сплавлении концентратов вульфенита (соответственно концентратов молибденита с большим содержанием свинца, висмута, меди и др.) с сульфидом натрия Na_2S или смесью сульфата натрия с углем получают тиомолибдат натрия и сульфиды свинца, висмута, меди:

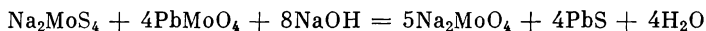


Благодаря различной растворимости в расплаве сульфида натрия трудно растворимые сульфиды PbS , CuS , Bi_2S_3 легко отделяются от растворимого тиомолибдата натрия Na_2MoS_4 . В жидком расплаве образуются два слоя: в верхнем находятся тиосоли молибдена, мышьяка, олова, в нижнем — сульфиды свинца, меди и висмута.

При обработке концентратов вульфенита теплым раствором сульфида натрия получают Na_2MoS_4 , PbS и NaOH :



Образовавшийся тиомолибдат в щелочной среде реагирует с концентратом вольфенита:



В заключение можно сказать, что при пирометаллургической и гидрометаллургической переработке концентратов молибденовых руд получают MoO_3 , MoO_2 , CaMoO_4 , FeMoO_4 , $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения служат для получения металлического молибдена, ферромolibдена, молибденсодержащих легированных сталей и различных соединений молибдена.

Как в анализе концентратов молибденовых руд и ферромolibдена, так и при выделении молибдена из продуктов, оставшихся от гидрометаллургической переработки молибденовых концентратов, широко используются ионообменные смолы.

При использовании сульфонатного катионита в Н-форме для анализа концентратов молибденовых руд и ферромolibдена из кислых растворов ионообменник удерживает медь, железо, свинец, ванадий (соответственно катион ванадила), а в растворе остается молибдат-анион, который определяется 5%-ным раствором 8-оксихинолина в уксусной кислоте. Адсорбированные катионы элюируют последовательным промыванием смолы разбавленной (1 : 7) HNO_3 — для свинца, разбавленной (1 : 9) H_2SO_4 — для меди и ванадия, 4 н. HCl — для железа.

Для извлечения молибдена из разбавленных растворов молибдатов применяют анионит, полученный конденсацией меламина с формальдегидом. Из промывных вод от гидрометаллургической переработки концентратов молибдена можно выделить до 200 кг MoO_3 на 1 м³ смолы.

Молибден может быть отделен от вольфрама при использовании крупнопористого Н-катионита — пермутита ES. Последний удерживает вольфрам и не удерживает молибден. Отделение молибдена от железа, алюминия и кальция осуществляется на анионообменной смоле в виде RNO_3 , которая удерживает молибдат-анион и не удерживает растворимые нитраты железа, алюминия и кальция.

Для отделения молибдена от рения используют растворы фосфорной кислоты и анионообменную смолу. Из 2М раствора фосфорной кислоты смола извлекает 73% содержащегося молибдена и только 4% рения. Вымывание молибдена осуществляется кислотой, а рения — 10%-ным раствором NaOH .

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МОЛИБДЕНА

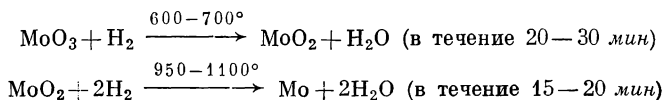
Металлический молибден получают восстановлением окислов молибдена водородом, кальцием, алюминием, магнием, цинком, кремнием, углеродом, электролитическим восстановлением раз-

личных соединений молибдена и термической диссоциацией гексакарбонила молибдена.

Для получения металлического молибдена используют следующие его соединения: α - MoO_3 , δ - MoO_2 , $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{MoCl}_6]$, MoS_2 .

Восстановление водородом окислов молибдена α - MoO_3 и β - MoO_2

Восстановление трехокси молибдена водородом при нагревании идет в две стадии:



Процесс осуществляется в металлических лодочках (из никеля или железа), помещенных в цилиндрическую печь (соответственно в кварцевой трубке), нагретую в противоположном конце до 1100° .

Температура, продолжительность восстановления и скорость пропускания водорода в значительной степени влияют на размеры гранул молибдена. Обычно работу ведут в сильном токе водорода, чтобы выделяющиеся водяные пары не окисляли порошкообразный металлический молибден, нагретый до 800° . По этому процессу получают тонкий порошок металлического молибдена, обладающий пирофорными свойствами. Водород должен быть чистым и сухим; после восстановления окислов молибдена порошкообразный металл охлаждают в токе водорода для предохранения от окисления.

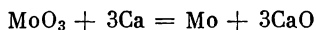
Вместо трехокси молибдена можно использовать гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, который при $450-500^\circ$ разлагается на MoO_3 , NH_3 и воду. После удаления воздухом аммиака из кварцевой трубки (в трубчатой печи) трехокись молибдена восстанавливают водородом при нагревании, как было описано выше. Присутствие аммиака способствует не только восстановлению трехокси молибдена до двуокиси, но и образованию нитрида молибдена в результате реакции между металлическим молибденом и газообразным аммиаком при высокой температуре.

Поскольку в процессе прокаливания молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 150° образуется трехокись молибдена и вода, часто металлический молибден получают восстановлением молибденовой кислоты водородом при нагревании.

Металлотермическое восстановление окислов молибдена

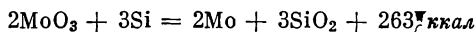
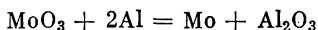
В бомбу из нержавеющей стали загружают смесь трехокси молибдена с равным количеством чистого металлического кальция, сублимированного в вакууме, и небольшим количеством элемен-

тарного иода, играющего роль катализатора. Применяется электрообогрев; реакция идет в вакууме или в среде аргона по уравнению



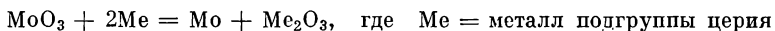
Получается порошкообразный металл. После восстановления избыток металлического кальция удаляют при обычной температуре последовательной обработкой абсолютным спиртом, водой и разб. HCl.

При алюмо- или кремнетермическом восстановлении окислов молибдена $\alpha\text{-MoO}_3$, $\delta\text{-MoO}_2$ в фарфоровом или шамотовом тигле с добавками извести и флюорита получают загрязненный алюминием или кремнием металлический молибден:



Алюмо- или кремнетермическое восстановление применяется главным образом в процессе получения ферромolibдена.

Металлический молибден можно получить также восстановлением при нагревании окислов молибдена цинком, магнием или смесью металлов подгруппы церия:



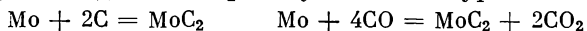
При восстановлении окислов молибдена карбидами кальция, кремния, цинка, титана, бора получают карбидизированный металлический молибден.

Восстановление окислов молибдена углеродом

Восстановлением при нагревании окислов молибдена либо молибдатов углем получают металлический молибден, загрязненный карбидом молибдена MoC_2 :



Карбид молибдена MoC_2 получается по уравнениям



Электролитическое получение металлического молибдена

Электролизом расплава, состоящего из 25% $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$, 37,5% KCl и 37,5% NaCl, при 900° в атмосфере аргона, используя вращающийся катод и задавая плотность тока $3\text{--}10 \text{ а/дм}^2$, получают на катоде порошкообразный металлический молибден. Электролизом расплава, состоящего из KCl, LiCl и примерно 4 мол. %

$K_3[MoCl_6]$, при $600-900^\circ$ в атмосфере аргона, задавая плотность тока $3,2 \text{ а/дм}^2$, получают на катоде металлический молибден в виде компактного слоя.

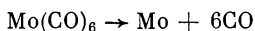
Электролиз осуществляется без доступа воздуха и влаги. В качестве катода применяют вольфрам или серебро, в качестве анода — неочищенный молибден.

Порошкообразный металлический молибден можно получить также электролизом раствора 20 г молибденовой кислоты $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ в 100 мл 28%-ного аммиака, куда добавляют 95—100 мл ледяной уксусной кислоты (до $pH = 6,0$). Аноды платиновые или угольные, катоды стальные, медные или никелевые, плотность тока $80-300 \text{ а/дм}^2$, температура $30-50^\circ$.

При электролизе раствора MoO_3 в конц. HCl (или в конц. H_2SO_4), используя ртутный катод, получают амальгаму, содержащую 4,9% молибдена, из которой последний выделяют отгонкой ртути в вакууме при температуре $350-400^\circ$. Порошкообразный молибден, полученный после вакуумной отгонки ртути из амальгамы молибдена, обладает пиррофорными свойствами.

Термическая диссоциация гексакарбонила молибдена

Термической диссоциацией гексакарбонила молибдена при 600° и давлении 0,1 мм рт. ст. получают металлический молибден высокой чистоты; при этом выделяется окись углерода:



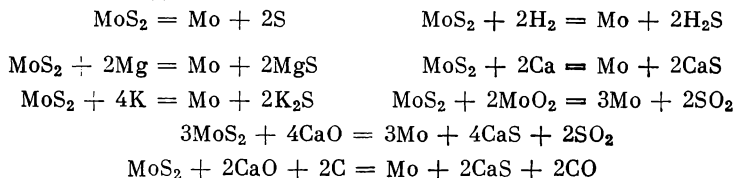
При взаимодействии металлического молибдена с окисью углерода при 200° и давлении 200—250 ат получают бесцветные ромбические кристаллы $Mo(CO)_6$ с плотностью $1,96 \text{ г/см}^3$.

Другие процессы получения металлического молибдена

Металлический молибден можно также получить восстановлением при нагревании без доступа воздуха хлоридов молибдена $MoCl_5$, $MoCl_3$, $[Mo_6Cl_8]Cl_4$ различными металлами, например Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, а также восстановлением трифторида молибдена MoF_3 водородом при нагревании.

При термической диссоциации очень чистого молибденита в вакууме при $1600-1700^\circ$, при прямом восстановлении чистого молибденита водородом, магнием, кальцием, парами калия в атмосфере инертного газа при нагревании или при сильном нагревании молибденита с двуокисью молибдена, окисью кальция или смесью окиси кальция с углем также получают порошкообразный метал-

лический молибден:

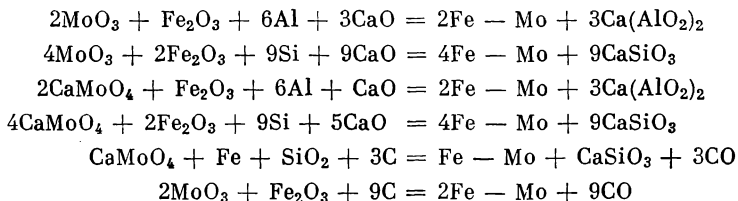


ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМОЛИБДЕНА

Для получения ферромolibдена (сплав железа с молибденом, содержащий 50—85% Mo) используют окислы молибдена, молибдат кальция, молибдат железа и в меньшей степени дисульфид молибдена (чистый молибденит).

Ферромolibден получают в электрической печи восстановлением алюминием, кремнием (ферросилицием) или углеродом при нагревании смеси концентратов прокаленных молибденовых руд или молибдата кальция с окислами железа в присутствии извести CaO и флюорита CaF₂. Окись кальция служит как для превращения трехокси молибдена в CaMoO₄ (чтобы исключить потери, связанные с летучестью MoO₃), так и для образования шлака с SiO₂ или Al₂O₃.

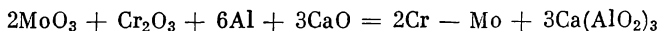
Возможны различные реакции образования ферромolibдена:



В качестве катализатора при кремнетермическом восстановлении применяют силицид кальция, который содержит 60% Si, 30% Ca, остальное железо и алюминий.

Наибольшую часть молибдена, полученного из прокаленных концентратов молибденовых руд, перерабатывают в ферромolibден, который применяется для получения молибденсодержащих легированных сталей.

При алюмо- или кремнетермическом восстановлении смеси окислов хрома с окислами молибдена в присутствии извести и флюорита получают хромомолибденовый сплав, например по уравнению



ПРЕВРАЩЕНИЕ ПОРОШКООБРАЗНОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
МОЛИБДЕНА В КОМПАКТНЫЙ МЕТАЛЛ

Порошкообразный металлический молибден может быть превращен в компактное состояние спеканием — процесс, аналогичный принятому в металлокерамике, — в атмосфере водорода (или водорода, насыщенного парами воды), сплавлением в электрической дуге в вакууме и сплавлением в сфокусированном пучке электронов в атмосфере аргона или гелия.

Молибденовые стержни или бруски, полученные прессованием порошкообразного металлического молибдена на гидравлических прессах в стальных матрицах, нагревают при $1100\text{—}1300^\circ$ в атмосфере водорода, а затем спекают при 2200° в атмосфере водорода или при $1600\text{—}1700^\circ$ в атмосфере водорода, насыщенного парами воды. Спекание осуществляют в установках для спекания или в толстостенных молибденовых лодогках, используя промежуточный слой из порошка Al_2O_3 или ZrO_2 .

Бруски и блоки, полученные таким образом, применяются в качестве электродов в печах для плавления стекла.

С помощью электрической дуги, образующейся между стержнем из металлического молибдена (полученным спеканием прессованного порошка молибдена при 1000° в атмосфере водорода) и медным электродом (в форме охлаждаемого водой тигля), получают молибден в компактном состоянии (плавление в вакууме). Для электрической дуги применяют ток силой 7000 а и напряжением 54—60 в.

В случае молибдена и металлов или сплавов, имеющих высокие температуры плавления и чувствительных к кислороду, азоту и водороду, рекомендуется проводить плавление с помощью сфокусированного пучка электронов в атмосфере аргона или гелия.

ОЧИСТКА

К вредным примесям молибдена относятся сера, мышьяк, фосфор, медь, кислород, азот, водород и углерод.

Очистка металлического молибдена осуществляется пирометаллургическим или электролитическим методом. При плавлении молибдена в высоком вакууме выделяются летучие примеси. Для удаления серы в молибден добавляют марганец, кремний, кальций или силициды железа, кальция, алюминия. С целью уменьшения содержания включенных в молибден азота, кислорода, водорода и углерода к молибдену добавляют бор, торий, иттрий, титан. Часто для раскисления порошкообразного молибдена при плавлении металла добавляют небольшие количества угля.

Упомянутые загрязнения вызывают уменьшение ковкости, тягучести, вязкости, эластичности и механической прочности

металлического молибдена, который становится более твердым и хрупким.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии (в форме проволоки, листов, лент, пластинок, брусков, блоков и т. п.) молибден — металл серебристо-белого цвета; он обладает объемно-центрированной кубической или плотной гексагональной (неустойчивая модификация) кристаллической решеткой. При нагревании амальгамы молибдена выше 300° в вакууме получают тонкий порошок металлического молибдена, который обладает пиррофорными свойствами.

Молибден относится к тяжелым металлам (плотность $10,22 \text{ г/см}^3$ при 20°); т. пл. 2610° (тугоплавок), т. кип. 4830° , твердость 5,5 по шкале Мооса (160 кг/см^2 по Бринеллю). Он парамагнитен и является хорошим проводником тепла и электричества. Значение электропроводности молибдена составляет примерно 30% электропроводности серебра; это больше, чем у никеля, платины, железа, ртути и других металлов.

В компактном состоянии чистый молибден обнаруживает отличные механические свойства: он пластичен, ковек, тягуч, вязок и хорошо поддается прокатке, протяжке, штамповке и др.

Благодаря малому коэффициенту расширения и относительно большой теплопроводности молибден обладает высокой механической прочностью при изменении температуры. Механическая прочность молибдена при повышенных температурах превосходит прочность всех металлов.

Загрязнение углеродом, водородом, серой, азотом ухудшает механические свойства молибдена: он становится твердым, хрупким, ломким и не может легко перерабатываться в изделия.

Металлический молибден можно полировать, шлифовать и сваривать серебром или медью.

Известно множество сплавов молибдена с Be, Al, Ge, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, W, U, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, B, C, Si, P, As, Te и др. Помимо большого числа твердых растворов, которые молибден образует с рядом элементов, известны и многие интерметаллические соединения молибдена, например: Be_2Mo , AlMo_3 , Al_2Mo , Al_3Mo , FeMo , Fe_3Mo_2 , Fe_7Mo_6 , CoMo , Co_2Mo_3 , NiMo , Ni_3Mo , ZrMo , Mo_3Ir , Mo_3Os , Mo_2B , MoB , MoB_2 , Mo_3B_2 , Mo_2B_5 , Mo_2C , MoC , MoSi_2 , Mo_3Si , Mo_3Si_2 , Mo_3Ge , Mo_3Ge_2 , MoGe_2 , MoN , Mo_2N , MoP , Mo_3P , MoP_2 , MoAs_2 , MoAs , MoS_2 , MoS_3 , MoTe_2 , MoTe_3 .

При получении сталей и других сплавов молибден добавляют в виде брикетов MoO_3 , молибдата кальция CaMoO_4 , молибдата железа FeMoO_4 , ферромolibдена или силикомolibдена. Брикеты MoO_3 получают прессованием смеси MoO_3 и смолы на гидравлических прессах под давлением 7 кг/мм^2 .

При обычных условиях металлический молибден устойчив в сухом и влажном воздухе. Температура окисления в сухом воздухе или кислороде определяется степенью измельчения металла. Порошкообразный металлический молибден устойчив на воздухе и в кислороде при комнатной температуре, но при 500° очень быстро окисляется с образованием MoO_3 . В компактном состоянии металлический молибден сохраняет блеск до 200°, темнеет при 300° и медленно окисляется при 500°, превращаясь в MoO_3 . При температуре выше 795° окисление происходит очень быстро и в момент образования MoO_3 сублимируется. Ниже 300° окисная пленка, образующаяся на поверхности металлического молибдена, состоит из MoO_3 , в интервале между 300—700° пленка состоит из MoO_3 и MoO_2 , при окислении молибдена выше 700° образуется только летучий MoO_3 . При горении молибдена в кислороде также образуется MoO_3 .

В обычных условиях вода медленно окисляет тонкий порошок молибдена в молибденовую синь.

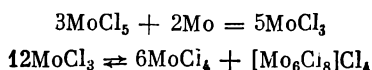
В результате нагревания молибдена (700—800°) в парах воды сначала образуется MoO_2 , который при дальнейшем нагревании превращается в MoO_3 по уравнению



Металлический молибден взаимодействует с фтором (60°), хлором (300°), бромом (600°) и иодом (выше 800°):



Если фтор разбавлен азотом, реакция фторирования молибдена идет примерно при 350°. При действии хлора на молибден (300°) на воздухе (или в присутствии кислорода) либо во влажной атмосфере получают оксихлориды молибдена MoOCl_2 , MoOCl_3 . Если хлор, реагирующий при нагревании с молибденом, разбавлен азотом или двуокисью углерода, пентахлорид молибдена восстанавливается избытком молибдена до трихлорида молибдена MoCl_3 , который диспропорционирует на MoCl_4 и $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$:



Тетрабромид молибдена MoBr_4 обычно загрязнен MoBr_3 и $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$. Нагреванием металлического молибдена с BF_3 получают MoF_6 , а с SOCl_2 при 630° образуется $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.

В результате нагревания молибдена с серой, селеном или теллуром в закрытой трубке могут образоваться сульфиды MoS_2 , Mo_2S_3 , Mo_2S_5 , MoS_3 , селенид MoSe и теллурид MoTe_2 . При 1200° взаимодействие сероводорода с молибденом дает MoS_2 .

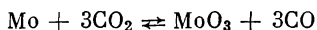
При температуре выше 1500° молибден вступает в реакцию с азотом. В этом случае могут образоваться нитриды Mo_3N , Mo_2N , MoN , которые значительно легче получить действием аммиака на металлический молибден, нагретый до $600-800^{\circ}$.

Путем взаимодействия молибдена с красным фосфором или мышьяком при нагревании в закрытой трубке можно получить соответственно фосфиды MoP , MoP_2 , Mo_3P или арсенид MoAs_2 .

При действии твердого углерода, окиси углерода, карбида кремния и т. п. или углеводородов (смеси CH_4 с H_2 в соотношении 1 : 1 по объему) на металлический молибден, нагретый выше 600° , получают карбиды Mo_2C , MoC , MoC_2 :



При температуре выше 700° двуокись углерода окисляет молибден до MoO_3 , который восстанавливается окисью углерода по обратной реакции:



Действием окиси углерода на металлический молибден, нагретый до 200° , при давлении 200 ат получают бесцветные ромбические кристаллы гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Металлический молибден не реагирует с расплавленными металлами Li , Na , K , Mg , Zn , Pb , Bi , Se даже при нагревании до 800° , но взаимодействует с галлием (выше 300°) и оловом (выше 1000°).

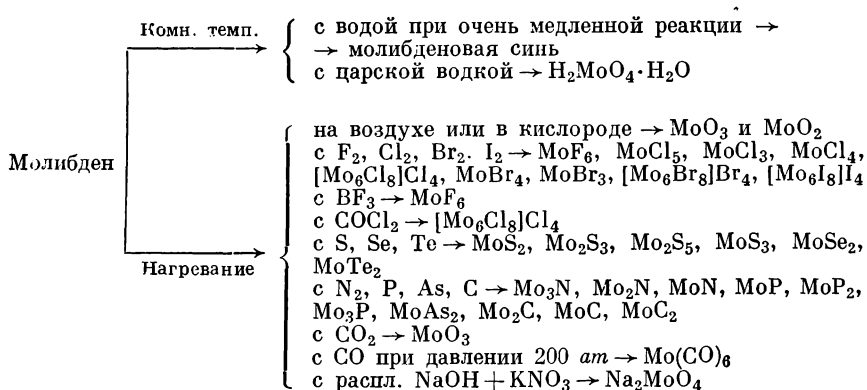
На холоду металлический молибден устойчив к разбавленным кислотам (HCl , HF , HNO_3) и водным растворам щелочей. Он растворяется в HNO_3 при концентрации ниже 10 н., в концентрированных горячих H_2SO_4 , HCl , царской водке, смесях фтористоводородной и азотной или серной и азотной кислот, в окислительно-щелочных расплавах, образованных NaOH с KNO_3 , KClO_3 и др., или перекисях щелочных металлов Na_2O_2 , K_2O_2 . При растворении молибдена в окислительно-щелочных расплавах образуются молибдаты.

При анодном растворении или обработке HNO_3 (концентрация выше 10 н.) металлический молибден пассивируется.

Молибден вытесняет медь и серебро из растворов их солей, бурно реагирует с Na_2O (600°), Na_2O_2 (240°), Na_2SO_4 (430°), Na_2CO_3 (950°), взаимодействует при температуре выше 1600° с тугоплавкими окислами Al_2O_3 , ZrO_2 , BeO , MgO , TiO_2 , ThO_2 .

В интервале температур $400-1200^{\circ}$ водород растворяется в молибдене в небольших количествах.

Химические свойства молибдена иллюстрируются следующей схемой:



С физиологической точки зрения органические соединения молибдена играют роль катализаторов во многих реакциях живых клеток. Молибден в микроколичествах способствует фиксации атмосферного азота в почве азотными бактериями, которые развиваются только в присутствии соединений молибдена. В процессе питания растений молибден играет очень важную роль. В присутствии его солей растения могут противостоять действию многих токсичных солей марганца, цинка, никеля, кобальта, меди и др. Кормовые растения с большим содержанием молибдена токсичны для животных. Внесение в почву ничтожно малых количеств (порядка сотых долей грамма на гектар) молибдата аммония, который считается молибденовым удобрением, вызывает быстрый рост цитрусовых, льна, люцерны, цветной капусты.

Для людей продолжительное вдыхание белого дыма MoO_3 опасно из-за его токсичности.

ПРИМЕНЕНИЕ

Примерно 90% всего количества молибдена применяется в черной металлургии в производстве легированных сталей, коррозионно- и термостойких сталей, инструментальных сталей и в качестве добавок при литье изделий из сталей и чугуна. Из диаграммы термического равновесия сплавов железа — молибден следует, что растворимость молибдена в железе меняется с температурой, например при 1440° она составляет $\sim 24\%$. Добавка 0,1—2% молибдена в хромовые или хромоникелевые стали способствует увеличению механической прочности при высоких температурах, коррозионной стойкости, упругости, твердости, термостойкости, способности к закаливанию и др. Молибденсодержащие стали используются для изготовления инструментов, в авто- и авиапромышленности, для изготовления валов турбин, броневых плит, стволов огнестрельного оружия

и др. Стеллиты — инструментальные стали с содержанием молибдена 5—15%. Стали с карбидом молибдена являются твердыми сплавами и служат для изготовления резцов быстрорежущих инструментов, а также валцов. При сочетании карбида молибдена с карбидом титана получают сверхтвердые сплавы.

Железо-никелевые сплавы с 2—3% молибдена (возможна добавка меди) применяются при изготовлении трансформаторов, кабельных экранов, сердечников для муфт в установках телекоммуникаций. Сплав из 45% Ni, 25% Co, 7% Mo, 23% Fe используется в технике телекоммуникаций.

Молибден используют для получения постоянных магнитов, сплавов для часовых пружин, очень твердых цветных сплавов, коррозионностойких сплавов. Из молибденсодержащих коррозионностойких сплавов изготовляют газовые турбины, трубы для теплообменников, установки для получения вязкого шелка, установки для очистки нефти, корпуса насосов для химической промышленности, зеркала для корабельных сигнальных фонарей, тигли, капсулы, диафрагмы и электроды, используемые при электролизе расплавов.

Благодаря большой механической прочности при температуре выше 870° (но не в окислительной атмосфере!) молибден применяют в ядерных реакторах.

Металлический молибден и его сплавы с железом, никелем, марганцем используются при изготовлении электронных трубок. Проволока из чистого молибдена или сплавов с 20% Mo, 20% Fe, 58% Ni, 2% Mn или 28% Mo, 5% Fe, 2% Mn (остальное никель) служит для оснастки пультов управления флуоресцирующих экранов, сеток накала электронных ламп, деталей рентгеновских трубок и др. Нити, глазки и крючки, на которых крепятся волоски и катоды накаливания, изготовляются из молибдена. Вольфрамовые спирали электрических лампочек накручиваются на сердечник из молибденовой проволоки, который затем растворяется при 60—70° в 50%-ной HNO_3 с добавкой 5% HCl .

В электронной и электропромышленности применяют сплавы из молибдена (20—90%) и вольфрама (80—10%).

Сплав из молибдена (30—60%) и серебра (70—40%) и некоторые сплавы из меди и молибдена используются при изготовлении контактных выключателей. Сплавы из молибдена и тантала применяют вместо платины.

Из молибдена изготовляют детали высокотемпературных печей, работающих в инертной атмосфере или в вакууме.

Из молибдена делают электроды к печам для плавки стекла. Молибденовые стержни служат электродами для сварки с атомарным водородом.

Благодаря малому коэффициенту термического расширения молибден может применяться как материал для сварки металли-

ческих деталей со стеклом. Термопары из чистого никеля и сплавы из никеля с 18% молибдена используются в обжиговых печах, работающих в атмосфере водорода или в другой восстановительной среде. Для измерения температур выше 1900° используют термопары из вольфрама и молибдена.

Молибден служит катализатором в процессах окисления, гидrogenизации, дегидrogenизации, изомеризации, полимеризации, циклизации, конденсации, алкилировании, дегидратации и др.

Молибденовые красители, характеризующиеся высокой стабильностью, интенсивным блеском и превосходной кроющей способностью, служат для изготовления различных красок, пластических материалов, для окраски мехов, кож, волос и др. Из минеральных пигментов очень большое значение имеет молибденовый красный: 76% PbCrO_4 + 14% PbMoO_4 + 10% PbSO_4 . Для увеличения устойчивости органических красителей при хранении рекомендовано применение diaзониевых солей фосфомолибденовой и фосфовольфрамомолибденовой кислот.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно ограниченное число соединений двух-, трех-, четырех- и пентавалентного молибдена и очень много соединений шестивалентного молибдена. Наиболее устойчивы соединения шести- и частично трехвалентного молибдена.

В табл. 42 приведены формулы и указан цвет соединений молибдена, сгруппированных по валентностям. Помимо простых соединений, известно множество координационных соединений молибдена в различных валентных состояниях.

Если в соединениях низших степеней окисления молибден проявляет металлические свойства (основной и восстановительный характер), то в соединениях шестивалентного молибдена в основном проявляются неметаллические свойства (кислотный характер и ковалентные связи).

Несмотря на многообразие окраски соединений молибдена, переход от одной валентности к другой можно проследить по изменению цвета. При восстановлении шестивалентного молибдена в солянокислом растворе получают ряд различно окрашенных комплексов:

$[\text{Mo}^6 + \text{O}_3\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{Mo}^5 + \text{OCl}_5]^{2-}$	$[\text{Mo}^4 + \text{O}_2\text{Cl}_4]^{4-}$	$[\text{Mo}^3 + \text{Cl}_6]^{3-}$	$[\text{Mo}_6^{3+} + \text{Cl}_8\text{Cl}_2]^{2+}$
Бесцветный	Зеленый	Коричневый	Красный	Желтый

Помимо соединений молибдена, отвечающих пяти состояниям валентности, известны нестехиометрические окислы (с промежуточной валентностью между α - MoO_3 и δ - MoO_2), названные молибденовыми синями, металлоорганические производные и соединения включения.

Соединение	Оксиды	Гидроокиси или кислоты	Фториды, окси- фториды, фторо- соединения	Хлориды, оксихло- риды, хлоросоеди- нения
Соединения молибде- на (II)	$\text{MoO}_{0,93-0,97}$ черная	—	—	$[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ желтый $\text{H}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot$ $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_3^+[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot$ $\cdot n\text{H}_2\text{O}$ желтый
Соединения молибде- на (III)	Mo_2O_3 черная	$\text{Mo}(\text{OH})_3$ черно- коричневая	MoF_3 розовый $\text{MoOF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ желтый $\text{K}[\text{MoF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ фиолетовый	MoCl_3 кирпично- красный $\text{MoOCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ коричневый или зеленый $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ корич- нево-красный $\text{K}_2[\text{MoCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ коричнево-крас- ный
Соединения молибде- на (IV)	MoO_2 фио- летово-ко- ричевая $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ черно-ко- ричевая	—	—	MoCl_4 коричневый
Соединения молибде- на (V)	Mo_2O_5 фио- летовая	$\text{MoO}(\text{OH})_3$ красно- коричневая	MoF_5 оливко- во-зеленый $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4$ крас- ный $\text{Me}_2^+[\text{MoOF}_5]\text{H}_2\text{O}$ зеленые	MoCl_5 черный $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ зеле- ный $\text{Me}^+[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ $\text{Me}^+[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ зеленые

Бромиды, оксидбромиды, бромосоединения	Иодиды, оксиидиодиды, иодосоединения	Сульфиды, тиосоли, селениды, теллуриды	Координационные соединения	Соединения включения
$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$ оранжевый	$[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$ красновато-коричневый	—	$\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OH})_6]$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4] \cdot (4-10)\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{I}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]$	MoN , Mo_2N серые MoP_2 , MoP , Mo_3P серо-черные MoC , Mo_2C серые MoSi_2 , Mo_3Si_2 , Mo_3Si серые Mo_2B , Mo_3B_2 , MoB , MoB_2 и Mo_2B_5 серые
MoBr_3 темно-зеленый $\text{MoOBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ желтый	—	Mo_2S_3 серый Mo_2Se_3 серый Mo_2Te_3 серый	$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_7]\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
MoBr_4 черный —	—	MoS_2 черный	$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4]$ $\text{K}_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$ $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_4]$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$	
$\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoOBr}_5]$ желтый $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOBr}_4]$ красный	—	Mo_2S_5 коричневый Mo_2Se_5 черный	$\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ $\text{Ag}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ $\text{H}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}(\text{NCS})_5]$ $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{NCS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$	

Соединение	Окислы	Гидроокиси или кислоты	Фториды, оксифториды, фторосоединения	Хлориды, оксихлориды, хлоросоединения
Соединения молибдена (VI)	MoO ₃ белая	H ₂ MoO ₄ белая H ₂ Mo ₂ O ₇ белая H ₂ MoO ₄ ·H ₂ O лимонно-желтая или синевато-белая Me ^I ₂ MoO ₄ Me ^I ₂ Mo ₂ O ₇ Me ^{II} ₂ MoO ₄ Пероксосоединения H ₂ MoO ₅ · ³ / ₂ H ₂ O H ₂ MoO ₆ , H ₂ MoO ₈ Me ^I MoO ₅ Me ^I ₂ [MoO ₆]·nH ₂ O Me ^I ₂ [MoO ₈] Me ^I ₂ [Mo ₂ O ₁₁]·nH ₂ O Me ^I [Mo ₂ O ₈] Me ^I ₂ [MoO ₃ F ₄]H ₂ O	MoF ₆ белый MoOF ₄ белый MoO ₂ F ₂ белый Me ^I ₂ [MoO ₃ F ₂] Me ^I ₃ [MoO ₃ F ₃] Me ^I [MoO ₂ F ₃]·nH ₂ O Me ^I ₂ [MoO ₂ F ₄]·nH ₂ O Me ^I [MoOF ₅] Me ^I ₂ [MoOF ₆]	— MoOCl ₄ зеленый MoO ₂ Cl ₂ желтовато-белый H ₂ [MoO ₃ Cl ₂] белый Me ^I [MoO ₂ Cl ₃]·nH ₂ O Me ^I ₂ [MoO ₂ Cl ₄]·nH ₂ O Me ^I [Mo ₃ O ₆ Cl ₇]·nH ₂ O

Неорганические соединения

Соединения двухвалентного молибдена

Известно несколько соединений двухвалентного молибдена, а именно окись молибдена MoO_{0,93-0,97}, гексамеры дигалогенидов молибдена и ряд производных этих гексамеров. В соединениях двухвалентный молибден встречается в виде катионов [Mo₆Гал₈]⁴⁺, анионов [Mo₆Гал₈X₆]²⁻ и соединений типа [Mo₆Гал₈(H₂O)₂X₄], где X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻.

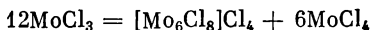
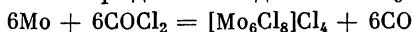
Гексамеры дигалогенидов молибдена окрашены в цвета от желтого до красновато-коричневого, тугоплавки и плохо растворимы в воде. С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено, что гексамерам дигалогенидов молибдена следует приписывать формулы [Mo₆Cl₈]Cl₄, [Mo₆Br₈]Br₄, [Mo₆I₈]I₄.

Окись молибдена, MoO_{0,93} — MoO_{0,97}. При действии паров калия на кислородные соединения молибдена образуется ряд продуктов, содержащих K_{1,5}MoO₃, K_{0,6}MoO₂, которые под действием воды или спирта превращаются в растворимый молибдат, водород и черный трудно растворимый остаток, обладающий сильными восстановительными свойствами и отвечающий составу, среднему между MoO_{0,93} и MoO_{0,97}.

Продолжение табл. 42

Бромиды, оксидбромиды, бромосоединения	Иодиды, оксииды, иодосоединения	Сульфиды, тиосоли, селениды, теллуриды	Координационные соединения	Соединения включения
— MoO ₂ Br ₂ оранжево-красный H ₃ [MoO ₃ Br ₃] желтый		MoS ₃ коричневый Me ₂ I ₂ MoS ₄ красный 3MoS ₃ ·Me ^{II} S оранжевый KMoS ₅ красный MoS ₄ коричневый Me ^I MoO ₃ S Me ² ₂ MoO ₂ S ₂ Me ^I H[Mo ₂ O ₄ S ₃] MoSe ₃ коричневый	Me ₂ I[Mo ₃ O ₁₀]·nH ₂ O Me ₂ I[Mo ₄ O ₁₃]·nH ₂ O Me ₂ I[Mo ₆ O ₂₁]·nH ₂ O Me ₂ I[HM ₆ O ₆ O ₂₁]·nH ₂ O Me ₂ I[H ₂ Mo ₆ O ₂₁]·nH ₂ O Me ₂ I[H ₃ Mo ₆ O ₂₁]·nH ₂ O Me ₂ I[MoMo ₆ O ₂₄]·nH ₂ O Me ₂ I[HM ₇ O ₂₄]·nH ₂ O Me ₂ I[Mo ₈ O ₂₆]·nH ₂ O Me ₂ I[H ₂ Mo ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O Me ₂ I[TeMo ₆ O ₂₄]·nH ₂ O Me ₂ I[PMo ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O Me ₂ I[AsMo ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O Me ₂ I[SiMo ₁₂ O ₄₀]·nH ₂ O	

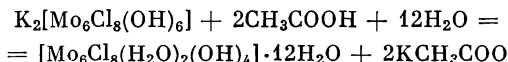
Гексамер дихлорида молибдена, [Mo₆Cl₈]Cl₄, получают действием фосгена на нагретый до 630° металлический молибден, пропусканием паров MoCl₃ (без доступа кислорода), увлекаемых током газообразного CO₂, через нагретую трубку, а также восстановлением пентахлорида молибдена MoCl₅.



Отделение [Mo₆Cl₈]Cl₄ от MoCl₄ основывается на разнице в летучести этих двух соединений. Тетрахлорид молибдена MoCl₄ летуч, в то время как [Mo₆Cl₈]Cl₄ нелетуч и остается в виде желтого аморфного порошка. Безводное соединение [Mo₆Cl₈]Cl₄ имеет плотность 3,714 г/см³ при 25°, устойчиво на воздухе, тугоплавко, плохо растворимо в воде, толуоле, уксусной кислоте и др., растворимо в спирте, эфире, спиртоэфирной смеси, концентрированных кислотах (HCl, HBr, HI) и щелочах. На рис. 10 показана структура катиона [Mo₆Cl₈]⁴⁺.

При обработке безводного соединения [Mo₆Cl₈]Cl₄ избытком щелочи получают растворимые соединения общей формулы Me₂I[Mo₆Cl₈(OH)₈], которые при обработке уксусной кислотой или хлоридом аммония до pH = 9 превращаются в [Mo₆Cl₈(H₂O)₂(OH)₄]·12H₂O. Последние представляют собой

желтые ромбоэдрические кристаллы, растворимые при нагревании в различных кислотах:



При охлаждении раствора $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в HCl (растворение при нагревании) выпадают желтые кубические кристаллы $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

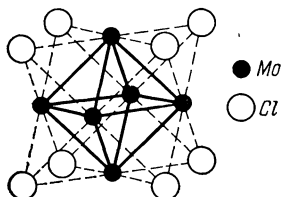


Рис. 10. Структура катиона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$.

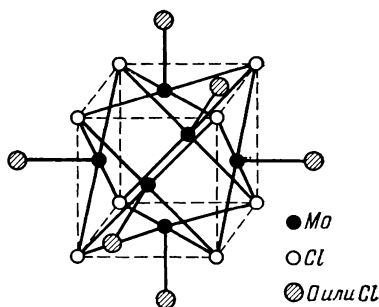
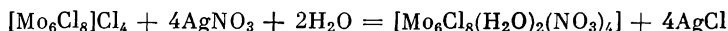


Рис. 11. Структура иона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$.

С водным раствором нитрата серебра $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ взаимодействует по уравнению



Из раствора $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ в HCl (1 : 1) выпадают кристаллы $\text{H}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При обработке соединения $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ хлоридами щелочных металлов получают комплексные соли типа $\text{Me}_2^+[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При обработке $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{OH})_6]$ водным раствором HI образуется $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{I}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Известны также соединения $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4] \cdot 4$ или $10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\text{I}_4] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

В ионе $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ все восемь атомов хлора расположены в углах куба, а шесть атомов молибдена занимают несколько смещенные внутрь позиции в центрах граней куба. Каждый атом молибдена образует четыре почти копланарные связи с четырьмя атомами хлора и обладает двумя неспаренными электронами — один ориентированный к центру комплекса, другой — во внешнюю сторону, что обуславливает октаэдрическую конфигурацию.

На рис. 11 показано строение иона $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{X}_6]^{2-}$, где X может быть галогеном или кислородом, молекулой воды или группой

ОН⁻. Шесть атомов хлора расположены в углах куба, а шесть атомов молибдена — в углах большого октаэдра таким образом, чтобы каждый X был связан с атомом молибдена.

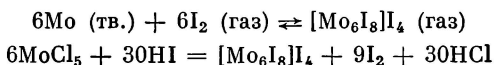
Гексамер дибромид молибдена, $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$, получают действием разбавленных азотом паров брома на нагретый до 600—700° металлический молибден (при этой температуре остальные бромиды молибдена сублимируют или диссоциируют), а также термической диссоциацией трибромида молибдена:



Дибромид молибдена $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$ представляет собой аморфное вещество оранжевого цвета с плотностью 4,88 г/см³ при 20°, тугоплавкое, плохо растворимое в воде, кислотах, царской водке и разбавленных щелочах.

При обработке соединения $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$ избытком щелочи получают растворимые соединения типа $\text{Me}^{\text{I}}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_8(\text{OH})_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$.

Гексамер диiodида молибдена, $[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$, получают на основе обратимой реакции между металлическим молибденом и парами иода при нагревании или восстановлением безводного пентахлорида молибдена MoCl_5 газообразным HI при 250°:



Высвободившийся при этой реакции иод удаляют промыванием CS_2 .

Диiodид молибдена $[\text{Mo}_6\text{I}_8]\text{I}_4$ представляет собой красновато-коричневый аморфный порошок с плотностью 4,3 г/см³ при 20°; он плохо растворяется в воде или спирте, окисляется при температуре выше 250°, восстанавливается водородом при нагревании, реагирует с хлором, бромом и серой, разлагается под действием перегретого пара или щелочей.

Соединения трехвалентного молибдена

Трехвалентное состояние не характерно для молибдена. Известно ограниченное число соединений молибдена, обладающих восстановительным характером и устойчивостью, средней между соединениями низшей и высшей степеней окисления. Наряду с простыми соединениями Mo_2O_3 , $\text{Mo}(\text{OH})_3$, MoF_3 , MoCl_3 , MoBr_3 , Mo_2S_3 известны некоторые координационные соединения трехвалентного молибдена, характеризующиеся большей устойчивостью. У соединений трехвалентного молибдена встречается большое разнообразие расцветок — от желтой, розовой, красной, пурпурной, коричневой, зеленой, фиолетовой, серой до черной.

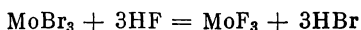
Оксид молибдена, Mo_2O_3 , получают при дегидратации гидроокиси молибдена $\text{Mo}(\text{OH})_3$, при восстановлении калием трехокиси молибдена, растворенного в жидком аммиаке, и при осторожном восстановлении MoO_3 водородом при нагревании.

Оксид молибдена представляет собой матово-черный порошок с плотностью $7,07 \text{ г/см}^3$ при 25° , плохо растворимый в воде. При растворении в HCl получается красный раствор, содержащий катион Mo^{3+} .

Гидроокись молибдена, $\text{Mo}(\text{OH})_3$, получают при обработке соединения молибдена(III) аммиаком или щелочами, восстановлением молибдата аммония водородом в присутствии палладия, катодным восстановлением слегка подкисленного раствора молибдата аммония.

Гидроокись молибдена представляет собой черно-коричневое аморфное вещество, плохо растворимое в воде и разбавленных минеральных кислотах, разлагающее воду в щелочной среде с выделением водорода.

Трифторид молибдена, MoF_3 , получают нагреванием трибромида молибдена MoBr_3 в токе сухого фтористого водорода при 600° :

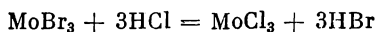
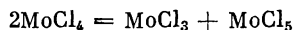
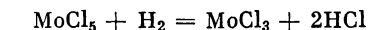


Трифторид молибдена представляет собой твердое вещество розового цвета. Оно устойчиво при нормальных температуре и давлении. При нагревании во влажном воздухе превращается в MoO_3 и HF . Восстанавливается водородом при нагревании, образуя металлический молибден без стадии промежуточных продуктов. По кристаллической структуре MoF_3 изоморфен ReO_3 .

При электрическом восстановлении MoO_3 в присутствии фторида калия образуется соединение $\text{K}[\text{MoF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде фиолетовых кристаллов.

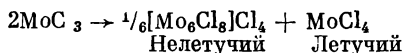
Оксифторид молибдена, $\text{MoOF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в виде светло-желтого осадка получают при действии фторида аммония на $\text{MoOCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе без доступа воздуха.

Трихлорид молибдена, MoCl_3 , получают восстановлением пентахлорида молибдена водородом при 250° , пропусканием паров MoCl_5 (увлекаемых инертным газом) над нагретым порошкообразным металлическим молибденом, диспропорционированием тетрахлорида молибдена при сильном нагревании, пропусканием газообразного HCl над сильно нагретым MoBr_3 :



Кирпично-красные игольчатые кристаллы трихлорида молибдена MoCl_3 относительно устойчивы на воздухе, обладают плотностью $3,578 \text{ г/см}^3$ при 25° , плохо растворимы в воде, спирте

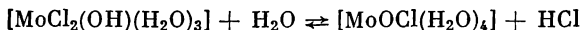
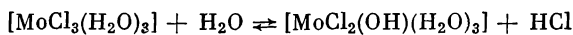
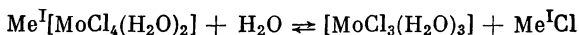
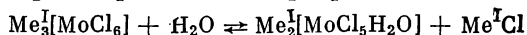
эфире, растворимы в серной кислоте, парамагнитны. При сильном нагревании в атмосфере CO_2 разлагаются по уравнению



Трихлорид молибдена хранят в герметичных сосудах, поскольку на воздухе он медленно превращается в оксихлорид MoOCl .

При обработке MoCl_3 водными растворами щелочей получают черно-коричневый осадок $\text{Mo}(\text{OH})_3$, трудно растворимый в разбавленных кислотах.

При электролитическом восстановлении MoO_3 в соляной кислоте получают красный раствор соединения $\text{MoCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое восстанавливает соли серебра, а также двухвалентной меди и ртути. При добавлении спирта или при упаривании раствора, полученного обработкой трихлорида молибдена раствором KCl , выпадают коричнево-красные кристаллы $\text{K}_2[\text{MoCl}_5\text{H}_2\text{O}]$ или $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$. Известны гексахлоромолибдаты типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoCl}_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ ; при гидролизе они превращаются в $\text{MoOCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:



При действии раствора KCN на комплекс $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ без доступа кислорода в присутствии спирта осаждается черный комплекс $\text{K}_4[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$, который растворяется в воде и окисляется на воздухе в соединение желтого цвета $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором молибден четырехвалентен. При обработке плавиковой кислотой твердого MoCl_3 последний превращается в MoF_3 .

Кислородные кислоты превращают трихлорид молибдена в молибденовую кислоту.

Известно несколько соединений MoCl_3 с аммиаком и различными органическими аминами, например $[\text{Mo}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{MoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$, $[\text{MoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{MoCl}_3\text{Амин}_3]$.

Оксихлорид молибдена, $\text{MoOCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{MoOCl}(\text{H}_2\text{O})_4]$, существует в виде двух модификаций — коричневой и зеленой. Обе они растворимы в воде, легко окисляются на воздухе и являются восстановителями по отношению к соединениям меди(II), ртути(II), железа(III) и серебра(I).

Осадок коричневой модификации образуется при обработке конц. HCl ацетонового раствора соединений молибдена(III), а зеленой модификации — при добавлении ацетона к солянокислому раствору соединения молибдена(III). Обе модификации получают в отсутствие окислительных реагентов.

Трибромид молибдена, MoBr_3 , получают одновременно с MoBr_4 при действии паров брома на нагретый до $350\text{--}400^\circ$ металлический молибден, нагреванием смеси паров MoCl_5 и сухого HBr при $425\text{--}525^\circ$, пропусканием паров брома, разбавленных азотом, над нагретым до $450\text{--}500^\circ$ металлическим молибденом с последующим промыванием получившегося продукта холодным раствором HBr .

Зеленые игольчатые кристаллы трибромида молибдена плохо растворимы в воде и кислотах, диссоциируют при нагревании без доступа воздуха на MoBr_2 и бром, растворяются в пиридине и NH_4OH , превращаются в $\text{Mo}(\text{OH})_3$ под действием щелочей. Газообразный аммиак восстанавливает MoBr_3 до металлического молибдена. Из раствора трибромида молибдена в пиридине выпадает соединение $\text{MoBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

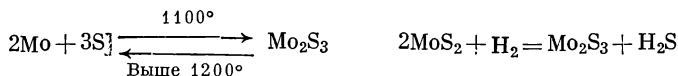
Комплексный оксидобромид молибдена, $\text{MoOBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{MoOBr}(\text{H}_2\text{O})_4]$, осаждается при добавлении ацетона к раствору, полученному при электролизе раствора молибденовой кислоты в бромистоводородной кислоте.

Соединение $\text{MoOBr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой светло-желтый распыляющийся на воздухе порошок; он растворяется в воде, окисляется на воздухе и обладает восстановительными свойствами.

Гекса(тиоцианато)молибдат калия, $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, получают действием KSCN на $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ или электролитическим восстановлением солянокислых растворов MoO_3 в присутствии тиоцианатов щелочных металлов $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; образует желтые псевдогексагональные кристаллы, которые очень легко окисляются.

Известны также соединения $\text{Na}_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$.

Сульфид молибдена (трисульфид молибдена), Mo_2S_3 , получают прямым взаимодействием элементов при 1100° или восстановлением дисульфида молибдена водородом при нагревании:



Сульфид молибдена образует иглы серо-стального цвета с плотностью $5,91 \text{ г/см}^3$, более твердые, чем молибденит, диссоциирующие на молибден и серу при сильном нагревании, плохо растворимые в разбавленных кислотах и окисляющиеся под действием конц. HNO_3 .

Гидратированный сульфид молибдена, $\text{Mo}_2\text{S}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выпадает при пропускании H_2S через подкисленные растворы солей молибдена(III).

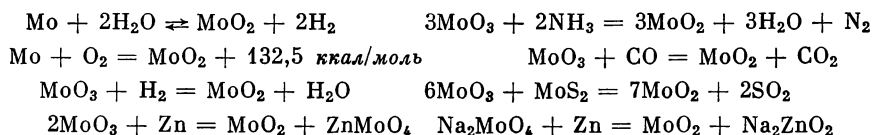
Помимо перечисленных выше известны и другие соединения молибдена(III), например Mo_2Se_3 , Mo_2Te_3 , $\text{Mo}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mo}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$.

Соединения четырехвалентного молибдена

Известно ограниченное число соединений четырехвалентного молибдена, например $\delta\text{-MoO}_2$, MoCl_4 , MoBr_4 , MoS_2 , $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4]$, $\text{K}_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$, $\text{Me}_2[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$ и др.

Двуокись молибдена не проявляет ни кислотных, ни основных свойств, кристаллизуется в решетке типа рутила. Тетрахлорид и тетрабромид молибдена — легко летучие соединения, гидролизующиеся при соприкосновении с водой. Дисульфид молибдена, будучи самым устойчивым сульфидом молибдена, встречается в природе в виде минерала молибденита. Наиболее устойчивый комплекс молибдена(IV) — $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Что касается цвета, то простые соединения четырехвалентного молибдена окрашены в коричневый или черный цвет, а координационные соединения — в желтый, красный, синий или фиолетовый.

$\delta\text{-Двуокись молибдена}$, MoO_2 , получают окислением металлического молибдена смесью паров воды и водорода при $700\text{--}800^\circ$, легким нагреванием порошкообразного металлического молибдена на воздухе, восстановлением трехокиси молибдена водородом при $600\text{--}700^\circ$, восстановлением MoO_3 при нагревании с аммиаком, смесью $\text{CO} + \text{CO}_2$, MoS_2 , цинком, кадмием, магнием, металлическим молибденом, а также восстановлением при нагревании молибдатов щелочных металлов металлическим цинком:



При восстановлении молибденовой кислоты кипячением с порошкообразным металлическим молибденом получают раствор, меняющий свою окраску с синей, зеленой, желтой до коричневой, из которого при подкислении или подщелачивании выпадает осадок $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ черно-коричневого цвета.

$\delta\text{-Двуокись молибдена}$ образует серый аморфный порошок или фиолетово-коричневые моноклинные кристаллы с плотностью $6,47 \text{ г/см}^3$; они устойчивы на воздухе, медленно сублимируются в вакууме при 1100° , разлагаются при 1977° на MoO_3 и металлический молибден, парамагнитны, обладают свойствами полупроводников, плохо растворимы в воде, кислотах и щелочах.



Водород восстанавливает нагретую до $950\text{--}1100^\circ$ двуокись молибдена до металлического молибдена. При высокой температуре пары воды и двуокись углерода окисляют MoO_2 в MoO_3 . Выше 300° хлор превращает двуокись молибдена в оксихлорид молибдена(VI).

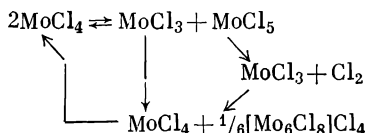
Двуокись молибдена растворяется в растворе сульфата железа(III) и в растворах кислот окислителей. При нагревании без доступа воздуха или кислорода гидроокиси щелочноземельных металлов превращают MoO_2 в окрашенные молибдаты(IV), например BaMoO_3 — красный, SrMoO_3 — черный.

Азотная кислота и аммиачные растворы солей серебра окисляют MoO_2 до MoO_3 .

Тетрахлорид молибдена, MoCl_4 , получают нагреванием при 250° в запаянной трубке двуокиси молибдена с раствором хлора в CCl_4 или диспропорционированием сильно нагретого трихлорида молибдена в атмосфере газообразного CO_2 :



Тетрахлорид молибдена представляет собой расплывающийся очень тонкий коричневый порошок, который легко сублимируется в желтые пары (т. пл. 317° , т. кип. 322°); он чувствителен к воздуху, свету, повышенной температуре и влажности, растворяется в спирте и кислотах (HNO_3 , H_2SO_4), разлагается в воде, эфире и при нагревании. Если нагревание тетрахлорида молибдена проводится в сухой инертной атмосфере, то образуются неустойчивые галогениды MoCl_3 , MoCl_5 и в конечном результате $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$:



При нагревании во влажном воздухе MoCl_4 превращается в MoO_2Cl_2 .

Тетрабромид молибдена, MoBr_4 , получают пропусканием паров брома (увлекаемых током газообразного CO_2) над нагретым до $525\text{--}625^\circ$ металлическим молибденом:

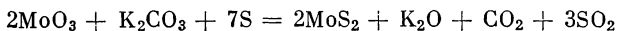
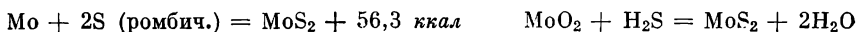


Тетрабромид молибдена образует расплывающиеся на воздухе блестящие черные иглы, которые плавятся при 337° , кипят при 347° , растворяются в воде и разлагаются щелочами. При сильном нагревании тетрабромид молибдена разлагается по уравнению

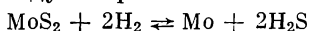


Дисульфид молибдена, MoS_2 , встречается в природе в виде минерала молибденита. Его получают нагреванием стехиометрической смеси молибдена и серы в стальной трубке, нагреванием MoO_3 , MoO_2 или $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с расплавленной смесью K_2CO_3 и серы, нагреванием молибдата аммония с серой, обработкой H_2S нагретой трехокиси молибдена или кислой суспензии

MoO_2 , а также разложением трисульфида молибдена или тиомолибдата аммония ($\sim 800^\circ$):



Дисульфид молибдена представляет собой диамагнитные черные металлоподобные кристаллы с плотностью $4,80 \text{ г/см}^3$, твердостью 1—1,5 по шкале Мооса (оставляют черный след на бумаге), сублимирующиеся в инертной атмосфере при 450° . Вещество плавится под давлением при 1185° , при нагревании без доступа воздуха диссоциирует на Mo_2S_2 и серу (в вакууме диссоциация может идти до металлического молибдена), реагирует с парами воды или водородом при сильном нагревании, превращается в MoO_3 при нагревании на воздухе при 550° :



Гексагональные кристаллы дисульфида молибдена имеют форму пластинок и расслаиваются перпендикулярно главной оси на очень тонкие лепестки. В кристаллической решетке MoS_2 (рис. 12) каждый атом молибдена расположен в центре шести атомов серы, находящихся в углах треугольной призмы. Расстояние $\text{Mo} - \text{S}$ равно $2,41 \text{ \AA}$, расстояние $\text{Mo} - \text{Mo}$ в той же проекции $3,15 \text{ \AA}$, а между соседними слоями — $6,26 \text{ \AA}$.

Концентрированные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4) при нагревании превращают дисульфид молибдена в молибденовую кислоту.

При сплавлении MoS_2 с сульфидами щелочных металлов или при растворении MoS_2 в полисульфиде аммония получают растворимые тиосоли, например по уравнению

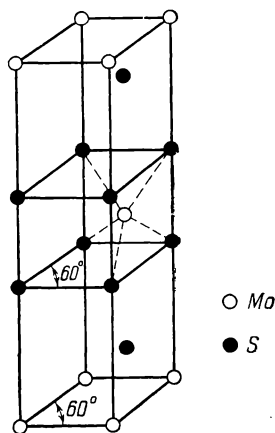
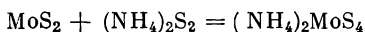


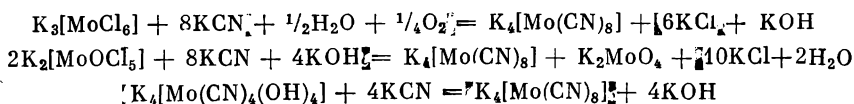
Рис. 12. Структура MoS_2 .

При комнатной или пониженной температуре молибденит является полупроводником, который может быть использован как детектор высокой частоты, выпрямитель или транзистор.

Дисульфид молибдена используется в качестве сухой смазки, в смесях с маслами или в жидких смазках, в качестве наполнителя пластмасс, каучуков и др. Смазки с MoS_2 на основе силикона предназначены для эксплуатации при высоких температурах ($\sim 400^\circ$).

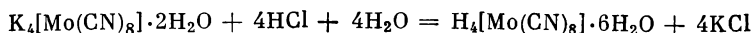
Ацидосоединения молибдена(IV), содержащие координированные CN^- -группы. Эти соединения могут быть получены реакцией замещения из других комплексов молибдена(IV), окислением комплексов молибдена(III) или перегруппировкой соединений молибдена(V) в присутствии цианидов щелочных металлов.

Октацианомолибдат калия, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают нагреванием на воздухе соли $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ с KCN, обработкой калиевого производного оксихлорида молибдена(V) $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ избытком KCN и KOH, обработкой KCN тетрацианотетрагидроксомолибдата(IV) калия:



Соединение $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует диамагнитные желтые ромбоэдрические кристаллы с плотностью $1,94 \text{ г/см}^3$, которые растворяются в воде и спирте и плохо растворимы в эфире. Водные растворы $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют щелочную реакцию, не разлагаются щелочами или разбавленными кислотами и при обработке водными растворами солей серебра, таллия, меди или кадмия образуют трудно растворимые октацианомолибдаты.

При действии конц. HCl на $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуются желтые игольчатые кристаллы $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:



Получающийся в этой реакции KCl выпадает в осадок при добавлении спирта.

Ион $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ устойчив и имеет структуру, изображенную на рис. 13.

Тетрацианотетрагидроксомолибдат калия, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{OH})_4(\text{CN})_4]$, получают при обработке производного $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ строго определенным количеством KCN (на 1 моль комплекса 4 моля KCN) и к последовательно изменяющему окраску (коричневый, зеленый,

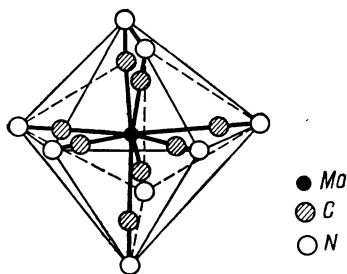
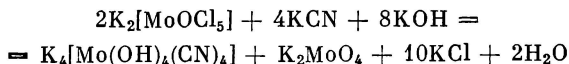


Рис. 13. Структура иона $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$.

синий) раствору добавляют твердый КОН для осаждения комплекса.



Соединение $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$, окрашенное в красно-фиолетовый цвет, менее устойчиво, чем $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$. При нагревании или при дегидратации в вакууме (над конц. H_2SO_4) соединения $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$, вероятно, образуется соединение $K_4[MoO_2(CN)_4]$ синего цвета, а при действии избытка цианида калия на $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4]$ получают $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$.

Помимо описанных выше известны и другие соединения четырехвалентного молибдена, например $MoSe_2$, $MoTe_2$, $K_3[Mo(OH)_3(H_2O)(CN)_4] \cdot nH_2O$, $Me_2[Mo(NCS)_6]$, $MoOC_2O_4 \cdot nH_2O$, $Me_4^I MoO_4$ и др.

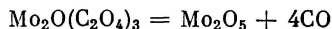
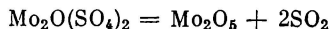
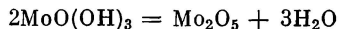
Соединения пятивалентного молибдена

Для молибдена пятивалентное состояние не характерно, и известно лишь немного соединений (особенно ковалентных) пятивалентного молибдена. К простым соединениям относятся Mo_2O_5 , $MoO(OH)_3$, MoF_5 , $MoCl_5$ и Mo_2S_5 .

Растворы соединений молибдена(V) получают из соединений молибдена(VI) путем контролируемого электролитического восстановления или восстановлением иодистоводородной кислотой в кислой среде.

Соединения молибдена(V) обладают коричневой, красной, фиолетовой, зеленой или черной окраской.

Пятиокись молибдена, Mo_2O_5 , получается в виде темно-фиолетового порошка при дегидратации гидроокиси молибдена $MoO(OH)_3$ в токе газообразного CO_2 (или азота), а также разложением соединений $Mo_2O(SO_4)_2$, $Mo_2O(C_2O_4)_2$ в токе азота:



Гидроокись молибдена, $MoO(OH)_3$, получают дегидратацией коричневого осадка $Mo(OH)_5$, полученного обработкой раствора соединений молибдена(V) аммиаком или ацетатом натрия. Это красновато-коричневое вещество, плохо растворимое в воде и растворимое в кислотах, гидроокисях и карбонатах щелочных металлов.

Пентафторид молибдена, MoF_5 , получают действием фтора на гексакARBонил молибдена $Mo(CO)_6$ при -75° .

Пентафторид молибдена представляет собой оливково-зеленое твердое вещество, плавящееся при 77° с превращением в желтую жидкость с т. кип. $215,6^\circ$.

Оксифторид молибдена, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4$. При пропускании HF над нагретым до $300\text{--}400^\circ$ MoO_3 образуется красный сублимат $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4$, который синее на воздухе; он плохо растворим в воде, а при растворении в плавиковой кислоте образует бесцветный раствор.

Известны оксипентафторомолибдаты общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ зеленого цвета, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}$.

Пентахлорид молибдена, MoCl_5 , получают действием сухого хлора (в отсутствие кислорода и воды) на свежевосстановленный порошкообразный металлический молибден, нагретый до $650\text{--}700^\circ$, а также действием раствора хлора в CCl_4 на MoO_3 при 240° в запаянной стеклянной трубке:



Во влажной атмосфере, насыщенной кислородом, образуется не MoCl_5 , а оксихлориды MoOCl_3 , MoO_2Cl_2 .

Соединение MoCl_5 представляет собой расплывающиеся на воздухе черные кристаллы (похожие на кристаллы сублимированного йода) с плотностью $2,927 \text{ г/см}^3$; они плавятся при 194° , превращаясь в черную жидкость, которая кипит при 268° с выделением темно-красных паров.

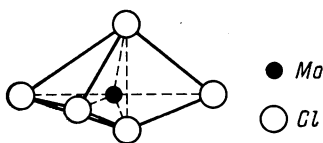
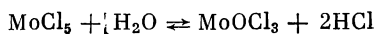


Рис. 14. Структура MoCl_5 .

Пентахлорид молибдена очищают перегонкой в атмосфере хлора или двуокиси углерода.

В кристалле MoCl_5 пять атомов хлора (рис. 14) расположены в вершинах треугольной бипирамиды и находятся на равном расстоянии от центрального атома молибдена; расстояние $\text{Mo} - \text{Cl}$ равно $2,27 \text{ \AA}$.

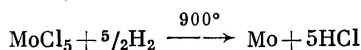
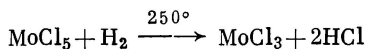
Пентахлорид молибдена парамагнитен, растворяется в безводном эфире (образуя красновато-коричневый раствор), спиртах, кетонах, альдегидах, аминах, углеводородах; он гидролизуется при соприкосновении с водой или во влажном воздухе, превращаясь в оксихлорид молибдена MoOCl_3 , а при нагревании в сухом воздухе превращается в MoO_2Cl_2 .



Для предотвращения гидролиза MoCl_5 хранят в герметичных склянках или в запаянных стеклянных ампулах.

При хранении на воздухе кристаллы MoCl_5 разрушаются, становятся серыми, затем расплываются в жидкость, выделяют HCl и цвет последовательно меняется через желтый, зеленый до синего.

При нагревании водород восстанавливает пары MoCl_5 по уравнениям

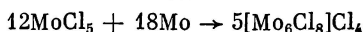


Пропусканием нагретой смеси паров MoCl_5 с водородом над стальными деталями осуществляется цементация стали молибденом.

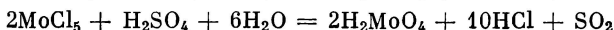
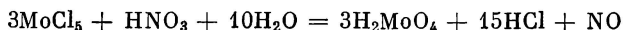
При сильном нагревании MoCl_5 в атмосфере инертного газа образуются MoCl_3 и хлор:



Пентахлорид молибдена может быть восстановлен при 350° металлическим молибденом по уравнению



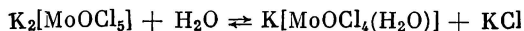
Азотная и концентрированная серная кислоты окисляют MoCl_5 до молибденовой кислоты:



Известны аддукты: $\text{MoCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{MoCl}_5 \cdot \text{PCl}_5$, $\text{MoCl}_5 \cdot 9\text{NH}_3$, $\text{MoCl}_5 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и др.

Пентахлорид молибдена является катализатором в реакциях Фриделя — Крафта и в реакциях галогенирования.

Оксипентахлоромолибдат калия, $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$. Если добавить KCl и пропускать ток газообразного HCl через солянокислый раствор молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, к которому была добавлена HI , образуется зеленый осадок $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$; последний растворяется в воде с гидролизом:



Соединение $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ можно также получить электролизом солянокислых растворов молибдата калия, используя в качестве катода платиновую чернь.

Известны также оксихлороаквомолибдаты общей формулы $\text{Me}^I[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Me}^I[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+$ и др. Это соли зеленого цвета, гидролизуются во влажном воздухе или при соприкосновении с водой.

Аддукты оксихлорида молибдена (V). $\text{MoOCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ получают действием влажного этилового эфира на пентахлорид молибдена. Он образует зеленые игольчатые кристаллы. $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ также представляет собой зеленые кристаллы.

Производные оксибромида молибдена(V). Известны производные оксибромида молибдена(V) общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOBr}_5]$ желтого цвета и $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOBr}_4]$ красного цвета, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+$, Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Mg}^{2+}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}^+$.

Пентасульфид молибдена, $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При пропускании H_2S через раствор, полученный восстановлением молибдата аммония цинком в сернокислой среде, получают коричневый осадок $\text{Mo}_2\text{S}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который растворим в сильных кислотах или растворах щелочей и полностью дегидратируется до Mo_2S_5 при нагревании в атмосфере CO_2 .

Октацианомолибдаты(V). При анодном окислении или окислении перманганатом калия в кислой среде соединения $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ получают октацианомолибдат(V) калия $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ — соль красного цвета. Известен также комплекс $\text{Ag}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, который под действием соляной кислоты превращается в $\text{H}_3[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Последний неустойчив и разлагается на свету (как и соль калия).

Комплексы молибдена(V), содержащие координированную тиоцианатную группу. При обработке производных $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOCl}_5]$ различными тиоцианатами можно получить соединения общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}(\text{NCS})_5]$ зеленого цвета или $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{NCS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ красного цвета. Были получены кислоты $\text{H}_2[\text{MoO}(\text{NCS})_5]$, $\text{H}_2[\text{MoO}_2(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_4[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{NCS})_8]$ и плохо растворимые соли этих кислот с различными органическими основаниями.

Помимо приведенных выше известны и другие соединения молибдена(V), например Mo_2Se_5 , $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{H}[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{MoO}_4$.

Соединения шестивалентного молибдена

Известно очень много устойчивых соединений электроположительного шестивалентного молибдена. Большинство из них являются координационными соединениями.

К соединениям молибдена высшей степени окисления относятся трехокись (или молибденовый ангидрид) MoO_3 , гексафторид MoF_6 (единственный галогенид), трисульфид MoS_3 , триселенид MoSe_3 , оксигалогениды MoOX_4 (где X — фтор или хлор), MoO_2X_2 (где X — фтор, хлор, бром), оксигалогеносоли $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}_2\text{X}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_3\text{X}_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{MoO}_4\text{X}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где X — фтор или хлор), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOF}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoOF}_6]$, тиосоли $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MoS}_4$, окситиосоли, молибденовые кислоты H_2MoO_4 , $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$, оксигалогеномолибденовые кислоты $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$, $\text{H}_3[\text{MoO}_3\text{Br}_3]$, молибдаты, изополисоединения, гетерополисоединения и пероксоединения.

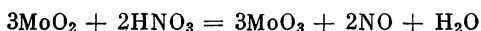
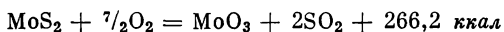
Соединениям шестивалентного молибдена присуща широкая гамма расцветок — от белого, желтого, оранжевого, красного, коричневого до зеленого цветов.

У соединений шестивалентного молибдена (в отличие от соответствующих соединений низших степеней окисления) более отчетливо выражены кислотные свойства и ковалентный характер связей, в большей степени проявляется склонность к комплексообразованию.

Соединения шестивалентного молибдена могут быть восстановлены в кислой среде металлическим цинком, дихлоридом олова, сернистым газом; его растворы последовательно окрашиваются в синий, зеленый, коричневый, красный и желтый цвета.

Частичным восстановлением MoO_3 или H_2MoO_4 были получены молибденовые сини, которые являются нестехиометрическими соединениями.

α -Трехокись молибдена (молибденовый ангидрид), MoO_3 , получают прокаливанием молибдена на воздухе при 570° , окислением на воздухе примерно при 600° порошкообразного металлического молибдена или окислов $\text{MoO}_{0,90-0,97}$, Mo_2O_3 , MoO_2 , Mo_2O_5 , прокаливанием на воздухе (или в токе кислорода) при $450-500^\circ$ гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или в ячейке из нержавеющей стали при 150° молибденовой кислоты, а также окислением двуокиси молибдена азотной кислотой или нитратом серебра.

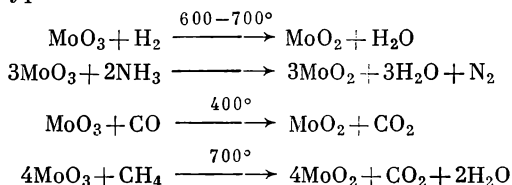


Прокаливание гептамолибдата аммония осуществляется на воздухе с целью дополнительного окисления продуктов восстановления MoO_3 аммиаком*. Очищенный сублимацией α - MoO_3 представляет собой слабо парамагнитные двулучепреломляющие белые и блестящие, как снег (желтеющие при нагревании), орторомбические кристаллы слоистой структуры с плотностью $4,69 \text{ г/см}^3$ при 21° ; т. пл. 795° (сублимируются при 740°), т. кип. 1257° , разлагаются при нагревании до $\sim 1700^\circ$. Если трехокись молибдена содержит в коллоидном состоянии окислы молибдена низших степеней окисления, то она окрашена в зеленовато- (или синевато-) белый цвет.

Очистка молибденового ангидрида осуществляется сублимацией в фарфоровых или кварцевых трубках (открытых с обеих сторон) при $800-850^\circ$ в течение 2—3 час.

* В процессе разложения аммонийных соединений Mo(VI) происходит очень незначительное восстановление аммиаком шестивалентного молибдена и в препаратах наблюдается образование следов синей. — Прим. ред.

Водород, окись углерода, аммиак, метан и другие углеводороды при нагревании восстанавливают трехокись молибдена до двуокиси по уравнениям



Восстановление водородом возможно до металлического молибдена, а восстановление окисью углерода или метаном — до металлического молибдена, загрязненного карбидами молибдена.

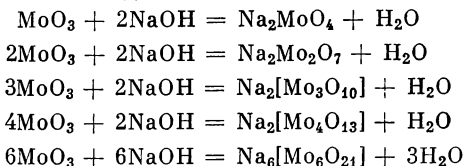
Натрий, калий, магний, кальций, алюминий, металлы подгруппы церия, кремний, углерод и др. при нагревании восстанавливают трехокись молибдена до металлического молибдена. Восстановление MoO_3 щелочными металлами или магнием происходит с большим выделением энергии и сопровождается взрывом. При описании получения металлического молибдена рассматривались процессы, основанные на восстановлении MoO_3 кальцием, алюминием, металлами цериевого ряда и углеродом. При электролитическом восстановлении MoO_3 в HCl получают растворы MoCl_3 .

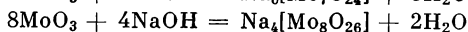
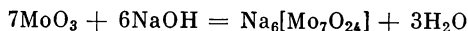
Действием газообразного хлора, хлоридов $\text{Me}^{\text{I}}\text{Cl}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ и др.), CCl_4 , PCl_5 , FeCl_3 на трехокись молибдена при нагревании получают оксихлорид молибдена MoO_2Cl_2 . При нагревании трехокиси молибдена в токе H_2S образуется MoS_2 .

При нагревании трехокиси молибдена при $150-300^\circ$ в токе сухого HCl получается соединение $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ или $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$, которое сублимируется в виде белых игл, растворимых в воде; гидролизом последних получают молибденовую кислоту $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Трехокись молибдена растворима в воде (1,5 г/л при 100°). При ее растворении в избытке растворов щелочей или карбонатов щелочных металлов получают молибдаты общей формулы $\text{Me}_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Из раствора MoO_3 в NH_4OH при разбавлении выделяется $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При сплавлении смеси MoO_3 с щелочами, карбонатами и боратами щелочных металлов можно получить в зависимости от взятых соотношений молибдаты или изополимолибдаты:





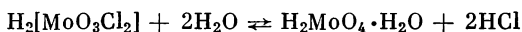
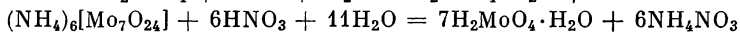
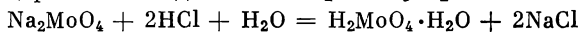
Трехокись молибдена взаимодействует со многими минеральными и органическими кислотами. Она используется при получении металлического молибдена и его многочисленных соединений, а также ферромolibдена.

Молибденовые кислоты (гидраты трехокиси молибдена). Известны четыре молибденовые кислоты или гидраты молибденового ангидрида, а именно: H_2MoO_4 или $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ * или $2\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$ или $4\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Последняя существует в тримерной форме и называется метамолибденовой.

Молибденовая кислота, H_2MoO_4 , представляет собой мелкие белые кристаллы (кажущиеся гексагональными), выделяется концентрированием при 40—70° водных растворов кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Молибденовая кислота, $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, выпадает в виде белых кристаллов при нагревании (90—95°) в течение нескольких дней 1 вес. ч. H_2MoO_4 с 10 вес. ч. смеси HCl (1 об. ч.) с водой (4 об. ч.) и несколькими каплями HNO_3 .

Молибденовая кислота, $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получается при обработке теплых (60—70°) концентрированных растворов молибдатов ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2MoO_4) или гептамолибдата аммония разбавленными растворами кислот (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) до $\text{pH} = 3-2$ или при гидролизе соединения $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$:



Кислота $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ существует в виде двух модификаций — одна лимонно-желтая, плохо растворимая в воде, другая — голубовато-белая, растворимая в воде. Обе модификации растворяются в водных растворах щелочей или концентрированных кислот. В зависимости от взятых соотношений молибденовой кислоты и щелочи или кислоты можно получить молибдаты щелочных металлов, изополисоединения и гетерополисоединения.

При хранении $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в эксикаторе над конц. H_2SO_4 образуется H_2MoO_4 , который во влажном воздухе вновь гидратируется.

Водный раствор растворимой в воде модификации $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 40° полностью прозрачен, а через несколько дней начинает опалесцировать, что связано с выпадением H_2MoO_4 .

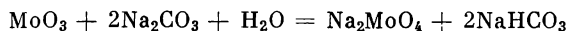
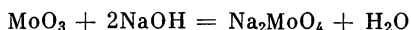
Молибденовая кислота, $\text{H}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}]$, — сильная кислота, она образуется в растворе при подкислении водных растворов молиб-

* Вопрос о существовании димолибденовой кислоты является предметом научной дискуссии. — Прим. ред.

датов (до $pH = 2$) минеральной кислотой (например, HCl). Следует отметить, что в более кислых растворах образуется не $H_2[Mo_4O_{13}]$, а MoO_2Cl_2 .

Предполагается также существование додекамолибденовой (или метамолибденовой) кислоты $H_6[H_2Mo_{12}O_{40}]$.

Молибдаты, изополимолибдаты и гетерополимолибдаты. При растворении трехокиси молибдена MoO_3 в растворах щелочей или карбонатов щелочных металлов образуются простые молибдаты щелочных металлов типа $Me_2^I MoO_4$, где $Me^I = Na^+, K^+$:

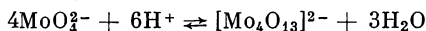
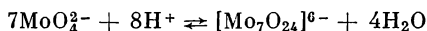
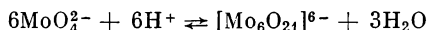


При добавлении отдельными порциями минеральных кислот к растворам простых молибдатов, полученных растворением трехокиси молибдена в растворах молибдатов щелочных металлов, можно получить за счет конденсации различные изополисоединения молибдена, состав которых зависит от условий реакции — концентрации, температуры, pH , времени.

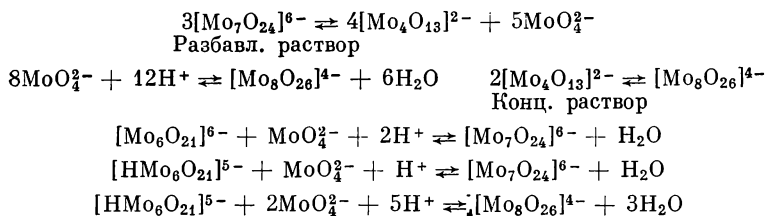
Наиболее устойчивыми анионами изополисоединений молибдена являются $[Mo_6O_{21}]^{6-}$, $[HMo_6O_{21}]^{5-}$, $[H_2Mo_6O_{21}]^{4-}$, $[H_3Mo_6O_{21}]^{3-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ или $[MoMo_6O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[Mo_4O_{13}]^{2-}$, $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, $[H_2Mo_8O_{26}]^{2-}$, $[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$ *.

В щелочных растворах с $pH > 6,5$ устойчивы простые молибдаты, содержащие анион MoO_4^{2-} ; при $pH = 6,5-5,5$ простые молибдаты находятся в равновесии с гексамолибдатами (анионы которых упоминались выше); при $pH = 5,5-4$ в равновесии находятся гексамолибдаты и гептамолибдаты; при $pH = 4-1,2$ в равновесии находятся гексамолибдаты с октамолибдатами, гептамолибдаты с тетрамолибдатами и октамолибдаты с тетрамолибдатами; при $pH = 1,25$ устойчивы додекамолибдаты (соответственно додекамолибденовая кислота) и при $pH \sim 1$ возможно образование соединений с радикалом MoO_2^+ , а при $pH \sim 0,9$ выпадает трехокись молибдена.

Конденсация в кислой среде аниона MoO_4^{2-} в гекса-, гепта-, тетра- или молибдат-анионы может осуществиться по следующим уравнениям:



* В отечественной научной литературе (в случае Mo и W) полиионы, выделяемые из водных растворов, называются аквополиионами. Полисоединения, полученные сплавлением MoO_3 с окислами металлов, называются изополисоединениями. — *Прим. ред.*



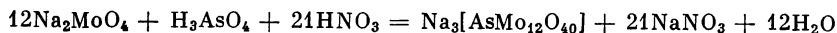
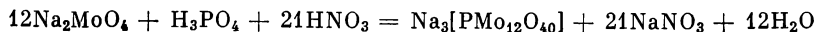
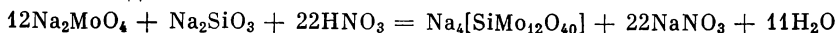
При снижении рН и увеличении концентрации раствора гексамолибденовой или тетрамолибденовой (соответственно октамолибденовой) кислоты можно получить додекамолибденовую кислоту.

Помимо названий, данных изополисоединениям по количеству атомов молибдена в соответствующей молекуле, применяют такие названия, как парамолибдат для гекса- и гептамолибдатов и метамолибдаты для додекамолибдатов. Классификация изополисоединений (изополикислот, изополисолей) молибдена осуществляется по количеству атомов молибдена в анионе соответствующего соединения.

При подкислении смеси растворов двух или нескольких простых солей, например $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_4$ или $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$, или при смешивании кислот этих солей (взятых в определенных соотношениях) можно получить гетерополисоединения ряда 12; 11; 9; $8\frac{1}{2}$; 6; 5; 3; $2\frac{1}{2}$. Наиболее многочисленные и устойчивые соединения принадлежат ряду 12 и 6.

По номенклатурной системе гетерополисоединений сначала называют центральный анион (комплексобразователь), например кремне-, мышьяко-, теллуро-, иодо- и др., затем число и природу координационных групп (например, $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — кремне-12-молибденовая кислота) либо название гетерополисоединений начинают с греческого числительного, которое показывает соотношение между координационными группами и центральным атомом комплекса, затем следует название координированных групп и название простого аниона или соответствующей центральному атому кислоты соответствующей степени окисления (например, $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — 12-молибдокремневая кислота).

Ниже приводятся несколько реакций получения 12-гетерополимолибдатов:



Все 12-гетерополимолибдаты образуются в виде желтых осадков.

Известно много 6- и 12-гетерополисоединений, которые содержат комплексные анионы с молибденом и кислородом, и значительно меньше содержащих теллур, фосфор, мышьяк, кремний,

германий, церий и других кислотообразователей. Несколько примеров 6- и 12-гетерополисоединений с молибденом: $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$, $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $Me_3^{II}[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 58H_2O$ (где $Me^{II} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$), $Me_3^{II}[PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 48H_2O$ (где $Me^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$); $Me_2^{II}[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 31H_2O$ (где $Me^{II} = Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$), $Me_2^{II}[SiMo_{12}O_{40}] \cdot 24H_2O$ (где $Me^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$), $H_4[GeMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, $Me_8^{II}[GeMo_{12}O_{42}]$, $H_2Me_6^{II}[CeMo_{12}O_{42}]$ (где $Me^I = NH_4^+$).

6-Гетерополисоединения (кислоты или их соли) имеют анионы кольцевой структуры, состоящей из шести октаэдров MoO_6 (координационное число молибдена шесть), расположенных таким образом, чтобы каждый октаэдр имел два общих

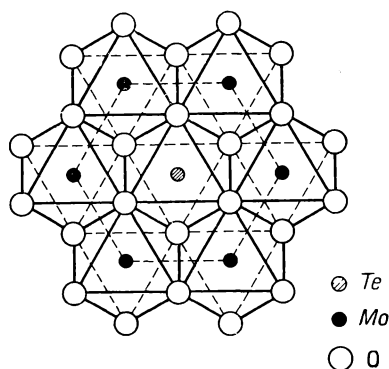


Рис. 15. Структура иона $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$.

24 атома кислорода и таким образом достигается конфигурация $Mo_6O_{24}^{12-}$. В кольце, образованном из шести октаэдров MoO_6 , внутреннее пространство имеет точную форму и величину одного октаэдра MoO_6 , в центре которого помещается атом комплексообразователя (например, Te^{6+}) с координационным числом шесть.

Существует несколько вариантов расположения шести октаэдров в кольцо таким образом, чтобы в центре образовался седьмой октаэдр. Андерсон на основе экспериментальных данных доказал, что анион $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ соли $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$ имеет структуру, изображенную на рис. 15. Эванс доказал, что этот же анион соли $(NH_4)_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 6H_2O$ имеет ту же самую структуру.

Когда в модели Андерсона центральным атомом является Mo^{6+} , получают структуру аниона $[MoMo_6O_{24}]^{6-}$, в которой центры всех шести октаэдров кольца не находятся в одной плоскости.

с соседними ребра. В кольце шести октаэдров MoO_6 каждый атом молибдена окружен двумя атомами кислорода, не связанными с другими атомами молибдена, и четырьмя атомами кислорода, которые являются общими с двумя соседними октаэдрами. Кольца шести октаэдров MoO_6 содержат шесть атомов молибдена с 12 атомами кислорода, которыми связываются октаэдры между собой, и 12 атомами кислорода, не связанными с другими атомами молибдена, т. е. всего на шесть атомов молибдена приходится

Центры октаэдров 1, 2, 3 и 4 образуют прямоугольник, на котором расположены остальные три октаэдра таким образом, чтобы октаэдр 5 имел грани, общие с 1, 3 и 6, октаэдр 7 был связан с октаэдрами 2, 4, 6 общими гранями и октаэдр 6 имел бы общие грани со всеми шестью соседями. 12-Гетерополисоединения имеют структуру тетраэдра, окруженного 12 октаэдрами MoO_6 , расположенными четырьмя группами по три октаэдра. Центральный атом тетраэдра окружен четырьмя атомами кислорода, которые расположены в вершинах тетраэдра и каждый из них является общим для группы, состоящей из трех октаэдров MoO_6 . Все три октаэдра

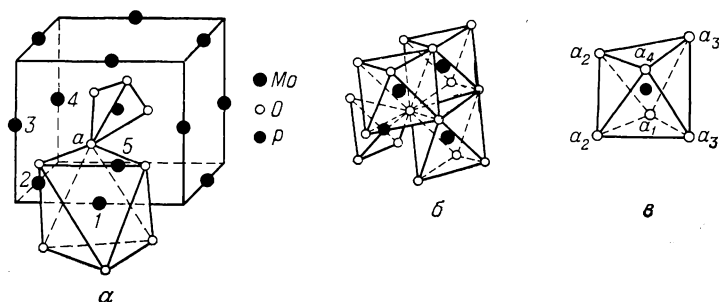


Рис. 16. Структура аниона $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

MoO_6 каждой группы расположены таким образом, чтобы иметь один общий кислород (который совпадает с кислородом тетраэдра) (рис. 16) и чтобы каждый октаэдр имел по два кислорода, общих с каждым из соседних октаэдров.

В анионе $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ соли $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ по модели Кеггина, предсказанной Полингом, фосфор, расположенный в центре тетраэдра, окружен 12 октаэдрами, сгруппированными в четыре группы, содержащие по три октаэдра. Атомы молибдена расположены симметрично вокруг атома фосфора, находящегося в центре куба, у которого атомы молибдена занимают середину сторон (рис. 16, а). Каждый атом молибдена (например, 2) окружен четырьмя ближайшими соседями (1, 3, 4, 5). Каждый из четырех кислородов тетраэдра (рис. 16, а) находится на равном расстоянии от трех атомов молибдена (1, 2, 3). Группа из трех атомов молибдена расположена таким образом (рис. 16, б), чтобы каждый октаэдр имел одно ребро, общее с каждым соседом, и каждый кислород тетраэдра PO_4^{3-} был общим с тремя октаэдрами MoO_6 . Если иметь в виду атомы кислорода, общие трем октаэдрам, двум октаэдрам, а также не связанные с другими, то можно установить, что общее число кислородных атомов комплексного аниона равно 40:

Атомы кислорода, общие трем октаэдрам	$12 \times \frac{1}{3} = 4$
Атомы кислорода, общие двум октаэдрам	$12 \times 4 \times \frac{1}{2} = 24$
Атомы кислорода, не связанные с другими	$= 12$
В с е г о	40

Октаэдры MoO_6 являются несколько искаженными и расположены симметрично вокруг центрального атома.

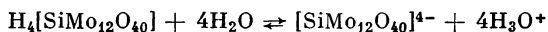
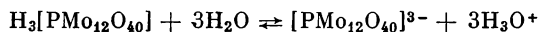
Из рис. 16, в видно, что атом кислорода a_1 — общий тетраэдру и трем октаэдрам, атомы кислорода a_3 принадлежат двум октаэдрам, не относящимся к этой группе из трех октаэдров, атомы кислорода a_2 являются общими двум октаэдрам той же группы, а кислород a_4 изолирован.

Для установления структуры и типа ионной диссоциации гетерополисоединений молибдена (и других элементов) применяют различные физико-химические методы, как-то: кондуктометрический, потенциометрический, полярографический, хроматографический, рентгенографический метод меченых атомов.

Изополикислоты молибдена кристаллизуются с различным числом молекул воды, растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне, образуют трудно растворимые соли с различными органическими основаниями, алкалоидами и др., при обработке щелочами превращаются в простые молибдаты.

Гетерополикислоты молибдена кристаллизуются с различным числом молекул воды, обладают большим молекулярным весом, растворимы в воде и различных органических растворителях, осаждают белки, образуют плохо растворимые соединения с растворами солей серебра, свинца, бария, стронция, кальция, цезия или с различными органическими аминами, алкалоидами и др.

Характерное свойство гетерополикислот молибдена (а также вольфрама и ванадия) — диссоциация нескольких ионов водорода с почти одинаковой константой диссоциации, например:

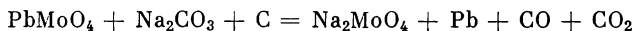
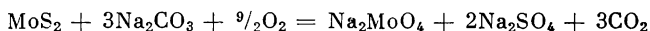
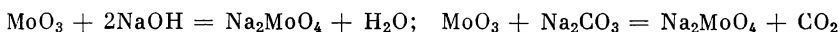


12-Гетерополимолибдаты обладают окислительно-восстановительным потенциалом, примерно равным потенциалу хромовой кислоты; они окисляют соли железа(II), сульфиты, гидрохинон. Восстановленные формы, окрашенные в синий цвет, сохраняют то же соотношение между центральным атомом и координированными группами и могут быть вновь окислены до первоначального состояния перманганатом калия, перекисью водорода, бромной водой и другими окислителями.

Ниже приводятся несколько примеров комплексных ионов из различных рядов гетерополимолибдатов, содержащих фосфор в качестве центрального атома: $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{6-}$, $[\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}]^{5-}$.

12-Гетерополисоединения молибдена могут превращаться в ненасыщенные гетерополисоединения* 11; 9; $8\frac{1}{2}$; $2\frac{1}{2}$ в результате деструкции при увеличении pH и, наоборот, при подкислении из гетерополисоединений $2\frac{1}{2}$; 5; $8\frac{1}{2}$; 9; 11 можно получить 12-гетерополисоединения или соединения с катионом MoO_3^+ .

Молибдат натрия, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяется при концентрировании раствора, полученного обработкой при нагревании трехокси молибдена избытком раствора NaOH или Na_2CO_3 или обработкой водой продукта сплавления концентрата молибденита MoS_2 с Na_2CO_3 либо вульфенита PbMoO_4 с Na_2CO_3 и коксом, а также продукта прокаливания вульфенита с NaNO_3 при 700° :



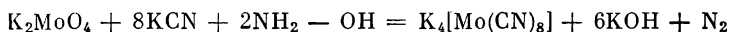
Соединение $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует бесцветные ромбические пластинки, которые плавятся при 687° и легко растворяются в воде. Водный раствор молибдата натрия применяют для определения в кислой среде анионов PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SiO_3^{2-} в виде гетерополисоединений.

Известен также кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

При дегидратации кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2$ или 10, получают триболюминесцентные октаэдрические кристаллы Na_2MoO_4 с плотностью $3,28 \text{ г/см}^3$ при 18° .

Молибдат калия, K_2MoO_4 , получают при сплавлении MoO_3 с избытком K_2CO_3 . Он представляет собой расплывающийся на воздухе белый порошок с плотностью $2,91 \text{ г/см}^3$ при 18° , т. пл. 926° , плохо растворимый в спирте и растворимый в воде. Известен кристаллогидрат $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При обработке гидроксиламином смеси растворов K_2MoO_4 и KCN получают $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, который выделяют из водного раствора в виде желтых кристаллов $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Если берут небольшое количество KCN, получают соединение $\text{K}_4[\text{MoO}_2(\text{CN})_4]$ фиолетового цвета. При обработке октацианомолибдата(IV) калия конц. HCl образуются желтые иглы $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При обработке молибдатов щелочных металлов (в растворе, содержащем в качестве буфера ацетат щелочного металла) 5%-ным раствором 8-оксихинолина в ледяной уксусной кислоте получают желтый осадок оксината молибдена $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})$.

* Например, так называемые соединения 11 ряда.— *Прим. ред.*

Молибдаты щелочных металлов образуют трудно растворимые соединения с цинхоином $C_{19}H_{22}ON_2$, *o*-дианизидином (3,3'-диметоксибензидином) $H_2N \cdot (CH_3O)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CH_3O) \cdot NH_2$, акридином $C_{13}H_9N$, ацетилацетоном, основными красителями — производными трифенилметана.

Молибдат аммония, $(NH_4)_2MoO_4$, выпадает при добавлении спирта к сильно аммиачным растворам трехокиси молибдена. Он образует белые кристаллы, которые на свету синеют вследствие восстановления шестивалентного молибдена.

Молибдат кальция, $CaMoO_4$, получают нагреванием трехокиси молибдена с окисью или карбонатом кальция:



Молибдат кальция представляет собой белый порошок с ограниченной растворимостью в воде, разлагающийся под действием кислот или щелочей; применяется для получения ферромolibдена.

Гидраты $CaMoO_4 \cdot H_2O$ или $CaMoO_4 \cdot 2H_2O$ получают обработкой молибдатов щелочных металлов хлоридом или гидроокисью кальция:

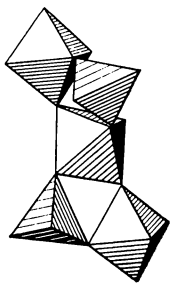
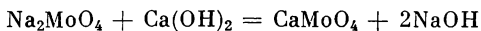
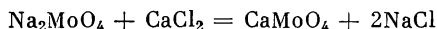


Рис. 17. Структура аниона $[Mo_2O_7]^{2-}$.

растворами солей свинца, ртути(I), меди(II), железа(II), железа(III).

Известны и другие молибдаты, например $BeMoO_4 \cdot 2H_2O$, $MgMoO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 5, 7$), $BaMoO_4 \cdot 3H_2O$, Tl_2MoO_4 , Ag_2MoO_4 , $Th(MoO_4)_2$, а также молибдаты пиридина, этиламина, антипирина и др.

Димолибдат натрия, $Na_2Mo_2O_7 \cdot 6H_2O$, выделяется в виде бесцветных кристаллов при упаривании (30°) водного раствора $NaOH$ (2 моля) и $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ (1,4—1,5 моля).

Анион $[Mo_2O_7]^{2-}$ имеет сложную конечную структуру, состоящую из тетраэдров и октаэдров, имеющих определенные общие атомы кислорода (рис. 17).

Димолибдат аммония, $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$, получают обработкой разбавленным раствором аммиака соединения $(NH_4)_2[MoO_2F_4]$:



Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы, которые при 105° превращаются в гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Из водных растворов димолибдата аммония также выпадают кристаллы гептамолибдата аммония.

Известны димолибдаты $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Тримолибдат натрия, $\text{Na}_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде бесцветных игол из раствора, полученного подкислением HCl до кислой реакции (по метилоранжу) раствора нейтрального молибдата натрия, или из раствора, содержащего 3 моля MoO_3 и 2 моля NaOH .

Тримолибдат калия, $\text{K}_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде бесцветных моноклинных кристаллов, плохо растворимых в холодной воде. Его получают упариванием раствора, содержащего 3 моля MoO_3 и 2 моля KOH .

Известны и другие тримолибдаты, например $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Mo}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

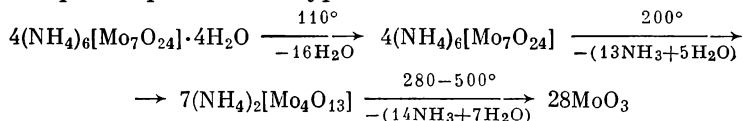
Тетрамолибдат натрия, $\text{Na}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 7$ или 6.

При добавлении спирта к раствору, содержащему 4 моля MoO_3 на 2 моля NaOH , выпадают бесцветные призматические иглы $\text{Na}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые легко теряют одну молекулу воды.

Известны также тетрамолибдаты: $\text{K}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $3 > n > 2$), $\text{Ca}[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 5$ или 9), $\text{Ti}_2[\text{Mo}_4\text{O}_{13}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Гептамолибдат (парамолибдат) аммония, $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_6[\text{MoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадает при упаривании раствора димолибдата аммония или раствора молибденового ангидрида в избытке аммиака.

Соединение $(\text{NH}_4)_6[\text{MoMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные моноклинные призмы, растворимые в воде и разлагающиеся при нагревании по уравнению



Его используют для качественного и количественного определения фосфорной кислоты.

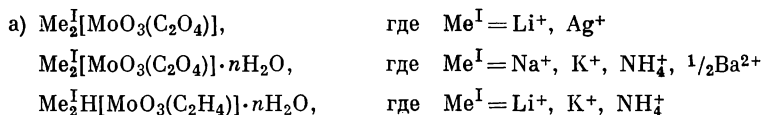
Гетерополисоединения молибдена(VI), которые содержат в качестве координированных групп радикалы органических кислот, образующие две координационные связи (хелатные соединения)

При комплексирующем действии концентрированных растворов кислот щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гликолевой (оксипропановой) $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, молочной $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$, мин-

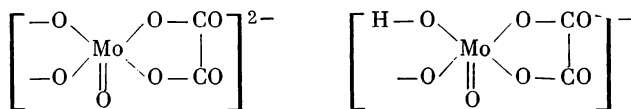
дальной (оксифенилуксусной) $C_6H_5CHON \cdot COON$, галловой $(HO)_3C_6C_2 - COON \cdot H_2O$, салициловой $HO \cdot C_6H_4 \cdot COON$, винной $HOOC - CHON - CHON - COON$, яблочной $HOOC - CHON - CH_2 - COON$, лимонной $C_6H_8O_7$ и др. на водные растворы простых или конденсированных молибдатов получают гетерополисоединения молибдена, которые содержат анионы, образующиеся при замещении одного атома кислорода в радикалах MoO_4^{2-} , $Mo_2O_7^{2-}$ или двух атомов кислорода в радикале MoO_4^{2-} радикалами упомянутых кислот, которые присоединяются по двум координационным связям.

Большинство этих соединений содержит кристаллизационную воду и катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ba^{2+} .

В твердом состоянии были получены три типа оксалатомолибдатов, а именно:



анионы которых имеют строение



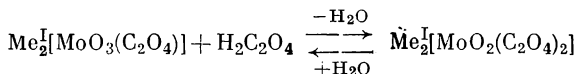
б) $Me_2^I[Mo_2O_6(C_2O_4)]$ (где $Me^I = Li^+, Na^+, K^+$), например $(C_9H_8N)_2[MoO_2(C_2O_4)_2]$ — оксалатомолибдат хинолина.

в) $(C_{10}H_{10}N)_2[MoO_2(C_2O_4)_2]$ — оксалатомолибдат хинальдина, $(C_{21}H_{23}N_2)_2[MoO_2(C_2O_4)_2]$ — оксалатомолибдат стрихнина.

Реакциями нейтрализации и осаждения было доказано существование в водном растворе оксалатомолибдатов, в анионе которых соотношение $Mo : C_2O_4^{2-}$ равно 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4 и 1 : 6.

Наибольшей устойчивостью обладают оксалатомолибдаты, в анионе которых соотношение $Mo : C_2O_4^{2-}$ равно 1 : 1 или 1 : 2.

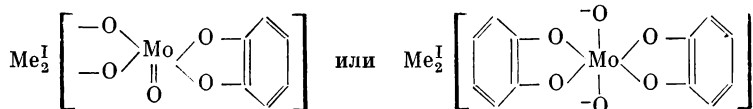
В водном растворе между оксалатомолибдатами общих формул $Me_2^I[MoO_3(C_2O_4)]$ и $Me_2^I[MoO_2(C_2O_4)_2]$ существует равновесие:



Известны гликолятомолибдаты $Me_2^I[MoO_2(OCH_2COO)_2]$, лактатомолибдаты $Me_2^I[MoO_2(C_3H_4O_3)_2]$, манделатомолибдаты $Me_2^I[MoO_3(C_8H_6O_3)]$, галлатомолибдаты $Me_2^I[MoO_2\{C_6H_2(OH)_2OSO_2\}_2]$, салицилатомолибдаты $Me^I H[MoO_3(C_6H_4OSO_2)]$, $Me_2^I[MoO_2(C_6H_4OSCOO)_2]$, тартратомолибдаты $Me_2^I[MoO_3(C_4O_6H_4)]$, $Me_2^I[MoO_2(C_4O_6H_4)_2] \cdot nH_2O$, $Me_2^I[Mo_2O_6(C_4O_6H_4)]$, малатомолибдаты $Me_2^I[MoO_2(C_4H_4O_5)_2] \cdot nH_2O$, $Me_2^I[Mo_2O_6(C_4H_4O_5)]$, цитратомо-

либдаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ и реже $1/2\text{Ba}^{2+}$.

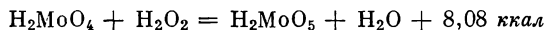
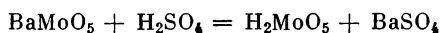
При обработке молибдатов полифенолами, особенно пирокатехином $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, образуются хелатные соединения красного цвета, которые могут иметь следующее строение:



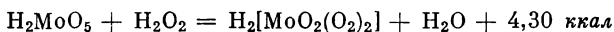
Пероксосоединения

Известны пероксомолибденовые кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{MoO}_3(\text{O}_2)] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, H_2MoO_6 или $\text{H}_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$, H_2MoO_8 или $\text{H}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$ и пероксомолибдаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MoO}_5$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{H}[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}(\text{O}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mo}_2\text{O}(\text{O}_2)_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Монопероксомолибденовая кислота, $\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, в виде желтого трудно растворимого в эфире порошка образуется при концентрировании раствора, полученного обработкой пероксомолибдата бария BaMoO_5 серной кислотой или раствора молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ перекисью водорода:



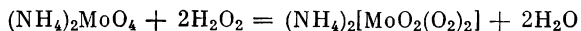
Перекись водорода превращает желтую монопероксомолибденовую кислоту в оранжевую дипероксомолибденовую кислоту $\text{H}_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$:



Тетрапероксомолибденовую кислоту, $\text{H}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$, получают действием избытка перекиси водорода на молибденовые кислоты H_2MoO_4 , H_2MoO_7 , $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение $\text{H}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$ окрашено в красный цвет, оно очень хорошо растворимо в воде, в сухом виде взрывает.

При добавлении перекиси водорода к бесцветным растворам молибдатов образуются пероксомолибдаты, которые в кислой среде устойчивы (оранжево-желтого цвета), а в щелочной — неустойчивы (темно-красного цвета).

При упаривании в вакууме водного раствора молибдата аммония с конц. NH_4OH и H_2O_2 получают неустойчивый *дипероксомолибдат аммония*, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{O}_2)_2]$, красного цвета:



Обработкой при -18° сильно аммиачного раствора молибдата аммония пергидролем (30%-ной перекисью водорода) и KCl полу-

чают красные кристаллы *тетрапероксомолибдата калия*, $K_2[Mo(O_2)_4]$, который при нагревании или ударе детонирует, а при комнатной температуре разлагается.

Тетрапероксомолибдат натрия, $Na_2MoO_8 \cdot nH_2O$ ($n = 2, 3, 5$), можно получить по методу, аналогичному получению соли калия, или действием 30%-ной H_2O_2 на насыщенный раствор Na_2MoO_4 при 0° . Соль $Na_2[Mo(O_2)_4] \cdot nH_2O$ представляет собой вещество красного цвета, которое взрывается при нагревании или ударе, а при комнатной температуре превращается в желтую соль $Na_2[MoO_2(O_2)_2]$.

Обработкой перекисью водорода гептамолибдата аммония в кислой среде получают раствор пероксопроизводного $(NH_4)_2[MoO(O_2)_3] \cdot 2H_2O$, из которого упариванием при 45° выделяют $(NH_4)_2MoO_5$.

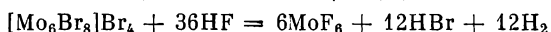
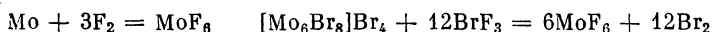
Монопероксомолибдат бария, $BaMoO_5$, получают обработкой соединения $(NH_4)_2MoO_5$ хлоридом бария.

Фторопероксомолибдаты. Известны фторопероксомолибдаты типа $Me_2^I[MoO(O_2)F_4] \cdot H_2O$ (где $Me^I = K^+, Rb^+, Cs^+$), представляющие собой желтые устойчивые соли, теряющие при 150° кислород и превращающиеся в оксифторосоли $Me_2^I[MoO_2F_4] \cdot H_2O$.

При добавлении спирта к раствору, полученному действием перекиси водорода на фторомолибдат калия, выпадает фторопероксомолибдат $K_2[MoO_2(O_2)F_2] \cdot H_2O$.

Оксалатопероксомолибдаты. Известны оксалатопероксомолибдаты типа $H_2[MoO_2(O_2)_2] \cdot Me_2^I C_2O_4 \cdot nH_2O$, где $Me^I = K^+, NH_4^+, 1/2Ba^{2+}$, $Me_2^I[MoO(O_2)_2(C_2O_4)]$, где $Me_2^I = K^+, NH_4^+$.

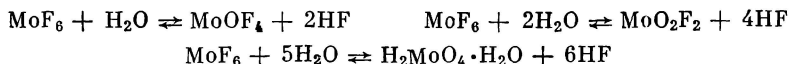
Гексафторид молибдена, MoF_6 , получают прямым воздействием фтора на металлический молибден, помещенный в платиновую трубку и нагретый до 60° , действием разбавленного азотом фтора на нагретый до 350° металлический молибден, действием трифторида брома BrF_3 на металлический молибден или $[Mo_6Br_8]Br_4$ при 350° , действием сухого фтористого водорода на $[Mo_6Br_8]Br_4$ при $800-860^\circ$, действием фтора на гексакарбонил молибдена при $50-60^\circ$:



На холоду MoF_6 представляет собой бесцветные кристаллы, которые, плавясь при $17,5^\circ$, превращаются в летучую жидкость с плотностью $2,55 \text{ г/см}^3$ и т. кип. 36° ; ее очищают перегонкой в вакууме при 40° .

В гексафториде молибдена шесть атомов фтора расположены в вершинах октаэдра, в центре которого находится атом молибдена.

Гексафторид молибдена растворяется в аммиаке и щелочах и гидролизуется в воде по уравнениям



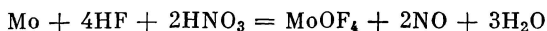
Фториды щелочных металлов образуют с MoF_6 фторомолибдаты общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoF}_8]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$.

Окситетрафторид молибдена, MoOF_4 , получают обработкой сухим фтористым водородом окситетрахлорида молибдена MoOCl_4 (в платиновом приборе) сначала при охлаждении, а затем при постепенном нагревании:

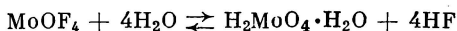


При постепенном повышении температуры сначала выделяется HCl , затем избыток HF и в конце перегоняется MoOF_4 .

Можно также получить MoOF_4 действием фтора на покрытый окислами молибден или обработкой металлического молибдена смесью азотной и плавиковой кислот:



Окситетрафторид молибдена представляет собой расплывающиеся на воздухе бесцветные кристаллы с плотностью $3,00 \text{ г/см}^3$, т. пл. 97° и т. кип. 180° ; он растворяется с разложением в воде, спирте, эфире и хлороформе.



При упаривании бесцветного водного раствора MoOF_4 выпадают гидраты трехокси молибдена.

Диоксидифторид молибдена, MoO_2F_2 , получают действием сухого фтористого водорода на MoO_2Cl_2 либо нагреванием MoO_3 с PbF_2 или $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Соединение MoO_2F_2 получается в виде расплывающихся бесцветных кристаллов с плотностью $3,494 \text{ г/см}^3$, сублимирующихся при 270° , гидролизующихся в воде и растворяющихся в AsCl_3 , SiCl_4 , SO_2Cl_2 .

О к с и ф т о р о м о л и б д а т ы. При растворении молибдатов в плавиковой кислоте или при пропускании фтора в фтористоводородный раствор трехокси молибдена получают оксифторомолибдаты. Последние растворимы в воде, хорошо кристаллизуются, в большинстве бесцветны, устойчивы на воздухе при обычной температуре, при нагревании во влажном воздухе теряют фтор в виде фтористоводородной кислоты.

Ниже приведены общие формулы оксифторомолибдатов: $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_3\text{F}_2]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{MoO}_3\text{F}_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoO}_2\text{F}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoO}_2\text{F}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{MoO}_2\text{F}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MoOF}_5]$ и $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MoOF}_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Tl}^+, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Co}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$. Изве-

стны в основном соли аммония и калия, отвечающие этим общим формулам.

Окситетрахлорид молибдена, MoOCl_4 , представляет собой расплывающиеся зеленые кристаллы, сублимирующиеся ниже 100° ; образуются при действии паров PCl_5 на MoO_2Cl_2 .

Диоксидихлорид молибдена, MoO_2Cl_2 , получают пропусканием хлора над нагретым до $500\text{--}700^\circ$ MoO_2 , нагреванием MoCl_5 на воздухе, действием смеси хлора и кислорода на металлический молибден, нагретый без доступа влаги.

Соединение MoO_2Cl_2 образует желтовато-белые кристаллы с плотностью $3,31 \text{ г/см}^3$ при 17° , легко сублимирующиеся, растворимые в воде, спирте, эфире, ацетоне и превращающиеся под действием безводной фтористоводородной кислоты в MoO_2F_2 .

При действии трехокиси серы на MoO_2Cl_2 , растворенный в SO_2Cl_2 , получают бесцветное твердое вещество $\text{MoO}(\text{SO}_4)_2$, которое гидролизуеться в воде.

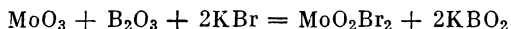
Оксихлоромолибденовая кислота, $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$, с эмпирической формулой $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ образуется при пропускании безводного газообразного HCl над нагретой до $150\text{--}250^\circ$ трехокисью молибдена или при действии HCl на какой-либо молибдат, нагретый до 440° .

Кислота $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$ образует расплывающиеся белые игольчатые кристаллы, которые диссоциируют при 160° и растворяются в воде, эфире и ацетоне.

При концентрировании водного раствора $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$ выпадает $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При упаривании в вакууме эфирного раствора $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2]$ выпадают белые кристаллы $\text{H}_2[\text{MoO}_3\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, которые плавятся при 75° и разлагаются при 90° .

О к с и х л о р о м о л и б д а т ы. Известно несколько бесцветных оксихлоромолибдатов щелочных металлов, которые гидролизуются в воде; их состав отвечает общим формулам $\text{Me}^I[\text{MoO}_2\text{Cl}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I[\text{MoO}_2\text{Cl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I[\text{Mo}_3\text{O}_6\text{Cl}_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

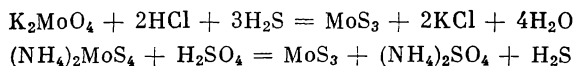
Диоксидибромид молибдена, MoO_2Br_2 , получается в виде оранжево-красных кристаллов при действии паров брома на двуокись молибдена или при действии на трехокись молибдена смеси B_2O_3 с KBr при нагревании



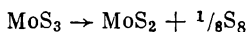
Оксибромомолибденовая кислота, $\text{H}_3[\text{MoO}_3\text{Br}_3]$, с эмпирической формулой $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{HBr}$ представляет собой желтые игольчатые кристаллы, растворимые в воде и образующиеся при действии газообразного HBr на MoO_3 .

Трисульфид молибдена, MoS_3 , образуется при действии сероводорода на кислые (солянокислые, сернокислые, муравьино-

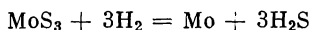
кислые) растворы молибдатов при нагревании *, при разложении тиомолибдата кислотой или при обработке кислотой (на водяной бане) двойного сульфида молибдена(VI) и пиперазина:



Трисульфид молибдена представляет собой черно-коричневый порошок; он плохо растворим в воде, растворяется в щелочах, сульфидах и полисульфидах щелочных металлов с образованием тио-, тииокси- и политииомолибдатов, разлагается при нагревании по уравнению



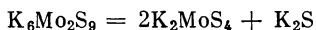
При нагревании водород восстанавливает трехокись молибдена до металлического молибдена:



Тиомолибдаты, политииомолибдаты и окситииомолибдаты. Тиомолибдаты щелочных металлов общей формулы Me_2MoS_4 получают при растворении MoS_3 в сульфидах или полисульфидах щелочных металлов и при сплавлении MoO_3 со смесью карбоната щелочного металла, серы и угля.

Тиомолибдаты Me_2MoS_4 , где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+, \text{Na}^+$, окрашены в красный цвет, плохо растворяются в спирте и эфире, легко растворяются в воде и разлагаются при подкислении до $\text{pH} = 6$ с выделением MoS_3 .

Известен также тиомолибдат $\text{K}_6\text{Mo}_2\text{S}_9$ в виде оранжево-красных кристаллов, медленно разлагающихся до K_2MoS_4 :



Тиомолибдаты щелочноземельных металлов в отличие от тиомолибдатов щелочных металлов образуются только сухим путем; они окрашены в оранжевый цвет, их состав отвечает эмпирической формуле $3\text{MoS}_3 \cdot \text{Me}^{II}\text{S}$.

Политииомолибдат калия, K_2MoS_5 , образует красные призмы, которые разлагаются в сухом воздухе, плохо растворяются в холодной и растворяются в теплой воде (30—40°). При обработке водного раствора K_2MoS_5 уксусной кислотой выпадает кислота H_2MoS_5 , а при обработке соляной кислотой выпадает тетрасульфид молибдена MoS_4 . Кислота H_2MoS_5 получается в виде коричнево-красного осадка, который в токе H_2S при 140° разлагается, образуя MoS_4 , и растворяется в щелочах. Сульфид MoS_4 пред-

* Для получения MoS_3 удобнее сначала насыщать раствор молибдата сероводородом, а затем подкислять его, в противном случае выпадает молибденовая синь.— *Прим. ред.*

ставляет собой коричневый осадок, который медленно окисляется на воздухе и при растворении в сульфидах щелочных металлов образует политиомолибдаты красного цвета.

При добавлении спирта к золотисто-желтым растворам, полученным действием сероводорода или сульфидов щелочных металлов на растворы молибдатов, выпадают кристаллические осадки окситиомолибдатов общих формул $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MoSO}_3$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MoS}_2\text{O}_2$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{H}[\text{Mo}_2\text{S}_3\text{O}_4]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ .

Металлоорганические соединения

Известно ограниченное число металлоорганических соединений молибдена.

Гексакарбонил молибдена, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, получают при обработке MoCl_5 окисью углерода в присутствии бромида фенилмagnия, действием окиси углерода под давлением 200—500 ат на металлический молибден в присутствии железа или меди, действием окиси углерода при низком давлении на $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ в присутствии железа или меди.

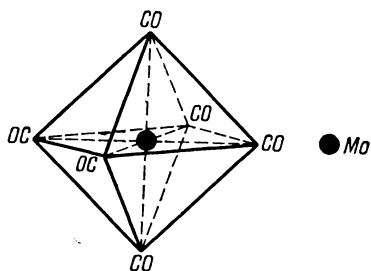
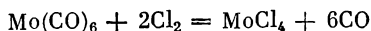


Рис. 18. Структура $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Соединение $\text{Mo}(\text{CO})_6$ представляет собой двупреломляющие диамагнитные бесцветные ромбические кристаллы с плотностью 1,96 г/см³, сублимирующиеся без плавления при 40° (при 156°

давление пара составляет 1 ат). При температуре 600° и давлении 0,1 мм рт. ст. разлагаются на металлический молибден и CO, реагирует со спиртовым раствором КОН и окислителями (хлор, бром и др.):



Методом дифракции электронов было установлено, что в структуре гексакарбонила молибдена (рис. 18) атом молибдена расположен в центре правильного октаэдра, в вершинах которого находятся группы CO.

При действии гексакарбонила молибдена на пиридин, *о*-фенантролин, этилендиамин образуются соединения $\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ желтого, $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ красного и $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{C} - \text{H}_2 \text{H}_2 - \text{NH}_2)$ желтого цвета.

Со спиртовым раствором КОН гексакарбонил молибдена образует соединение $\text{K}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$, которое под действием кислот превращается в летучее и неустойчивое соединение $\text{H}_2\text{Mo}(\text{CO})_5$.

При действии растворенного в жидком аммиаке металлического натрия на $\text{Mo}(\text{CO})_6$ получают $\text{Na}_2[\text{Mo}(\text{CO})_5]$.

В качестве металлоорганических производных молибдена упоминаются также $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoX}_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoX}_3$ (где X = кислотный радикал), $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Mo}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SC}_6\text{H}_5$.

Окислы молибдена, промежуточные между $\alpha\text{-MoO}_3$ и $\delta\text{-MoO}_2$. При нагревании различных смесей $\alpha\text{-MoO}_3$ с $\delta\text{-MoO}_2$ или с металлическим молибденом в вакууме ниже 580° получают смесь невосстановленного $\alpha\text{-MoO}_3$, $\delta\text{-MoO}_2$ и $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Если нагревание осуществляется при $600\text{--}650^\circ$, дополнительно образуется окись $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$, при $650\text{--}700^\circ$ — окись $\beta'\text{-Mo}_9\text{O}_{26}$; выше 750° окись $\delta\text{-MoO}_2$ устойчива, а выше 1100° неустойчива. Общую формулу окислов Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} можно выразить как $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$, где $n = 4, 8$ или 9 .

Окись $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ нестехиометрического состава (между $\text{MoO}_{2,75}$ и $\text{MoO}_{2,70}$) образует фиолетово-красные орторомбические пластинки с плотностью $4,18 \text{ г/см}^3$.

Окись $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$ представляет собой темно-синие моноклинные кристаллы с металлическим блеском и плотностью $4,32 \text{ г/см}^3$.

Окись $\beta'\text{-Mo}_9\text{O}_{26}$ имеет вид металлоподобных фиолетовых или темно-синих моноклинных кристаллов с плотностью $4,26 \text{ г/см}^3$.

Молибденовые сини. При восстановлении MoO_3 или $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в водной суспензии $\text{HCl} + \text{Zn}$, Mo , Al , Fe , SO_2 , HI , N_2H_4 , SnCl_2 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ получают молибденовую синь $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, не реагирующую со щелочами. При более глубоком восстановлении получают соединение $\text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_8$ или $\text{MoO}_{2,20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ бордово-красного цвета, которое на воздухе окисляется до молибденовой сини состава $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ — устойчивой на воздухе и по отношению к щелочам и превращающуюся в смесь MoO_3 с MoO_2 при дегидратации. То же соединение $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ синего цвета можно получить и восстановлением MoO_3 водородом в момент его выделения.

При восстановлении дигидрата $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (110°) порошкообразным металлическим молибденом в течение нескольких недель получают молибденовую синь $\text{Mo}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_{16}$, которая также не реагирует со щелочами.

Дигидрат трехокси молибдена $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при продолжительном действии дихлорида олова в солянокислом растворе превращается в молибденовую синь $\text{MoO}_{2,60} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая в отличие от остальных молибденовых синей взаимодействует со щелочами.

При восстановлении кислых растворов соединений молибдена(VI) соединениями молибдена(V), металлическим молибденом или при электролитическом восстановлении образуются аморфные молибденовые сини, которые под действием щелочей превращаются

в растворимый молибдат и $\text{MoO}(\text{OH})_3$ — коричневый осадок, а при нагревании — в окислы $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ и $\delta\text{-MoO}_2$.

При контролируемом восстановлении молибдатов в 0,06 н. кислоте получают растворимую молибденовую синь, которая содержит анион $[\text{Mo}_4^{6+}\text{Mo}_2^{5+}\text{O}_{18}]^{2-}$. В кислой среде ($\text{pH} \sim 3$) при частичном восстановлении молибдена(VI) образуется коричнево-красный анион $[\text{HMo}_3^{6+}\text{Mo}_3^{5+}\text{O}_{18}]^{2-}$, который при добавлении NaOH в присутствии Mo^{5+} превращается в вышеупомянутый синий анион. Если восстановление молибдатов осуществляется при $\text{pH} \sim 4$, образуется анион $[\text{HMo}_2^{6+}\text{Mo}_4^{5+}\text{O}_{17}]^{-}$ коричнево-желтого цвета; он неустойчив и при понижении кислотности разлагается.

Молибденовые сини являются диамагнитными полупроводниковыми соединениями, которые при полной дегидратации (320°) превращаются в окислы молибдена состава между $\text{MoO}_{2,60}$ и $\text{MoO}_{2,93}$, а в слегка подкисленной воде ($\text{pH} \sim 4$) образуют коллоидные растворы, используемые для крашения перьев, волос, мехов и шелка.

Соединения включения

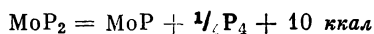
Нитриды молибдена, MoN , Mo_2N . При действии газообразного аммиака на тонко измельченный металлический молибден при 800° образуются соединения включения — нитриды молибдена Mo_2N , MoN . Эти твердые соединения являются проводниками электрического тока.

В кристаллической решетке нитрида MoN (рис. 19) атомы азота находятся в центре треугольных призм, образованных шестью атомами молибдена, и каждый атом молибдена окружен шестью атомами азота.

В кубической гранецентрированной решетке нитрида Mo_2N атомы азота расположены в октаэдрических пустотах.

Фосфиды молибдена, MoP_2 , MoP , Mo_3P .

Фосфид молибдена, MoP_2 , получают нагреванием при 550° в закрытой трубке смеси металлического молибдена с красным фосфором, взятых в соотношении $\frac{\text{P}}{\text{Mo}} = 2,2$. Он представляет собой черный порошок, плохо растворимый в HCl или аммиачном растворе H_2O_2 , взаимодействующий с HNO_3 , царской водкой, конц. H_2SO_4 при нагревании и термически диссоциирующий:



Фосфид молибдена, MoP , получают электролизом расплавленной смеси MoO_3 с метафосфорной кислотой или смеси с гексаметафосфатом натрия и NaCl , а также нагреванием смеси MoO_3 с метафосфорной кислотой в графитовом тигле. Он представляет собой черные игольчатые кристаллы с плотностью $4,8 \text{ г/см}^3$; при

нагревании на воздухе разлагается, не взаимодействует с HCl и NaOH .

Фосфид молибдена, Mo_3P , получают электролизом расплава гексаметафосфата с трехокисью молибдена и хлоридом натрия в графитовом тигле. Это серый порошок с плотностью $6,5 \text{ г/см}^3$, который не горит при нагревании на воздухе и не взаимодействует с HCl и NaOH .

Карбиды молибдена, MoC , Mo_2C .

Карбид молибдена, MoC , получают нагреванием составляющих элементов при $1200\text{—}1600^\circ$ в атмосфере водорода или плавлением молибдена в присутствии кокса.

Карбид MoC представляет собой серое вещество с металлическим блеском, плотно упакованной гексагональной решеткой, твердостью 7—8 по шкале Мооса, плотностью $8,4 \text{ г/см}^3$. Он тугоплавок (т. пл. 2700°), хорошо проводит электрический ток (становится сверхпроводником при $9,26^\circ \text{K}$), инертен с химической точки зрения.

Карбид молибдена, Mo_2C , получают взаимодействием металлического молибдена с сахарным углем при $1400\text{—}1500^\circ$ в атмосфере водорода в графитовой трубчатой печи, карбидизацией трехокси молибдена при $900\text{—}950^\circ$ в восстановительной атмосфере, содержащей HCl , а также карбидизацией нитридов молибдена при температуре 1200° .

Карбид Mo_2C представляет собой серое вещество с плотно упакованной гексагональной решеткой, плотностью $8,9 \text{ г/см}^3$, твердостью 7 по шкале Мооса и т. пл. 2310° . При $2,70^\circ \text{K}$ он становится сверхпроводником, устойчив к действию HCl и щелочей, образует твердые растворы с карбидами титана.

Силициды молибдена, MoSi_2 , Mo_3Si_2 , Mo_3Si .

Дисилицид молибдена, MoSi_2 , получают нагреванием металлического молибдена при $1100\text{—}1800^\circ$ в атмосфере SiCl_4 и водорода, прямым взаимодействием составляющих компонентов при $1400\text{—}2600^\circ$, кремнетермическим восстановлением окислов молибдена и алюмотермическим восстановлением смеси кремнезема и MoO_2 .

Силицид MoSi_2 образует серые тетраэдрические кристаллы с плотностью $6,24 \text{ г/см}^3$, устойчивые по отношению к расплавленным металлам — Na , Bi , Sn , Ga и др. Дисилицид молибдена можно перерабатывать спеканием или литьем; его применяют при изготовлении управляемых снарядов, электронагревательных элементов, электродов зажигания и т. п.

Известны также силициды молибдена Mo_3Si_2 , Mo_3Si .

Бориды молибдена, Mo_2B , Mo_3B_2 , α - и β - MoB , MoB_2 и Mo_2B_5 , получают нагреванием в графитовом тигле

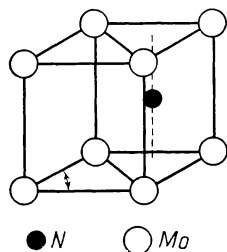


Рис. 19. Структура MoN .

составляющих элементов при 1500—1600° в атмосфере водорода или при нагревании металлического молибдена с B_4C и B_2O_3 при 2000° в атмосфере водорода.

Борид молибдена, Mo_2B , представляет собой серые тетраэдрические кристаллы с плотностью 9,31 г/см³ и твердостью 8—9 по шкале Мооса. В этом бориде каждый атом бора находится в пустотах между восемью атомами молибдена, которые расположены в виде тетраэдрических пластинок.

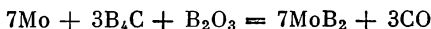
Борид молибдена, Mo_3B_2 , образует тетраэдрические кристаллы с плотностью 7 г/см³, устойчивые при температуре выше 1850°.

Модификация α -МоВ имеет вид серых кубических кристаллов с плотностью 8,77 г/см³, устойчивых до 2000°.

Модификация β -МоВ представляет собой серые орторомбические кристаллы с плотностью 10,1—10,7 г/см³ и т. пл. 2180°; устойчива при более высокой температуре.

Борид молибдена, Mo_2B_5 , устойчивый при 1600°, представляет собой ромбоэдрические кристаллы с плотностью 7,48 г/см³.

Борид молибдена, MoB_2 , является метастабильным соединением гексагональной структуры; плотность 7,78 г/см³, т. пл. 2100°; образуется по уравнению



ВОЛЬФРАМ W

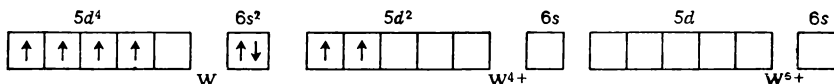
$Z = 74$; ат. вес = 183,85

Валентность (II), (III), (IV), (V), VI; заряд (2+), (3+), (4+), (5+), 6+

Массовые числа природных изотопов 184, 186, 182, 183 и 180

Электронная структура атома вольфрама: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^4 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома и ионов четырех- и шестивалентного вольфрама для 5d- и 6s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Красиво окрашенные вольфрамовые руды применялись в Китае как пигменты для знаменитых фарфоров значительно раньше, чем стал известен их химический состав и был получен металлический вольфрам.

Соли вольфрама издавна использовались в качестве огнестойкой пропитки тканей.

Средневековые мастера плавки металлов встречались с большими трудностями при добычании олова из касситерита, поскольку последнему часто сопутствовали вольфрамовые руды — черные или серо-желтые комья, которые называли «тунгстеном», что означает «тяжелый камень». При восстановлении касситерита углем «тяжелые камни» образовывали пену, адсорбировавшую часть олова. Metallург XVI в. Агрикола назвал этого «врага» расплавленного олова «волчьей пеной» — wolfram (от слов Wolf — волк и Rahm — пена).

В 1781 г. К. Шееле впервые получил из «тяжелых камней», называемых также «проклятыми камнями», вольфрамовую кислоту. В 1783 г. испанцы — братья Жозе и Фаусто Д'Эльухар — впервые выделили металлический вольфрам и определили некоторые его свойства. В чистом виде металлический вольфрам был получен Вёлером в 1850 г. В 1896 г. под руководством профессора Липина на Путиловском заводе в Петербурге было начато производство вольфрамовых сталей.

В Англии и Франции вольфрам и в настоящее время называют тунгстеном.

Вольфрам используют в электротехнике начиная с 1910 г., т. е. с того времени, когда был разработан металлокерамический процесс превращения порошкообразного металла в компактный металл. В современной технике твердые и сверхтвердые сплавы вольфрама имеют особо важное значение.

Если в прошлом вольфрамовые руды рассматривались как досадное загрязнение, то в настоящее время они служат источником одного из самых важных металлов современной техники.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе вольфрам не встречается в свободном состоянии, а только в виде соединений (главным образом вольфраматов) в различных минералах. Содержание вольфрама в земной коре равно $7 \cdot 10^{-3}$ вес. %.

Основные минералы вольфрама.

Вольфрамит, $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{WO}_4$, встречается в виде хрупких коричнево-черных моноклинных кристаллов с плотностью $6,7\text{—}7,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью $4,5\text{—}5,5$ по шкале Мооса. В разновидности вольфрамита, названной *ферберитом*, преобладает железо, а содержание марганца не превышает 20%. В разновидности *гюбнерит* преобладает марганец, содержание железа ниже 20%. Залежи вольфрамита (ферберита, гюбнерита) имеются в СССР, США, Мексике, Бразилии, Аргентине, Китае, Таиланде, Бирме, КНДР, Австралии, Испании, Португалии.

Шеелит, CaWO_4 , встречается в виде тетрагональных призматических кристаллов, обычно в виде включений, реже в компакт-

ной массе серого цвета. В зависимости от примесей кристаллы могут быть бесцветными или окрашены в желтый, зеленовато-желтый, коричневый и красный цвета. Плотность кристаллов 5,4—6,1 г/см³, твердость 4,2—4,5 по шкале Мооса. Под действием ультрафиолетовых лучей шеелит флюоресцирует ярким синим цветом. Залежи шеелита находятся в США, Тасмании и др.

Ферритунгстит, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{WO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, — продукт окисления ферберита; имеет вид трубчатых гексагональных кристаллов или чешуйчатой массы желтого или коричнево-желтого цвета.

В числе других минералов вольфрама можно назвать тунгстенил WS_2 , штотльцит PbWO_4 , распит PbWO_4 , чиллагит $\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$.

ОБОГАЩЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ВОЛЬФРАМОВЫХ РУД

Из-за низкого содержания вольфрама его природные руды не могут служить непосредственным металлургическим сырьем. Обогащение вольфрамовых руд осуществляется гравитационными, электростатическими, электромагнитными, флотационными или химическими методами.

Концентраты вольфрамовых минералов промывают 5—10%-ным раствором HCl для удаления кальция и фосфора. Чтобы освободиться от серы, мышьяка и сурьмы, присутствующих в виде сульфидов, арсенидов и антимонидов, концентраты шеелита прокаливают. Сера, мышьяк и сурьму необходимо удалять из концентратов вольфрамовых руд, поскольку эти примеси вредны как для металлического вольфрама, так и для его сплавов. Прокаливание концентратов осуществляется таким образом, чтобы сера, мышьяк и сурьма не окислялись до сульфата, арсената и антимоната, поскольку в этом случае после окислительного прокаливания концентраты необходимо промывать водой.

Концентраты богатых вольфрамом руд могут непосредственно перерабатываться в ферровольфрам. Концентраты бедных вольфрамом руд перерабатывают гидрометаллургическим способом в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , вольфрамовый ангидрид WO_3 или вольфрамат кальция CaWO_4 (синтетический шеелит), которые используются для получения металлического вольфрама или ферровольфрама.

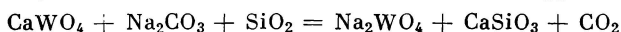
Соединения вольфрама, из которых получают металлический вольфрам, служащий материалом для нитей накаливания в электрических лампочках и электронных трубках, должны быть очень чистыми; общее содержание примесей (сера, мышьяк, сурьма, фосфор, кальций и др.) не должно превышать 0,06%.

Переработка концентратов шеелитных руд

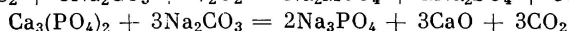
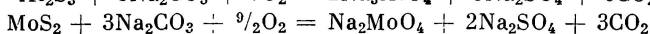
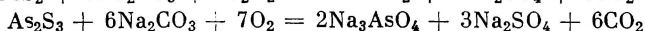
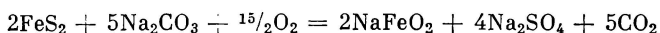
Концентраты шеелитных руд перерабатывают спеканием с карбонатом натрия и кварцевым песком, а также обработкой при нагревании концентрированным раствором карбоната натрия в автоклаве или конц. HCl в керамических сосудах либо стальных резервуарах.

Концентраты шеелитных руд размалывают в фарфоровых мельницах с фарфоровыми или кварцевыми шарами.

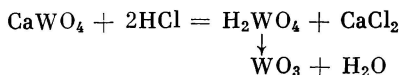
При спекании порошка концентрата шеелита с карбонатом натрия (взятого в избытке) и кварцевым песком при $800\text{--}900^\circ$ в течение 2—3 час в пламенных или вращающихся трубчатых печах вольфрамат кальция превращается в вольфрамат натрия:



Примеси в шеелите, такие, как сульфиды железа, мышьяка, и молибдена, фосфат кальция, силикаты алюминия, взаимодействуют с карбонатом натрия при температуре спекания:



При многократном промывании водой охлажденного продукта спекания в раствор переходят вольфраматы, сульфаты, фосфаты, арсенаты и силикаты натрия и остаются основные карбонаты тяжелых металлов, а также гидроокиси алюминия и железа, образовавшиеся в результате гидролиза алюминатов и ферритов щелочных металлов, силикат и гидроокись кальция. Раствор вольфрамата натрия, свободный от соединений кремния, фосфора, мышьяка, молибдена, обрабатывают при нагревании 10%-ным раствором хлорида кальция с целью осаждения вольфрамата кальция CaWO_4 . Последний под действием конц. HCl при нагревании в присутствии небольшого количества HNO_3 превращается в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , из которой путем прокаливании получают трехокись вольфрама WO_3 :



Для удаления мышьяка и фосфора раствор вольфрамата натрия обрабатывают на холоду аммиаком и хлоридом магния с целью осаждения фосфатов и арсенатов магния и аммония. Метасиликат натрия Na_2SiO_3 , содержащийся в растворе вольфрамата натрия, гидролизуеться при $\text{pH} = 8\text{--}9$, а образовавшуюся кремневую кислоту H_2SiO_3 отделяют фильтрованием.

При переработке концентратов шеелита с концентрированным раствором карбоната натрия в автоклавах с механической мешал-

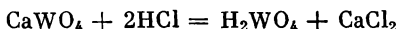
кой при 200—225° и давлении 14—15 ат вольфрамат кальция превращается в вольфрамат натрия:



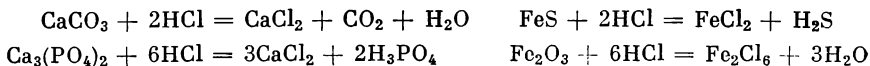
Процесс ведут с 3—4-кратным избытком карбоната натрия по сравнению со стехиометрически необходимым количеством. В этом случае вольфрамат натрия загрязнен значительно меньше, поскольку сульфиды и силикаты в этих условиях меньше подвергаются действию карбоната натрия.

Охлаждением теплого концентрированного раствора вольфрамата натрия осаждают кристаллы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При обработке нагретого до 80° раствора вольфрамата натрия конц. HCl выпадает H_2WO_4 .

При обработке концентрата шеелита избытком конц. HCl (в керамических или стальных резервуарах) при 80—110° и нормальном (или слегка повышенном) давлении и механическом перемешивании (возможно перемешивание и сжатым воздухом) вольфрамат кальция превращается в вольфрамовую кислоту:



Некоторые соединения, содержащиеся в концентрате шеелита, такие, как CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FeS , Fe_2O_3 , взаимодействуют с соляной кислотой и переходят в раствор:

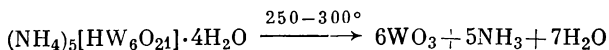


Кварц, касситерит, большинство алюмосиликатов и некоторые сульфиды не вступают в реакцию с соляной кислотой и, оставаясь нерастворимыми, загрязняют вольфрамовую кислоту.

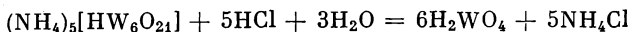
После промывания горячей водой загрязненную вольфрамовую кислоту обрабатывают аммиаком, и при $\text{pH} = 6,6$ выделяются кристаллы паравольфрамата аммония:



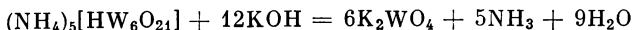
При прокаливании паравольфрамата аммония образуется WO_3 и выделяются NH_3 и H_2O :



При нагревании раствора паравольфрамата аммония с соляной кислотой переосаждается чистая вольфрамовая кислота H_2WO_4 :



При нагревании раствора паравольфрамата аммония с едким кали выделяется аммиак и в растворе образуется вольфрамат калия:

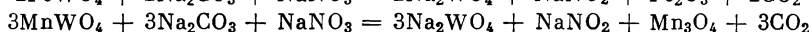
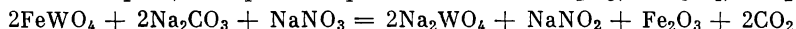


Переработка концентратов вольфрамитных руд

Концентраты вольфрамитных руд $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ перерабатывают путем спекания с карбонатом и нитратом натрия либо обработкой 35—40%-ным раствором NaOH или KOH .

Для измельчения концентратов вольфрамита применяют стальные шаровые мельницы.

При спекании концентратов вольфрамита с карбонатом натрия (взятым в 10—15%-ном избытке по сравнению со стехиометрически необходимым количеством) и NaNO_3 при температуре 980—1000° во вращающейся трубчатой железной печи образуются вольфрамат натрия, нитрит натрия и окислы Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , CO_2 :



В отсутствие нитрата натрия спекание осуществляется в постоянном токе воздуха. Карбонат натрия при температуре спекания взаимодействует с примесями концентратов вольфрамита, как это было описано при переработке концентратов шеелитных руд.

При многократной обработке холодного продукта спекания водой образуется раствор вольфрамата натрия, загрязненный растворимыми соединениями кремния, фосфора, мышьяка, молибдена и др. При описании способа переработки концентратов шеелита было указано, что вольфрамат натрия превращается в вольфрамат кальция CaWO_4 , затем в вольфрамовую кислоту, в паравольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и, наконец, в WO_3 . Иногда из паравольфрамата аммония получают вольфрамат калия K_2WO_4 , вольфрамовую кислоту H_2WO_4 и в конечном итоге тот же WO_3 .

Ниже схематически показана переработка концентратов вольфрамитных руд по этому способу.

$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ спекается с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaNO}_3$

Концентрат
вольфрамита

Охлажденный пек: Na_2WO_4 , NaNO_2 , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 + загрязнения, которые извлекаются при многократной обработке водой

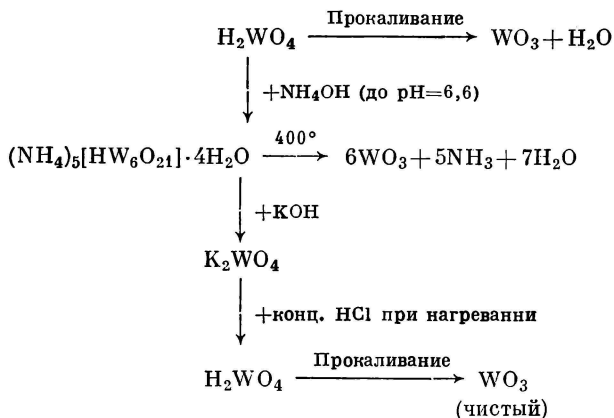
Раствор вольфрамата натрия очищают от соединений кремния, фосфора, мышьяка, молибдена

Раствор вольфрамата натрия → Выделение кристаллов $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

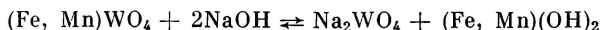
+10%-ный CaCl_2 при нагревании

CaWO_4

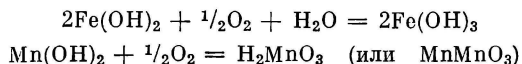
+конц. HCl при нагревании



При нагревании порошкообразных концентратов вольфрамитной руды с избытком 35—40%-ного раствора NaOH или KOH в стальных резервуарах при температуре кипения и непрерывном перемешивании в течение 4—8 час образуются вольфрамат натрия и гидроокись железа и марганца:



При разбавлении раствора водой до удвоения объема кристаллизации $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не происходит, и осаждаются $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Под действием кислорода воздуха происходит окисление гидроокисей $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



Этот метод основан на том, что в процессе переработки вольфрамитных концентратов образуются растворимый вольфрамат натрия, а также соединения железа и марганца ограниченной растворимости. И в этом случае вольфрамат натрия может быть превращен в различные соединения вольфрама.

Для выделения вольфрама из разбавленных растворов вольфраматов, полученных при гидрометаллургической переработке концентратов вольфрамовых руд, могут быть использованы различные анионообменные смолы. Вольфрам можно отделить от молибдена с помощью Н-катионита — крупнопористого пермутита ES, который удерживает вольфрам и пропускает молибден.

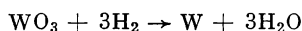
При хлорировании концентратов вольфрамовых руд образуются летучие хлориды и оксихлориды WCl_6 , WOCl_4 , WO_2Cl_2 , которые гидролизуются водой, давая H_2WO_4 и HCl. Температура реакций зависит от природы минерала и хлорирующего агента (Cl_2 , HCl, CCl_4 , SCl_2 и т. д.).

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВОЛЬФРАМА

Металлический вольфрам получают восстановлением при нагревании трехокси вольфрама водородом, углеродом или окисью углерода, металлотермическим восстановлением окислов вольфрама металлическим алюминием, цинком, кальцием или магнием, термической диссоциацией гексахлорида вольфрама, восстановлением при нагревании гексахлорида вольфрама водородом, нагреванием трисульфида вольфрама с окисью кальция, наконец, катодным восстановлением некоторых соединений вольфрама.

Восстановление трехокси вольфрама водородом, углеродом или окисью углерода

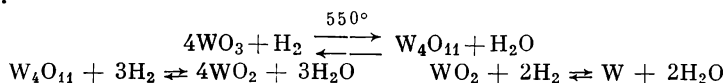
При восстановлении трехокси вольфрама WO_3 водородом при $860-920^\circ$ образуется порошкообразный металлический вольфрам:



Восстановление ведут в электрических или газовых трубчатых печах, в которые помещают металлические лодочки с WO_3 . При этом подают чистый водород и принимаются меры для максимально быстрого удаления образующихся паров воды, чтобы не допустить образования рыхлых гранул вместо порошкообразного вольфрама. С этой целью сначала нагревают печь до 480° , затем до 760° и, наконец, до 920° .

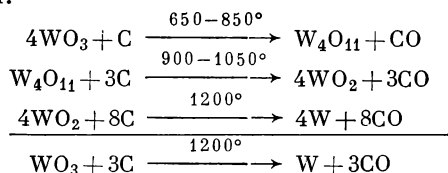
Грануляцию порошкообразного металлического вольфрама регулируют скоростью пропускания водорода, толщиной слоя в лодочке, продолжительностью и температурой восстановления.

При действии водорода на трехокись вольфрама в зависимости от температуры получают W_4O_{11} , WO_2 или металлический вольфрам:



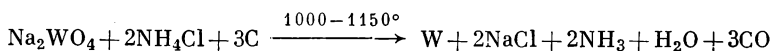
Вместо трехокси вольфрама можно взять вольфрамовую кислоту H_2WO_4 с добавкой 0,8—1,2% двуокиси тория ThO_2 или нитрата тория $Th(NO_3)_4$, которые препятствуют росту кристаллов вольфрама в процессе кристаллизации.

Восстановление трехокси вольфрама сажей осуществляется в графитовых тиглях и протекает постадийно в зависимости от температуры:



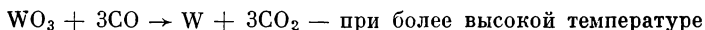
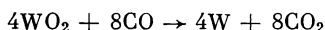
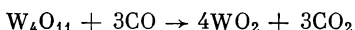
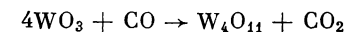
Металлический вольфрам, образующийся при восстановлении WO_3 сажей, представляет собой серый порошок, загрязненный 1—2% углерода.

Металлический вольфрам может быть получен и восстановлением вольфраматов CaWO_4 , Na_2WO_4 углем (сажей) при нагревании. Был предложен способ получения металлического вольфрама нагреванием смеси Na_2WO_4 и NH_4Cl с углеродом:



Расплавленный хлорид натрия, оставаясь на поверхности, предотвращает окисление металлического вольфрама.

Восстановление трехокси вольфрама окисью углерода осуществляется в электрических трубчатых печах и протекает по этапам:



В результате восстановления WO_3 окисью углерода при нагревании также получается серый порошок металлического вольфрама.

Металлотермическое восстановление окислов вольфрама

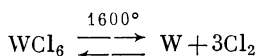
При металлотермическом восстановлении окислов вольфрама WO_3 , W_4O_{11} , WO_2 алюминием, цинком, кальцием или магнием получают загрязненный порошок металлического вольфрама. Реакции, лежащие в основе этих восстановительных процессов, протекают быстро и сопровождаются большим выделением энергии. Избыток цинка и магния удаляется перегонкой или промыванием разб. HCl , а избыток кальция — теплой водой. Окислы вольфрама, не восстановленные до металлического вольфрама, удаляются щелочами.

Металлотермическое восстановление окислов вольфрама применяется главным образом для получения сплавов с вольфрамом.

Термическая диссоциация гексахлорида вольфрама (процесс Ван-Аркеля — Лимпта)

В сосуд из стекла пирекс, снабженный двумя вольфрамовыми крючками, соединенными тонкой вольфрамовой нитью, вводят WCl_6 , затем в сосуде создают вакуум и нагревают. Вольфрамовые крючки снаружи включают в электрическую цепь, чтобы тонкая вольфрамовая нить нагрелась до 1600° .

При термической диссоциации гексахлорида вольфрама образующийся металлический вольфрам оседает на нагретой докрасна нити:



Металлический вольфрам можно получить и при пропускании смеси водорода с парами WCl_6 над нагретой до 1000° проволокой из металлического вольфрама.

Получение металлического вольфрама путем нагревания трисульфида вольфрама с окисью кальция

При нагревании трисульфида вольфрама с окисью кальция в электрической печи получают порошкообразный металлический вольфрам:



Порошкообразный металлический вольфрам отделяют от сульфида кальция, последовательно промывая продукт реакции водой, разб. HCl и, наконец, горячей водой.

Электролитическое получение металлического вольфрама

Металлический вольфрам получают электролизом расплавленных вольфраматов в слабо щелочной или нейтральной среде, поскольку в кислой среде образуются вольфрамовые бронзы. При электролизе расплавленных вольфраматов в слабо щелочной или нейтральной среде получают кристаллический металлический вольфрам 99,5—99,9%-ной чистоты.

Для создания слабо щелочной среды в электролитическую ванну загружают дегидратированную буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, смесь пирро- и метафосфатов натрия, небольшие количества перекиси натрия Na_2O_2 или несколько большие количества вольфрамата лития Li_2WO_4 . Для увеличения электропроводности расплава добавляють хлорид натрия.

Электролиз смеси из 9 ч. чистого WO_3 , 19 ч. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 3 ч. $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ и 9 ч. NaCl осуществляется в графитовом тигле при 900° и плотности тока на катоде 35 а/см^2 .

Электролиз смеси 1 ч. технического WO_3 (или концентратов вольфрамитных руд), 19 ч. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и 3,1 ч. $\text{Na}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ или смеси 1 ч. концентратов вольфрамитных руд и 1 ч. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ осуществляют в графитовом тигле, который служит одновременно анодом, при температуре $1100\text{—}1300^\circ$ и плотности тока на катоде 50 а/см^2 . Анодом может служить также тигель или несколько графитовых стержней, расположенных вокруг стального катода.

Примеси (Fe, Mn, Sn и пр.), источником которых являются концентраты вольфрамитных руд, оседают на дно электролизера в виде шлама.

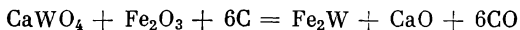
После окончания электролиза расплав из электролизера сливают в форму и порошок металлического вольфрама отделяют от затвердевшего электролита, последовательно промывая смесь горячей водой, разб. HCl и затем опять водой.

В металлическом вольфраме, полученном электролитическим методом, в качестве примесей содержатся соединения кремния, молибдена, щелочных металлов и кислорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОВОЛЬФРАМА

Для получения ферровольфрама, представляющего собой сплав железо — вольфрам (75—85% вольфрама), служат окислы вольфрама WO_3 , WO_2 , синтетический шеелит $CaWO_4$ или концентраты вольфрамовых руд, которые содержат 55—65% WO_3 , 3—5% SiO_2 , 0,03—0,08% P, 0,03—0,08% S, 0,04—0,2% As, 0,10—0,22% Cu, 2—4,5% Mo.

Восстановление смеси вольфрамата кальция и окиси железа Fe_2O_3 углем (1700—1750°) проводят в электродуговых печах и получают ферровольфрам, загрязненный карбидом вольфрама W_2C :



Ферровольфрам может быть получен восстановлением при нагревании смеси окислов вольфрама и железа и фторида кальция металлическим алюминием или кремнием (а также ферросилицием). Практически восстановление смеси окиси или окислов вольфрама (из которых состоит концентрат вольфрамитных руд) с окисью или окислами железа и фторидом кальция осуществляется смесью порошкообразного алюминия и ферросилиция (25 : 75) в специальном тигле.

Зажигательной смесью служит порошок алюминия и перекись бария.

При восстановлении одним алюминием происходят потери вольфрама, так как образуется ферровольфрам, загрязненный марганцем и кремнием, и реакция протекает очень быстро. С указанной восстановительной смесью реакция восстановления идет медленнее и уменьшается переход примесей в ферровольфрам.

В лабораторной практике для восстановления берут смесь из 100 г концентрата вольфрамовых руд (в которых содержится 55—65% WO_3), 6 г Fe_2O_3 и 6 г CaF_2 , куда добавляют 15 г порошкообразного алюминия и 9 г ферросилиция. Полученный ферровольфрам содержит в качестве примесей 0,4—0,8% Si, 0,1—0,2% Al, 0,05—0,1% C и 0,3—0,5% Mn.

Ферровольфрам получают также электролизом расплавленной смеси безводной буры, фторида натрия, окислов вольфрама и железа.

Преобразование порошкообразного металлического вольфрама в компактный металл

Порошкообразный металлический вольфрам может быть превращен в компактный металл путем спекания (металлокерамический процесс), плавления в электрической дуге или в сфокусированном пучке электронов.

Порошковая металлургия (металлокерамический метод) позволяет получить вольфрам в виде слитков — кубиков или брусков (основание 450×16 мм). При этом порошкообразный металлический вольфрам прессуют в стальных матрицах на гидравлическом прессе под давлением $1,5-4 \cdot 10^3$ кг/см². Спрессованные слитки спекают в два этапа — при $1300-1400^\circ$ и затем при $3000-3200^\circ$ в атмосфере водорода или инертного газа. Нагревание осуществляется постепенно и спекание длится примерно 30 мин.

После спекания хрупкие бруски вольфрама подвергаются ковке на круглых кузнечных молотах при температурах $1400-1500^\circ$ и 1800° . При этом из брусков диаметром 16 мм получают прутки толщиной 5 мм, диаметр которых при повторной ковке на кузнечных молотах может быть доведен до 1 мм.

Для получения монокристаллов металлического вольфрама по методу Пинша порошок металлического вольфрама (частицы 0,5 мк) смешивают с органическим связующим и пропускают под давлением через алмазную фильеру. Полученную нить нагревают до 2200° , пропуская через индукционную печь, находящуюся в атмосфере водорода, что способствует росту крупных частиц. Медленное протягивание нити позволяет получить монокристалл длиной несколько метров за счет укрупнения маленьких частиц.

При плавлении порошкообразного металлического вольфрама в электрической дуге получают крупнокристаллический металл, который растрескивается при переработке.

При плавлении порошка вольфрама с помощью сфокусированного электронного пучка получают металлический вольфрам высокой чистоты с хорошими физико-химическими свойствами.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии вольфрам — блестящий металл серебристо-белого цвета, с объемно-центрированной кубической кристаллической решеткой для модификации α -W и кубической решеткой специального типа (рис. 20) для модификации β -W. Модификация β -W пиррофорна и получается при нагревании модификации α -W до $600-700^\circ$. Порошок металлического вольфрама

имеет серый цвет, а коллоидный раствор — черно-коричневый цвет в проходящем свете и черный — в отраженном. Коллоидный вольфрам образуется в электрической дуге между двумя вольфрамовыми проволоками, опущенными в изобутиловый спирт или при чередующейся обработке тонкого порошка металлического вольфрама 15%-ной HCl и 15%-ным NaOH. Гидрозо́ль вольфрама малоустойчив и всегда заряжен отрицательно.

Вольфрам — тяжелый металл (плотность $19,32 \text{ г/см}^3$ при 20°); твердость его 4,5 по шкале Мооса, он тугоплавок (т. пл. 3380° , т. кип. 5930°), обладает малой упругостью пара, большой элек-

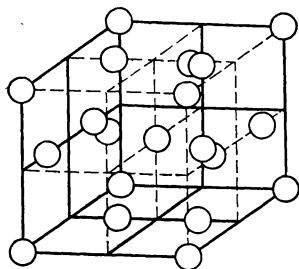


Рис. 20. Структура β -W.

тронной эмиссией и способностью к светоизлучению в раскаленном состоянии. Теплоемкость вольфрама $0,0321 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ при 20° , он парамагнитен. Электро- и теплопроводность вольфрама меньше, чем у меди, и значительно больше, чем у железа (стали) или никеля.

Металлический вольфрам в компактном состоянии обладает прекрасными механическими свойствами, но труднее поддается переработке под давлением, чем, например, молибден. Ме-

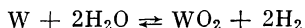
таллический вольфрам, полученный в компактном состоянии металлокерамическим методом, ковок, может прокатываться в листы толщиной $0,003 \text{ мм}$ и протягиваться в нити диаметром меньше $0,010 \text{ мм}$. Вольфрамовая нить диаметром $0,007 \text{ мм}$, используемая для изготовления спиралей в электрических лампочках, может быть изготовлена из проволоки диаметром $0,010 \text{ мм}$ путем обработки ее различными расплавленными солями, например $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или смесью NaNO_3 и KNO_3 .

Известны многочисленные сплавы вольфрама с Be, B, Al, C, Si, Pb, Ti, Zr, Hf, N, P, As, Sb, Bi, V, Ta, S, Se, Cr, Mo, U, Re, Fe, Co, Ni, Pt, Zn, Hg и другими металлами.

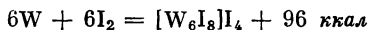
К интерметаллическим соединениям вольфрама относятся: Be_2W , W_2B , WB , Al_4W , W_2C , WC , W_3Si_2 , WSi_2 , W_2Zr , W_2N , WP , WP_2 , WAs_2 , WS_2 , WS_3 , WSe_2 , WSe_3 , CrW , W_2Re_3 , Fe_2W , Fe_7W_8 , Co_3W , Co_7W_8 , Ni_4W , PtW .

С химической точки зрения металлический вольфрам устойчив в обычных условиях на воздухе, а при нагревании до 900° на воздухе (или в кислороде) превращается в WO_3 . Тонкодисперсный порошок металлического вольфрама пирофорен.

При комнатной температуре металлический вольфрам не реагирует с водой, но при температуре выше 600° пары воды действуют на металл:



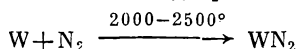
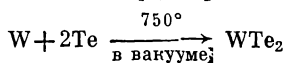
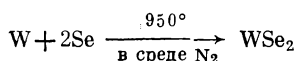
Металлический вольфрам взаимодействует с фтором при обычной температуре, с хлором при 250—300°, с бромом при 800° и с иодом при 950°:



Взаимодействие галогенов с металлическим вольфрамом на воздухе (кислород, влага) приводит к образованию не галогенидов, а оксигалогенидов, например $WOCl_4$.

Нагреванием металлического вольфрама с серой при температуре ~880° получают дисульфид вольфрама WS_2 , который под действием паров серы превращается в WS_3 .

При нагревании металлический вольфрам взаимодействует с селеном, теллуром и азотом:



При нагревании порошка металлического вольфрама в атмосфере газообразного аммиака образуется нитрид W_2N (плотность 6,3 г/см³), который разлагается водой или при нагревании.

Взаимодействуя с парами фосфора при 700—900°, металлический вольфрам превращается в WP_2 , а при 900—1000° — в WP .

При 800—1500° порошкообразный металлический вольфрам реагирует с сажей, тонкодисперсным графитом, окисью углерода или углеводородами (CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , $C_{10}H_{12}$) с образованием карбидов W_2C , WC . При загрязнении углеродом вольфрам становится твердым, но хрупким и не поддается механической обработке.

Силициды вольфрама WSi_2 , W_3Si_2 и его бориды W_2B , WB , W_2B_5 получают нагреванием металлического вольфрама с кремнием или бором при 1000—2000°.

Порошкообразный металлический вольфрам растворяется при 80—100° в конц. HNO_3 , царской водке и смеси концентрированных HNO_3 и HF .



Окислительно-щелочные расплавы ($KOH + KNO_3$, $KOH + KClO_3$ и $Na_2CO_3 + NaNO_3$) растворяют металлический вольфрам с образованием вольфраматов:



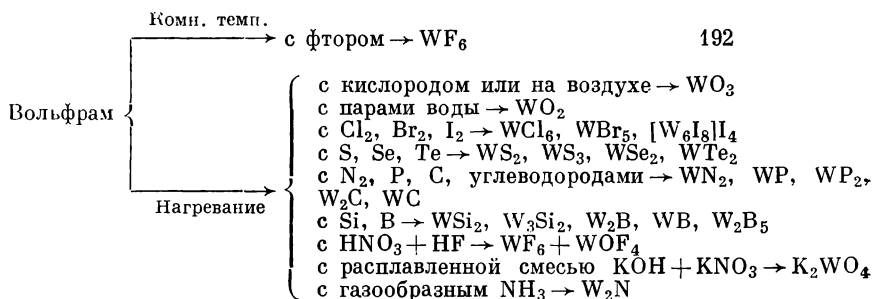
Горячие концентрированные минеральные кислоты (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) действуют на вольфрам очень медленно. Растворы

хлорида меди(II) или хлорида железа(III) вызывают коррозию вольфрама.

Будучи нагретым до $570-650^\circ$, металлический вольфрам устойчив к действию ртути, натрия, калия, галлия, магния и других металлов.

Вольфрам является восстановителем по отношению к окислам PbO , CuO , Al_2O_3 , ZrO_2 , ThO_2 , которые он восстанавливает при нагревании, а также по отношению к ионам Ag^+ , Au^{3+} в аммиачных растворах и по отношению к ионам Hg^{2+} , Pt^{4+} , Pb^{4+} , Pd^{4+} в солянокислых растворах, которые восстанавливаются им до Hg_2^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} .

Химическая активность вольфрама иллюстрируется следующей схемой:



С физиологической точки зрения вольфрам очень мало токсичен и не вызывает отравлений.

ПРИМЕНЕНИЕ

Значительная часть мирового производства вольфрама (в виде ферровольфрама) используется для получения высококачественных сталей. Вольфрамсодержащие стали характеризуются большой прочностью на истирание, устойчивостью к высоким температурам и химическим реагентам, хорошей пластичностью и упругостью, большой твердостью (до относительно высоких температур) и способностью к самозакаливанию, благодаря которой сталь сохраняет свои превосходные механические свойства до $500-600^\circ$.

Вольфрамсодержащие стали разделяются на быстрорежущие (16—20% W), инструментальные (12—19% W), немагнитные, броневые, оружейные и конструкционные (0,15—2% W).

В состав вольфрамсодержащих сталей входят главным образом элементы Fe, W, Cr, V, Mo, Ni, Co, C, Si.

Сплав 90% W, 6% Ni и 4% Cu, названный «тяжелым сплавом», имеет плотность $16,5-18,5 \text{ г/см}^3$, перерабатывается легче, чем металлический вольфрам, мало проникает для различного рода

излучений (служит для изготовления экранов против γ -лучей). Сплав вольфрам — уран (также относящийся к «тяжелым сплавам») обладает высокой плотностью и очень малой проницаемостью для γ -лучей.

В современной технике очень важны сверхтвердые сплавы, в которых вольфрам присутствует в виде карбида. Сверхтвердые сплавы делятся на металллокерамические и литые.

Металлокерамические сплавы содержат 88—90% W и образованы спеканием порошков моно- или поликарбидов. Для получения металллокерамических сплавов монокарбидного типа тонкий порошок карбида вольфрама с диаметром частиц 2—3 мк смешивают с 3—15% порошкообразного цементирующего металла (кобальт или никель) и с раствором каучука в качестве связующего. Смесь прессуют и спекают при 1500°. Эти сплавы («победит» в СССР, «видиа» в ФРГ, «карболой» в США и др.) применяют для обработки металлов резанием, для изготовления фильер (используемых при вытягивании проволоки), штампов, инструментов и буров.

Металлические сплавы поликарбидного типа содержат 5—30% карбида титана, 4—10% металлического кобальта, остальное — карбид вольфрама. Эти сплавы термостойки, тверды и более хрупки, чем сплавы монокарбидного типа; они служат для изготовления инструментов для резания легированных сталей.

Полученные литьем сплавы различных карбидов (содержащие W, Co, Cr) наносят на рабочие поверхности деталей, подвергающихся большому износу (режущие поверхности бура, плуга и т. д.).

При впрессовывании алмазной крошки в массу, содержащую кристаллы карбида вольфрама и карбида кобальта, получают материалы, используемые как «алмазы» для резки стекла, шлифовальные и полировальные инструменты.

Металлический вольфрам применяют в виде пластинок и проводов в электро- и радиотехнике, в виде спиралей в электронных трубках и электрических лампочках, а также в виде трубок, стержней, пластинок и лент нагревательных элементов в электропечах и в электровакуумных приборах. Вольфрам служит также для изготовления электроконтактов и электродов, используемых при сварке с атомарным водородом. Вольфрамовые сверхчистые электроды служат для сварки в авто- и авиапромышленности.

Металлический вольфрам используют для изготовления анодов к рентгеновским трубкам.

Измерение температур в интервале 1700—2500° осуществляется термопарами W — Mo (1700°), W — C (графит) (1800—1900°), W — Nb (2000°), W — Re (2500°) в вакууме, водороде, азоте, аргоне или в других инертных атмосферах.

Соединение	Окислы	Гидроокиси или кислоты и их соли	Фториды, оксифториды, фторосоединения	Хлориды, оксихлориды, хлоросоединения	Бромиды, оксидбромиды, бромосоединения
Соединения вольфрама(II)	—	—	—	$[W_6Cl_8]Cl_4$ серый	$[W_6Br_8]Br_4$ черносиний
Соединения вольфрама(III)	—	—	—	—	—
Соединения вольфрама(IV)	WO_2 коричневая	—	WF_4 краснокоричневый WOF_2	WCl_4 серый	—
Соединения вольфрама(V)	—	—	—	WCl_5 зеленый	WBr_5 чернокоричневый
Соединения вольфрама(VI)	WO_3 желтая	H_2WO_4 оранжево-желтая $H_2WO_4 \cdot nH_2O$ белая $H_2W_2O_7$ белая $MeIWO_4 \cdot nH_2O$ $MeIW_2O_7$ $MeIW_3O_{10}$ $MeIW_4O_{13}$ $MeIW_5O_{16}$ $H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $H_2[WO_3(O_2)]$ $MeIW(O_2)_4 \cdot nH_2O$ $MeIW_2O_3(O_2)_4 \cdot nH_2O$	WF_6 бесцветный WOF_4 бесцветный $MeI[WO_2F_3]$ $Me_3[WO_2F_4]$ $Me_3[WO_3F_3]$	WCl_6 фиолетовосиний $WOCl_4$ красный WO_2Cl_2 желтый	WBr_6 черносиний $WOBr_4$ чернокоричневый WO_2Br_2 оранжево-красный

Таблица 43

Иодиды, оксиидиды, иодосоединения	Сульфиды, тиосоли, селениды, туллуриды	Координационные соединения	Соединения включения
$[W_6I_8]I_4$ коричневый	—	$H_2[W_6Cl_8Cl_6] \cdot 8H_2O$ $MeI[W_6Cl_8Cl_6] \cdot nH_2O$ $H_2[W_6Br_8Cl_6] \cdot 2H_2O$ $MeI[W_6Br_8Cl_6] \cdot nH_2O$ $(C_5H_6N)_2[W_6Br_8Cl_6]$	WN_2 черно-коричневый W_2N коричневый WP_2 чер- ный WP серый WAs_2 чер- ный W_2C серый WC серый WSi_2 серо- синий W_2B серый WB серый W_2B_5 серый
—	—	$H_3[W_2Cl_9]$ зеленый или желтый $MeI[W_2Cl_9]$ зеленовато-желтый $MeI[W_2Cl_{10}]$ красный $MeI[WF_4] \cdot nH_2O$ $(C_6H_5N)_3[W_2Cl_6]$ $(C_6H_5NH_2)[W_2Cl_6]$ $K_3[W_2Br_9]$	
WI_4 чер- ный	WS_2 черный WSe_2 серый WTe_2 серый	$MeI[W(CN)_8] \cdot nH_2O$ $H_4[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$ $K_4[W(OH)_3(CN)_5] \cdot 6H_2O$ $K_2[W(OH)Cl_5]$ $K_2[W(NCS)_6]$	
—	—	$MeI[WOCls] \cdot nH_2O$ $MeI[WOCls] \cdot nH_2O$ $MeI[WOBrs]$ $MeI[WOBrs]$ $MeI[W(CN)_8] \cdot nH_2O$ $H_3[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$	
—	WS_3 коричневый $MeIWS_4$ $MeIWS_3O \cdot H_2O$ $MeIWS_2O_2 \cdot H_2O$ $MeIWSO_3 \cdot H_2O$ жел- тые WSe_2 черный	$MeI[HW_6O_{21}] \cdot nH_2O$ $MeI[H_3W_6O_{21}] \cdot nH_2O$ $MeI[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[W_{12}O_{41}]$ $MeI[W_3O_{11}]$ $MeI[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[AsW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[CoIIW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ $MeI[CoIIW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ и гетеросоединения воль- фрама с органическими кис- лотами	

Из листового вольфрама[†] изготавливают лодочки, в которых производят испарение веществ в высоком вакууме.

Благодаря высокой электропроводности и малому коэффициенту термического расширения металлический вольфрам применяют для сварки с твердыми стеклами.

Использование металлического вольфрама как конструкционного материала в ядерных реакторах ограничено из-за относительно большого сечения захвата нейтронов.

Вольфрамовые бронзы служат для покрытия некоторых металлических деталей.

Соединения вольфрама применяются в качестве химических реактивов, катализаторов, красителей для масляных красок или керамики, огнезащитной пропитки древесины и тканей, а также для получения металлического вольфрама или вольфрамсодержащих сталей.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно небольшое число соединений двух-, трех-, четырех- и пентавалентного вольфрама и очень много соединений шестивалентного вольфрама, причем последние наиболее устойчивы.

В табл. 43 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений вольфрама, сгруппированных по валентностям.

Вольфрам в соединениях низших степеней окисления обнаруживает металлические свойства (образует основания с восстановительными свойствами), а в шестивалентном состоянии проявляет главным образом неметаллический характер (образует кислоты с ковалентными связями). Среди соединений вольфрама(II) галогениды существуют в виде гексамеров, а вольфрам(III) встречается только в координационных соединениях.

Помимо соединений вольфрама, отвечающих названным состояниям валентности, известны нестехиометрические окислы, вольфрамовые бронзы, металлоорганические соединения и соединения включения.

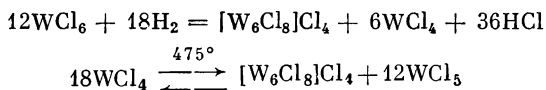
Неорганические соединения

Соединения двухвалентного вольфрама

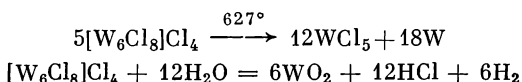
Известно немного соединений вольфрама(II). Они относительно неустойчивы на воздухе, быстро окисляясь. Выделены гексамеры дихлорида, дибромида и диодида вольфрама типа $[W_6X_8]X_4$ или W_6X_{12} , галогеновольфрамовые кислоты $H_2[W_6X_8X_6] \cdot nH_2O$, а также их соли.

Гексамер дихлорида вольфрама, $[W_6Cl_8]Cl_4$, получают восстановлением гексахлорида вольфрама водородом или алюминием

при нагревании, амальгамой натрия при обычной температуре и термической диссоциацией тетрахлорида вольфрама в токе сухого CO_2 :



Серое аморфное соединение $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ с плотностью 5,436 г/см³ неустойчиво на воздухе, гигроскопично, тугоплавко, нелетуче, разлагается при нагревании выше 627°; является восстановителем и реагирует с водой с образованием WO_2 , HCl и выделением водорода:



Известен также кристаллогидрат гексамера $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его соли $[\text{W}_6\text{Cl}_8](\text{NO}_3)_4$, $[\text{W}_6\text{Cl}_8](\text{SO}_4)_2$.

Хлоровольфрамовая кислота, $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образуется, если продукт восстановления WCl_6 металлическим алюминием или амальгамой натрия (в атмосфере азота и в присутствии кремнезема в качестве ускорителя реакции) обработать соляной кислотой, насыщенной хлористым водородом.

Кислота $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образует желтые игольчатые кристаллы, которые гидролизуются водой и растворяются в щелочах с выделением водорода.

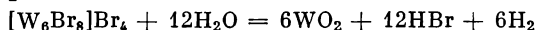
При потере шести молекул воды и двух молекул соляной кислоты хлоровольфрамовая кислота превращается в кристаллогидрат $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известны соли типа $\text{M}_2^+[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Гексамер дибромид вольфрама, $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$, получается восстановлением пентабромида вольфрама WBr_5 водородом при 400—450° в присутствии ZnCl_2 :



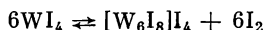
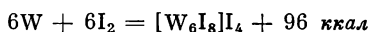
Соединение $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$ представляет собой черно-синие игольчатые кристаллы, разлагается на элементы при сильном нагревании, взаимодействует с водой на холоду и реагирует с амидом калия KNH_2 .



При охлаждении раствора, полученного обработкой хлоровольфрамовой кислоты $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ горячей конц. HBr , выпадают коричнево-желтые кристаллы хлоробромовольфрамовой кислоты $\text{H}_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая легко гидролизуется водой. При нейтрализации хлоробромовольфрамовой кислоты

щелочами или органическими основаниями образуются соли типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{BH})_2[\text{W}_6\text{Br}_8\text{Cl}_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , а $\text{B} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Гексамер диiodида вольфрама, $[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$, получают пропусканием паров иода над нагретым до 950° порошкообразным металлическим вольфрамом, термической диссоциацией тетраиодида вольфрама и нагреванием гексахлорида вольфрама с иодистоводородной кислотой при $400\text{--}450^\circ$:



Соединение $[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$ имеет вид коричневого аморфного порошка (плотность $6,9 \text{ г/см}^3$); оно плохо растворимо в холодной воде, спирте, сероуглероде и растворяется в щелочах, разлагается теплой водой, окисляется при нагревании на воздухе с образованием WO_3 и выделением иода, восстанавливается водородом при температуре выше 500° до металлического вольфрама. Из $[\text{W}_6\text{I}_8]\text{I}_4$ иод вытесняется хлором при 250° и бромом при 350° .

Соединения трехвалентного вольфрама

Трехвалентное состояние не характерно для вольфрама. Известно немного координационных соединений вольфрама(III) типа $\text{Me}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$, $\text{R}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{H}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

При электролитическом восстановлении водных растворов вольфраматов щелочных металлов в конц. HCl и при восстановлении солянокислых растворов вольфраматов амальгамой цинка, свинца или кадмия образуются растворимые координационные соединения вольфрама(III), которые содержат анионы $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ зеленовато-желтого, $[\text{W}_2\text{Cl}_{10}]^{4-}$ красного и $[\text{W}_2\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ красного цвета.

Известную только в растворе кислоту $\text{H}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ получают при действии иодистоводородной кислоты на соль таллия $\text{Ti}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$. Концентрированный раствор кислоты $\text{H}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ окрашен в зеленый цвет и проявляет сильно кислотные свойства; разбавленный раствор имеет желтую окраску.

Соли типа $\text{Me}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ (где Me^{I} — щелочной металл) кристаллизуются в гексагональной системе (изоморфны друг другу), окрашены в зеленовато-желтый цвет, диамагнитны, медленно окисляются на воздухе, растворимы в воде, если катионами являются Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , а также в случае комплексных катионов.

Диамагнитное желтое соединение $\text{K}_3[\text{W}_2\text{Cl}_9]$ образуется путем восстановления K_2WO_4 в растворе HCl ; оно превращается в W_5O_{15}

при нагревании в водном растворе КОН или в $K_4[W(CN)_8]$ под действием цианида калия. При нагревании $K_3[W_2Cl_9]$ взаимодействует с водой с образованием соединения вольфрама высшей степени окисления и выделением водорода.

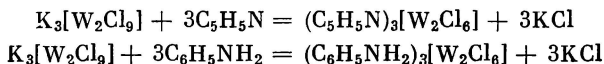
Анион $[W_2Cl_9]^{3-}$ (рис. 21) состоит из двух октаэдров WCl_6 , имеющих одну общую грань. Расстояние $W-Cl$ равно 2,46 А, расстояние $W-W$ 2,45 А.

Комплексные соединения типа $Me_3^I[W_2Cl_9]$ рассматриваются как производные гипотетического хлорида W_2Cl_6 .

Известно также соединение $K_3[W_2Br_9]$.

При действии плавиковой кислоты на комплексы типа $Me_3^I[W_2Cl_9]$, где $Me^I = Li^+, K^+, NH_4^+$, получают координационные соединения вольфрама(III) типа $Me[WF_4] \cdot nH_2O$.

Ковалентные соединения $(C_5H_5N)_3[W_2Cl_6]$, $(C_6H_5NH_2)_3[W_2Cl_6]$ плохо растворимы в воде и частично растворимы в неполярных растворителях (C_6H_6 , $C_2H_5-O-C_2H_5$); они образуются при действии пиридина или анилина на $K_3[W_2Cl_9]$:



Соединения четырехвалентного вольфрама

Известно довольно ограниченное число устойчивых соединений вольфрама(IV), которые получают как восстановлением соединений вольфрама(VI) [иногда вольфрама(V)], так и окислением металлического вольфрама или соединений двух- или трехвалентного вольфрама.

Простые соединения вольфрама(IV) WO_2 , WF_4 , WCl_4 , WI_4 , WS_2 , WSe_2 , WTe_2 имеют темный цвет — от коричневого до черного.

Наиболее устойчивыми координационными соединениями вольфрама(IV) являются ацидосоли, в состав которых входит анион $[W(CN)_8]^{4-}$.

Двуокись вольфрама, WO_2 , получают восстановлением триоксида вольфрама металлическим вольфрамом при 1000° в токе азота или водородом при 600° .

Можно восстанавливать триоксид вольфрама смесью водорода с парами воды (в соотношении 0,8 : 0,45 по объему) при $800-900^\circ$, а также углеродом при $900-1000^\circ$ или цинком в кислом растворе. Двуокись вольфрама образуется также при дей-

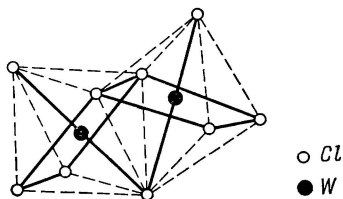
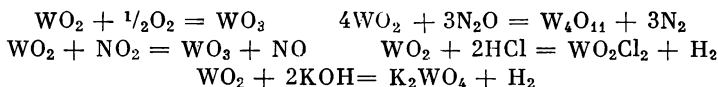


Рис. 21. Структура аниона $[W_2Cl_9]^{3-}$.

ствии паров воды на нагретый выше 600° порошкообразный металлический вольфрам.

Мелкие тетрагональные коричневые кристаллы WO_2 имеют плотность 12,11 г/см³, т. пл. 1500—1600° и т. кип. 1730°. Они разлагаются при 1852° и в значительной степени сублимируются при 1000°. Соединение WO_2 устойчиво на воздухе, окисляется до WO_3 нагреванием до 500° на воздухе (в кислороде) или при 300° в атмосфере NO_2 , окисляется до W_4O_{11} (синего цвета) при нагревании до 500° в атмосфере N_2O и NO , трудно растворимо в воде, но растворяется при нагревании в концентрированных минеральных кислотах и щелочах.

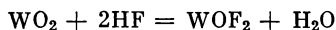


В результате нагревания WO_2 в парах CCl_4 при 250° получают WCl_4 ; при прямом хлорировании WO_2 образуется WO_2Cl_2 , а при высокой температуре — WCl_6 . При 800—860° водород восстанавливает WO_2 до металлического вольфрама. Действием серы на двуокись вольфрама при нагревании получают WS_2 .

Тетрафторид вольфрама, WF_4 , получают в результате восстановления WF_6 бензолом при 110° в закрытом никелевом сосуде в течение 3—9 дней.

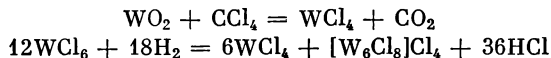
Соединение WF_4 представляет собой гигроскопичное красновато-коричневое твердое вещество; гидролизуется в щелочных растворах при нагревании, окисляется в кислой среде с образованием WO_3 и разлагается на элементы при температуре 800° в вакууме.

При действии плавиковой кислоты на WO_2 при 600° в течение 3 час получают оксифторид WOF_2 :



Оксифторид устойчив к действию концентрированных кислот и горячих щелочей.

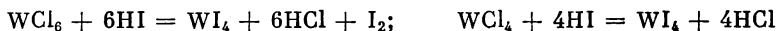
Тетрахлорид вольфрама, WCl_4 , получают обработкой четыреххлористым углеродом нагретого до 250° WO_2 ; он также образуется в смеси с $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ при восстановлении гексахлорида вольфрама WCl_6 водородом при высокой температуре:



Серые кристаллы WCl_4 с плотностью 4,624 г/см³ при 25° гигроскопичны, тугоплавки, нелетучи, гидролизуются водой. При нагревании до 475° без доступа воздуха WCl_4 разлагается на WCl_5 и $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ и восстанавливается до WCl_2 или до металлического вольфрама нагреванием в атмосфере водорода.



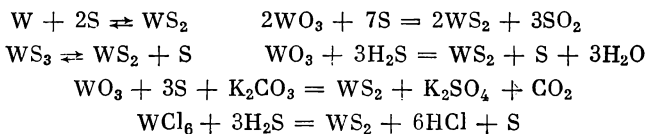
Тетраиодид вольфрама, WI_4 , получают при нагревании иодистоводородной кислоты с гексахлоридом или тетрахлоридом вольфрама в запаянной трубке:



Соединение WI_4 образует тугоплавкие черные кристаллы с плотностью $5,2 \text{ г/см}^3$, медленно выветривающиеся на воздухе, плохо растворимые в холодной воде, эфире и хлороформе, растворяющиеся в абсолютном спирте на холоду и в расплавленных щелочах, карбонатах щелочных металлов или кислого сульфата калия. В теплой воде тетраиодид вольфрама гидролитически разлагается, а при сильном нагревании диссоциирует на элементы.

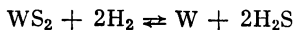
Газообразный хлор вытесняет иод из WI_4 при 18° , а пары брома — при 100° . Водород восстанавливает WI_4 до металлического вольфрама только при сильном нагревании.

Дисульфид вольфрама, WS_2 , получают прямым взаимодействием элементов при $800\text{—}900^\circ$ в кварцевой трубке, запаянной в атмосфере азота, термическим разложением трисульфида вольфрама в атмосфере азота, действием паров серы, сероводорода или сероуглерода на трехокись вольфрама, нагреванием сначала до 600° , затем до 1400° смеси WO_3 , S и K_2CO_3 в атмосфере H_2S , действием сероводорода на WCl_6 сначала при 375° , а затем при 500° , электролизом расплавленной смеси WO_3 , $Na_2B_4O_7$, CaF_2 и Na_2SO_4 :



Дисульфид вольфрама образует парамагнитные темно-серые (с синеватым отливом) кристаллы с гексагональной структурой решетки; плотность $7,75 \text{ г/см}^3$. Соединение диссоциирует на элементы при нагревании до 1200° в вакууме, плохо растворимо в воде и спирте, растворимо в смеси азотной и плавиковой кислот или в окислительно-щелочных расплавах ($KOH + KNO_3$, $K_2CO_3 + KNO_3$, $KOH + KClO_3$).

При 800° водород восстанавливает WS_2 :



Диселенид вольфрама, WSe_2 , получают взаимодействием элементов при 950° в атмосфере азота или термической диссоциацией WSe_3 . Образуются серые кристаллы с решеткой типа MoS_2 и плотностью $9,22 \text{ г/см}^3$.

Дителлурид вольфрама, WTe_2 , получают взаимодействием элементов в вакууме при температуре выше 750° ; это диамагнитные серые кристаллы с гексагональной структурой решетки и плотностью $9,44 \text{ г/см}^3$. Соединение устойчиво к воде, аммиаку и HCl ,

разлагается H_2SO_4 и HNO_3 при нагревании, окисляется кислотом при $650-700^\circ$.

Ацидосоединения вольфрама(IV), содержащие координированные CN^- -группы. Соединения этой группы получают окислением комплексов W(III) или восстановлением комплексов W(V) в присутствии цианида щелочного металла и реакцией замещения других комплексов W(IV).

Соли типа $\text{MeI}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$, образуют красивые кристаллы устойчивые на воздухе. Соединения получают обработкой октациановольфрамата серебра $\text{Ag}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ концентрированным раствором соответствующего хлорида.

Соли $\text{MeI}[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$) растворимы в воде. В тех случаях, когда $\text{MeI} = \text{Tl}^+, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$, растворимость солей в воде ограничена. Если же $\text{MeI} = \text{Ag}^+, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$, соли в воде нерастворимы.

Октациановольфрамат калия, $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждается из раствора, полученного действием концентрированного раствора KCN на оксихлоровольфрамат(V) типа $\text{Me}_2[\text{WOC}_2\text{Cl}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeI}[\text{WOC}_2\text{Cl}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Желтый кристаллический порошок $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ диамагнитен, устойчив на воздухе, имеет плотность $1,989 \text{ г/см}^3$, растворим в воде и ограниченно растворим в спирте. Вещество дегидратируется при 110° . Концентрированные водные растворы этого соединения, окрашенные в красный цвет, становятся желтыми при разбавлении.

В водном растворе довольно устойчивый анион $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ может быть окислен до $[\text{W}(\text{CN})_8]^{5-}$ бромной или хлорной водой, а также теплой HNO_3 или KMnO_4 в кислой либо щелочной среде. Анион $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ под действием концентрированных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4) при нагревании разрушается.

Пентацианотригидроксвольфрамат калия, $\text{K}_4[\text{W}(\text{OH})_3(\text{CN})_5] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляет собой коричнево-желтые кристаллы, устойчивые в сухом воздухе и растворяющиеся в воде с образованием красновато-фиолетовых растворов.

При обработке соединения $\text{Ag}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ избытком разб. HCl образуется раствор желтого цвета, из которого при охлаждении и насыщении газообразным HCl выпадает кислота $\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

$\text{H}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, образующаяся в виде желтого кристаллического порошка, является относительно сильной кислотой. Она устойчива в сухом воздухе, растворима в воде и абсолютном спирте, плохо растворима в эфире и бензоле, дегидратируется при 60° и разлагается при нагревании до более высокой температуры.

Известны и другие координационные соединения вольфрама(IV), например $\text{K}_2[\text{W}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ — зеленый, $\text{K}_2[\text{W}(\text{NCS})_6]$ и др.

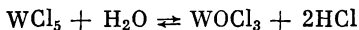
Соединения пятивалентного вольфрама

Известно немного соединений вольфрама(V), которые более устойчивы, чем аналогичные соединения молибдена(V).

Наиболее важными координационными соединениями вольфрама(V) являются оксигалогеновольфраматы и октациановольфраматы.

Пентахлорид вольфрама, WCl_5 , получают термическим разложением WCl_6 или контролируемым восстановлением WCl_6 водородом.

Пентахлорид вольфрама представляет собой гигроскопичные темно-зеленые игольчатые кристаллы с плотностью $3,87 \text{ г/см}^3$, т. пл. 248° и т. кип. 286° . Это соединение плохо растворимо в CS_2 и гидролитически разлагается холодной водой:



При сжигании WCl_5 в кислороде (или на воздухе) образуется окситетрахлорид вольфрама $WOCl_4$.

При перегонке WCl_5 в токе водорода образуются WCl_4 и $[W_6Cl_8]Cl_4$.

О к с и х л о р о в о л ь ф р а м а т ы (V). При электролизе растворов вольфрамов в конц. HCl (с применением ртутного катода) получают неустойчивые синие растворы, которые окисляются на воздухе; они содержат анион $[WOCl_5]^{2-}$. При обработке этих растворов солями щелочных металлов или органическими основаниями (пиридином C_5H_5N , анилином $C_6H_5NH_2$, хинолином C_9H_7N) образуются оксихлоровольфраматы типа $MeI[WOCl_5]$ (где $MeI = NH_4^+$, Rb^+ , Cs^+), $MeI[WOCl_5] \cdot nH_2O$ (где $MeI = K^+$), $MeI[WOCl_4]$ или $MeI[WOCl_4] \cdot H_2O$ (где $MeI = K^+$), $BH[WOCl_4]$ или $BH[WOCl_4] \cdot H_2O$ (где $B = C_5H_5N$, $C_6H_5NH_2$, C_9H_7N).

В качестве примеров можно назвать $K_2[WOCl_5]$ зеленого, $K[WOCl_4] \cdot H_2O$ светло-синего и $K[WOCl_4]$ коричнево-желтого цвета.

Оксихлоровольфраматы устойчивы в сухом воздухе, гидролизуются и окисляются во влажном воздухе и при соприкосновении с водой, окисляются также под действием Cl_2 , $KMnO_4$, H_2O_2 , HNO_3 и т. д.

Кислые растворы оксихлоровольфрамов устойчивы на воздухе, а в атмосфере газообразного CO_2 выдерживают нагревание до температуры кипения.

Пентабромид вольфрама, WBr_5 , получают бромированием порошкообразного металлического вольфрама парами брома (разбавленными CO_2) при 800° без доступа кислорода и влаги, а также восстановлением WCl_6 сухим HBr при $250\text{--}300^\circ$ в стеклянной трубке без доступа воздуха.

Соединение WBr_5 образует гигроскопичные черно-коричневые игольчатые кристаллы с т. пл. 295° , т. кип. 392° (кипение сопро-

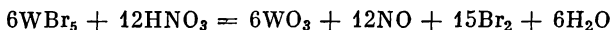
вождается частичным разложением), растворимые в абсолютном спирте, CCl_4 , CHCl_3 , CHBr_3 , C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ и щелочах, гидролизующиеся во влажном воздухе или холодной водой.

При сильном нагревании WBr_5 частично теряет бром и превращается в $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$. При нагревании WBr_5 в кислороде образуется WO_2Br_2 .

При 350° водород восстанавливает WBr_5 до $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$, а при более высокой температуре — до металлического вольфрама.

При температуре 400° WBr_5 восстанавливается иодистоводородной кислотой до металлического вольфрама.

При действии конц. HNO_3 на WBr_5 образуется WO_3 :



Оксибромовольфраматы(V). Известны оксибромовольфраматы следующих типов: $\text{Me}_2[\text{WOBr}_5]$, $\text{Me}[\text{WOBr}_4]$, $\text{Me}[\text{WOBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^+ = \text{Rb}^+$, Cs^+ , NH_4^+ , $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$.

Эти соли окрашены в коричневый цвет, устойчивы в сухом углекислом газе, гидролизуются водой, растворяются в конц. HBr с образованием раствора зеленого цвета.

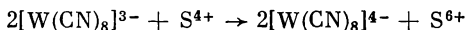
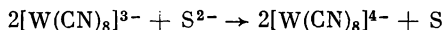
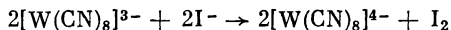
Ацидосоединения вольфрама(V), содержащие координированные CN^- -группы.

Октациановольфрамат(V), $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$, получают следующим образом.

Если раствор $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, подкисленный H_2SO_4 , окислять перманганатом калия, образуется красный осадок, который можно растворить в KCl и при упаривании выделить из него кристаллы $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Из соединения $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot \text{KCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ можно осадить ионы Cl^- с помощью Ag^+ (из AgNO_3), тогда при упаривании выпадут желтые кристаллы $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$.

Соединение $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 10,5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой желтые кристаллы, относительно устойчивые во влажном воздухе в отсутствие света, растворимые в воде и в растворе KCl . Под действием света или HI , H_2S , SO_2 это соединение восстанавливается до октациановольфрамата(IV):



Соли типа $\text{Me}_2[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+$, Rb^+ , Cs^+ , $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$) образуются при действии концентрированных растворов соответствующих хлоридов на $\text{Ag}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$; они растворимы в воде.

Соль $\text{Cu}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ зеленого, $\text{Ag}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ красного цвета, обе трудно растворимы в воде.

Для выделения желтых кристаллов кислоты $\text{H}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ раствор октациановольфрамата(IV), окисленного KMnO_4 , обрабатывают разб. HCl и охлаждают, предварительно насытив газобразным HCl .

Соединения шестивалентного вольфрама

Известно очень много устойчивых соединений вольфрама(VI). Большинство из них являются координационными соединениями.

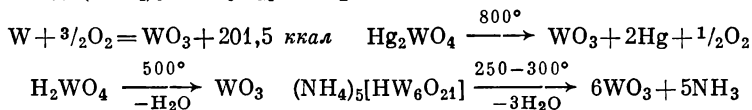
В табл. 43 приведены формулы и указан цвет наиболее важных соединений (или типов соединений) вольфрама(VI). В отличие от молибдена, для которого известен лишь галогенид MoF_6 , вольфрам образует несколько гексагалогенидов — WF_6 , WCl_6 , WBr_6 .

Соединения вольфрама(VI) окрашены в самые разные цвета: белый, желтый, оранжевый, красный, коричневый, фиолетовый, синий и черный.

У соединений вольфрама(VI) (в отличие от соединений низших степеней окисления) сильнее выражены кислотные свойства, более четко проявляется ковалентный характер связей и наблюдается большая тенденция к комплексообразованию.

При частичном восстановлении WO_3 , H_2WO_4 или вольфраматов Me_2WO_4 получают нестехиометрические соединения, такие, как вольфрамовые сини и вольфрамовые бронзы.

Трехокись вольфрама (вольфрамовый ангидрид), WO_3 , получают нагреванием порошкообразного металлического вольфрама при 900° на воздухе или в токе кислорода, а также прокаливанием вольфрамовой кислоты H_2WO_4 (полученной обработкой HCl водного раствора Na_2WO_4) или вольфраматов Hg_2WO_4 , $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:



При прокаливании паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{H}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ наряду с WO_3 в небольших количествах образуются и зеленовато-синие окислы вольфрама низших степеней окисления, поскольку аммиак восстанавливает трехокись вольфрама. Чтобы избежать этого, продукт реакции увлажняют разб. HNO_3 и затем прокаливают при $700-800^\circ$.

Вольфрамовый ангидрид представляет собой парамагнитные желтые (оранжевые при нагревании) ромбические мелкие кристаллы с плотностью $7,16-7,22 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 1473° , превращаясь в зеленую жидкость, кипящую при 1667° . Они сублимируются, начиная от 1357° , плохо растворимы в воде и кислотах, растворимы в расплавах и растворах щелочей с образованием вольфраматов или поливольфраматов.

При восстановлении WO_3 водородом получают в зависимости от температуры вольфрамовую синь W_4O_{11} , WO_2 или металлический вольфрам.

При восстановлении WO_3 цинком в кислой среде при легком нагревании образуется соединение $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, окрашенное в фиолетовый цвет. При 240° оно превращается в $\text{W}_4\text{O}_{11} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ или $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$, а при 500° — в W_4O_{11} .

Оксид углерода при 800° восстанавливает WO_3 до WO_2 , а при более высокой температуре — до металлического вольфрама.

Метан взаимодействует с WO_3 при 670° , давая W_4O_{11} , при 825° — WO_2 , при 950° — металлический вольфрам.

При нагревании WO_3 с газообразным HCl или Cl_2 образуется летучий оксихлорид вольфрама WO_2Cl_2 :



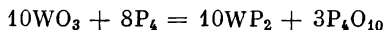
Под действием четыреххлористого углерода WO_3 превращается при 200° в WOCl_4 , а при 280° — в WCl_6 :



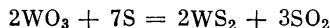
При нагревании WO_3 с WCl_6 получают WOCl_4 :



Нагревание (500°) WO_3 с фосфором дает WP_2 и P_4O_{10} :



При взаимодействии паров серы с WO_3 образуются WS_2 и SO_2 :



Нагреванием трехокси вольфрама с различными окислами металлов ($\text{Me}_2\text{I}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_2$), взятых в различных соотношениях, можно получить вольфраматы или поливольфраматы:

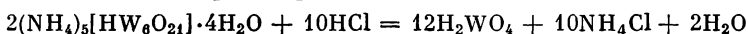


В химической, стекольной и керамической промышленности трехокись вольфрама используют для получения металлического вольфрама и его сплавов.

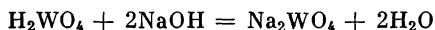
Гидраты трехокси вольфрама (вольфрамовые кислоты). Гидраты трехокси вольфрама, рассматриваемые как вольфрамовые кислоты $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2WO_4 , $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$, образуются при действии сильной кислоты на раствор вольфрамата щелочного металла. Они различаются цветом, устойчивостью при нагревании, степенью гидратации и конденсации.

Моногидрат трехокси вольфрама, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2WO_4 , получают обработкой паравольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot$

$\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ горячей конц. HCl или путем медленного смешения 1 M раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с горячей смесью 3 объемов раствора (1 : 2) HCl и 1 объема раствора (1 : 2) HNO_3 :



В результате образуется H_2WO_4 в виде оранжево-желтого осадка с плотностью $5,5 \text{ г/см}^3$. Он диамагнитен, плохо растворим в кислотах, растворим в растворах щелочей и NH_4OH , устойчив до 150° , но выше этой температуры теряет гидратную воду:



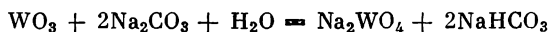
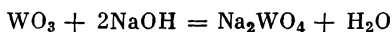
Дигидрат трехокиси вольфрама, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают, добавляя в разбавленные растворы вольфрамов натрия или калия небольшими порциями минеральные кислоты при 20° . Это белый осадок с плотностью $4,613 \text{ г/см}^3$, устойчивый в кислой среде; при промывании водой легко образует коллоидный раствор, а при высушивании в эксикаторе над P_4O_{10} (20°) — $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При медленном добавлении (с перемешиванием) раствора (1 : 2) H_2SO_4 в 1 M раствор $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20°) образуется вольфрамовый гель (аморфный гидрат) светло-желтого цвета. После декантации гель фильтруют под пониженным давлением и перемешивают с водой. Затем его ультрацентрифугируют до тех пор, пока в промывных водах не исчезнут ионы SO_4^{2-} . После высушивания в вакууме над P_4O_{10} (содержание воды 18—30%) гель приобретает стеклянный блеск.

Полугидрат трехокиси вольфрама (ди- или пировольфрамовую кислоту), $\text{WO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, получают высушиванием при 100° моно- или дигидрата трехокиси вольфрама.

Соединение $\text{WO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой белый порошок, плохо растворимый в воде и растворимый в растворах щелочей или NH_4OH . Он устойчив при нагревании и дегидратируется только при температурах выше 250° .

Вольфраматы, изополивольфраматы и гетерополивольфраматы. При растворении трехокиси вольфрама в щелочах или растворах карбонатов щелочных металлов образуются простые вольфраматы щелочных металлов типа Me_2WO_4 (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ и т. д.).



При постепенном подкислении водных растворов вольфрамов или растворов WO_3 в растворах вольфрамов щелочных металлов в зависимости от концентрации, pH , температуры, времени и др., вследствие конденсации могут образовываться раз-

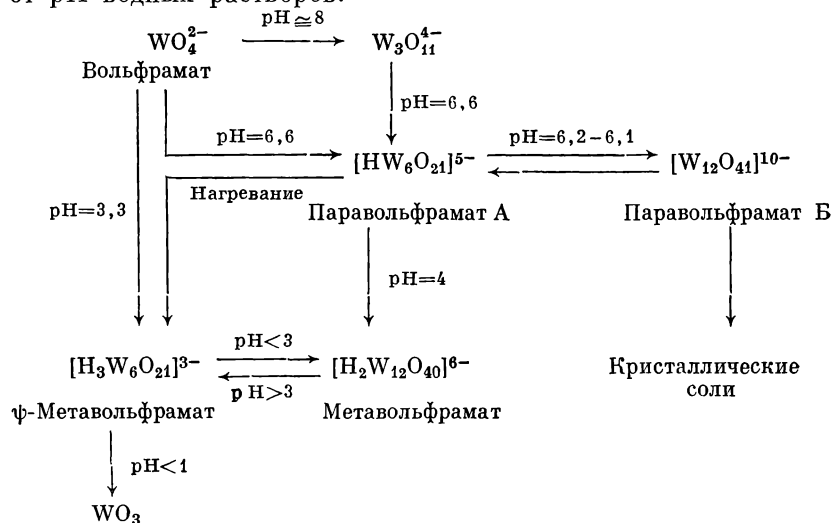
личные изополисоединения вольфрама.

Наиболее устойчивыми анионами изополисоединений вольфрама являются $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$ и $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$.

Помимо названий, данных изополисоединениям по числу атомов вольфрама в соответствующей молекуле, употребляются названия: паравольфраматы А (для гексавольфраматов, содержащих анион $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$), паравольфраматы Б (для соединений с анионом $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$), метавольфраматы (для додекавольфраматов с анионом $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ или $[\text{H}_2(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]^{6-}$) и Ψ-метавольфраматы (для соединений с анионом $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$).

В щелочных растворах ($\text{pH} > 8$) устойчивы простые вольфраматы, содержащие анион WO_4^{2-} ; при $\text{pH} = 6,6$ устойчивы гексавольфраматы (паравольфраматы типа А): при $\text{pH} = 6,3-6,1$ паравольфраматы типа А находятся в равновесии с паравольфрамидами типа Б (имеющими анион $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$); при $\text{pH} = 4$ устойчивы додекавольфраматы (метавольфраматы) с анионом $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$; при $\text{pH} = 3,3$ образуются Ψ-метавольфраматы $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$; при $\text{pH} < 1$ возможно образование соединения с радикалом WO_2^+ , при этом выделяется WO_3 или его гидраты.

На следующей схеме показаны превращения аниона WO_4^{2-} в различные вольфрамовые изополианионы или WO_3 в зависимости от pH водных растворов:

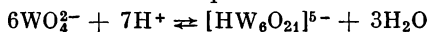


При подкислении водных растворов вольфрамата натрия минеральной кислотой (HNO_3 или HCl) до $\text{pH} = 6,6$ получают гексавольфрамовую кислоту*:



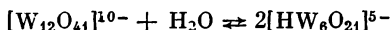
* Существование гексавольфрамовой кислоты является предметом научной дискуссии. — Прим. ред.

В зависимости от pH раствора между анионами WO_4^{2-} и $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ устанавливается равновесие:

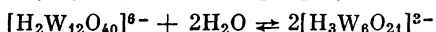
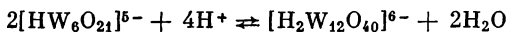


При нагревании или осторожном подкислении до pH = 3 свежеприготовленных растворов соединений, содержащих анион $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$, получают соединения с ψ-метавольфрамат-анионами.

Из концентрированных, подкисленных до pH = 6,3—6,1 растворов паравольфраматов А с анионом $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ выпадают кристаллы паравольфраматов Б с анионом $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$, паравольфрамат Суше — $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. В водном растворе анион $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$ медленно деполимеризуется в анион $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$:



При подкислении свежеприготовленных растворов гексавольфраматов $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$ до pH = 4 образуются метавольфраматы, содержащие анион $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, а при разбавлении растворов последний медленно превращается (вследствие гидролиза) в ψ-метавольфраматы:



При pH < 3 гидролиз не происходит.

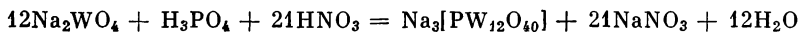
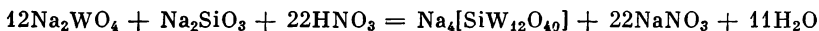
Точно не известно, сохраняется ли пространственное расположение атомов в комплексе, если кристаллический паравольфрамат Б (например) переходит в водный раствор.

Путем прокаливании смеси трехокси вольфрама с безводным карбонатом натрия или с окислами щелочных металлов при температуре 600—800° можно получить различные изополивольфраматы*, состав которых зависит от соотношения реагентов:



При подкислении растворов смеси двух или нескольких простых солей, например $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ или $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$, или при смешении кислот этих солей (взятых в стехиометрических соотношениях) можно получить гетерополисоединения ряда 12, 11, $10^{1/2}$, 9, $8^{1/2}$, 6 и 3. Наиболее многочисленные и устойчивые гетерополисоединения принадлежат ряду 12 (т. е. содержат 12 атомов W).

Примеры реакций образования 12-гетерополивольфраматов:



* Полученный сплавлением сухих компонентов по этой реакции тетравольфрамат совершенно не идентичен выделяющемуся из растворов метавольфрамату, являющемуся формальным тримером тетравольфрамата.— *Прим. ред.*

В номенклатуре гетерополисоединений вольфрама применяют ту же индексацию, что и в номенклатуре гетерополисоединений молибдена.

Известны многочисленные 12-гетерополисоединения, например кислоты боро-, кремне-, германо-, фосфо-12-вольфрамовые: $H_5[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ($n = 24$ или $30,5$), $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ($n = 5, 14, 24$ или 30), $H_4[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ($n = 6, 17, 24$ или 30), $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ ($n = 5, 14, 21, 24, 29$ или 30) и их соли: $Me_5^I[BW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ и $Me_4^I[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $Me^I = Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, \frac{1}{2}Mg^{2+}, \frac{1}{2}Ca^{2+}, \frac{1}{2}Ba^{2+}, \frac{1}{2}Cu^{2+}, \frac{1}{2}Cd^{2+}$; $Me^IIIH[SiW_{12}O_{40}] \cdot 28H_2O$, где $Me^III = Fe^{3+}, Cr^{3+}$ или Al^{3+} ; $Me_4^I[GeW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $Me^I = NH_4^+, Na^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, \frac{1}{2}Ba^{2+}$; $Me_3^I[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $Me^I = Na^+, K^+, NH_4^+, Tl^+, \frac{1}{2}Mg^{2+}, \frac{1}{2}Ca^{2+}, \frac{1}{2}Sr^{2+}, \frac{1}{2}Ba^{2+}, \frac{1}{2}Zn^{2+}, \frac{1}{2}Cd^{2+}, \frac{1}{2}Co^{2+}, \frac{1}{2}Ni^{2+}$. Получены также арсено-12-вольфраматы $Me_5^I[AsW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $Me^I = K^+, NH_4^+, Tl^+$, и кобальто-12-вольфраматы $Me_5^I[Co^{2+}W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, и $Me_4^I[Co^{3+}W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $Me^I = Na^+, K^+$.

По модели Кеггина 12-гетерополисоединения обладают структурой тетраэдра, окруженного 12 октаэдрами, которые распределены в четыре группы по 3 октаэдра. В соответствии с этой моделью формулы 12-гетерополисоединений вольфрама записываются следующим образом: $Me_5^I[B(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, $Me_4^I[Si(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, $Me_4^I[Ge(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, $Me_3^I[P(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$, $Me_3^I[As(W_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$.

Для установления структуры и типа ионной диссоциации гетерополисоединений вольфрама применялись кондуктометрический, потенциометрический, полярографический, хроматографический, рентгенографический методы, а также метод изотопного обмена и др.

Гетерополикислоты вольфрама растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне, образуют трудно растворимые соли с алкалоидами и органическими основаниями, превращаются в простые вольфраматы при обработке щелочами.

Гетерополисоединения вольфрама кристаллизуются с большим числом молекул воды и имеют высокие молекулярные веса, особенно в концентрированных растворах, где может происходить полимеризация этих сложных ионов.

Гетерополикислоты вольфрама диссоциируют ступенчато с выделением нескольких ионов водорода, причем константы диссоциации каждой ступени равны между собой.

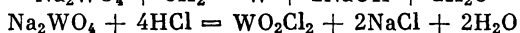
Примерами комплексных ионов различных рядов гетерополивольфрамов с фосфором в качестве центрального атома могут служить: $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, $[P_2W_{21}O_{71}]^{6-}$, $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$, $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$, $[PW_3O_{13}]^{3-}$.

При деструкции, связанной с повышением pH, 12-гетерополисоединения вольфрама могут превращаться в 11-, $10^{1/2}$ -, 9-, $8^{1/2}$ -,

6- и 3-гетерополисоединения *, и наоборот, с увеличением кислотности 3-, 6-, $8\frac{1}{2}$ -, 9-, $10\frac{1}{2}$ - и 11-гетерополисоединения превращаются в 12-гетерополисоединения.

Вольфрамат натрия существует как в виде безводной соли Na_2WO_4 , так и в виде двух кристаллогидратов — $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Бесцветные кубические кристаллы безводной соли Na_2WO_4 имеют плотность $3,685 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 697° . Соль растворима в воде, при 1100° восстанавливается водородом до металлического вольфрама, реагирует при 350° с газообразным HCl , а при нагревании в атмосфере хлора превращается в оксихлориды вольфрама:



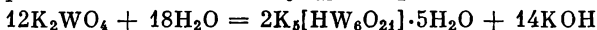
Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяется при концентрировании (20°) раствора WO_3 в NaOH . Его диамагнитные орторомбические кристаллы с плотностью $3,5 \text{ г/см}^3$ устойчивы на воздухе, превращаются в безводную соль при 100° ; кристаллогидрат плохо растворим в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и других органических растворителях.

При концентрировании водных растворов вольфрамата натрия при температурах ниже 6° получают бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Вольфрамат калия, K_2WO_4 , получают путем сплавления эквимольной смеси WO_3 и K_2CO_3 . Это соединение представляет собой расплывающиеся на воздухе бесцветные кристаллы (триморфные) с плотностью $2,83 \text{ г/см}^3$, очень хорошо растворимые в воде и поглощающие газообразный CO_2 .

При концентрировании водного раствора вольфрамата калия (температура выше 10°) выделяются бесцветные плохо растворимые в спирте призмы кристаллогидрата $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $3,11 \text{ г/см}^3$. При обработке смеси растворов вольфрамата калия и цианида калия гидроксиламином $\text{NH}_2 - \text{OH}$ образуется $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$.

Нагреванием водного раствора вольфрамата калия получают паравольфрамат калия $\text{K}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Вольфрамат рубидия, Rb_2WO_4 , и *вольфрамат цезия*, Cs_2WO_4 , получают, обрабатывая вольфрамат серебра Ag_2WO_4 хлоридом рубидия RbCl или хлоридом цезия CsCl . Эти соединения образуют гигроскопичные бесцветные кристаллы, устойчивые к нагреванию (плавятся примерно при 959° и разлагаются при 1200°). Они растворимы в воде и легко связывают ее с образованием неустойчивых кристаллогидратов $\text{Rb}_2\text{WO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

* По числу атомов вольфрама в комплексе отличают, например, ряд 9 от ряда 6.— *Прим. ред.*

Вольфрамат кальция, CaWO_4 , существует в природе в виде минерала пеелита. В лаборатории может быть получен сплавлением Na_2WO_4 с избытком CaCl_2 или путем обработки солянокислого раствора хлорида кальция CaCl_2 вольфраматом натрия. При этом CaWO_4 образуется в виде белого аморфного осадка или белых тетраэдрических кристаллов с плотностью $6,062 \text{ г/см}^3$, плохо растворимых в воде. Вольфрамат кальция легко восстанавливается алюминием при нагревании:



Вольфраматы стронция, бария, свинца, цинка, SrWO_4 , BaWO_4 , PbWO_4 , ZnWO_4 , образуются в виде белых осадков в результате обработки водных растворов вольфраматов щелочных металлов растворами соответствующих солей. К трудно растворимым в воде вольфраматам относятся Hg_2WO_4 , Ag_2WO_4 , CuWO_4 , FeWO_4 , MnWO_4 , $\text{Cr}_2(\text{WO}_4)_3$ и др.

Дивольфрамат натрия, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, получают сплавлением трехокиси вольфрама со стехиометрически необходимым количеством Na_2O или Na_2CO_3 . Он образует белые кристаллы. Анион $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ обладает сложной цепочечной структурой, состоящей из тетраэдров и октаэдров, связанных между собой атомами кислорода.

Паравольфрамат натрия, $\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$, выделяется при хранении раствора, полученного в результате добавления HCl к горячему водному раствору $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до достижения $\text{pH} = 6,5$.

Соединение $\text{Na}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные триклинные кристаллы с плотностью $3,987 \text{ г/см}^3$, растворимые в воде и перекиси водорода, плохо растворимые в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, устойчивые при 20° , дегидратирующиеся при нагревании и восстанавливающиеся до металлического вольфрама нагреванием до 900° в атмосфере водорода.

Паравольфрамат калия, $\text{K}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, выпадает при охлаждении теплого водного раствора KOH , K_2CO_3 (или нормального вольфрамата), насыщенного WO_3 или $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также при обработке раствора паравольфрамата натрия хлоридом калия.

Соединение $\text{K}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ образует триклинные кристаллы, устойчивые на воздухе, мало растворимые в воде при 20° и дегидратирующиеся при нагревании.

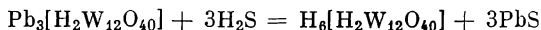
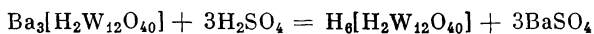
Паравольфрамат аммония, $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадает из растворов WO_3 , H_2WO_4 , $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в аммиаке при $\text{pH} = 6,6$. Соединение $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные триклинные кристаллы, растворимые в воде. Под действием горячей конц. HCl превращается в H_2WO_4 .

ψ-Метавольфрамат калия, $\text{K}_3[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, осаждается при добавлении раствора KCl к подкисленному до $\text{pH} = 3,3$ раствору

вольфрамата натрия. Соединение $K_3[H_3W_6O_{21}] \cdot 9H_2O$ образует растворимые в воде бесцветные кристаллы. При обработке водного раствора ψ -метавольфрамата калия солями бария выпадает белый осадок ψ -метавольфрамата бария $Ba_3[H_3W_6O_{21}]_2 \cdot 21H_2O$.

В отличие от солей калия и бария ψ -метавольфрамат натрия очень хорошо растворим в воде.

Метавольфрамовая (или *додекавольфрамовая*) *кислота*, $H_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, образуется при обработке метавольфрамата бария серной кислотой или метавольфрамата свинца сероводородом:



Метавольфрамовая кислота образует легко растворимые в воде бесцветные кристаллы.

Метавольфраматы щелочных металлов, $Me_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, выкристаллизовываются из сиропообразных растворов, полученных кипячением растворов простых вольфраматов с вольфрамовой кислотой, и в отличие от простых вольфраматов или паравольфраматов обладают более высокой растворимостью в воде.

Структура аниона $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ сходна со структурой аниона $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, но центральная тетраэдрическая пустота в нем не занята никакими атомами. В качестве примеров метавольфраматов можно назвать $K_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 18H_2O$, $Ba_3[H_2W_{12}O_{40}]$, $Pb_3[H_2W_{12}O_{40}]$.

Фосфорно-12-вольфрамовая кислота, $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (где $n = 5, 14, 21, 24, 29, 30$), выкристаллизовывается из растворов, полученных обработкой теплого водного раствора, содержащего смесь фосфата и вольфрамата (или паравольфрамата), сильной кислотой, действием серной кислоты на фосфоровольфрамат бария или царской водки на аммонийную соль фосфорновольфрамовой кислоты.

При контролируемой нейтрализации фосфорно-12-вольфрамовой кислоты (которая очень хорошо растворима в воде) получают 12-гетерополисоли типа $Me_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где $n = 4$ для $MeI = K^+, NH_4^+, Ti^+$ и $n = 24$ для $MeI = \frac{1}{2}(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+})$.

Калиевые, аммонийные, рубидиевые и цезиевые соли фосфорно-12-вольфрамовой кислоты мало растворимы в воде. Многие органические основания (алкалоиды, аминокислоты и др.) образуют с фосфорно-12-вольфрамовой кислотой плохо растворимые соли. Под действием щелочей фосфорно-12-вольфраматы претерпевают деградацию и превращаются в гетерополисоединения рядов 11, $10^{1/2}$, 9, $8^{1/2}$, 3.

Кобальто-6-вольфраматы и кобальто-12-вольфраматы. При нагревании солей Co^{2+} с почти нейтраль-

ными растворами, содержащими ионы вольфрама, образуются соединения изумрудно-зеленого цвета, содержащие анион $[\text{Co}_2^{2+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$. В окислительной среде в состав этих соединений входит анион $[\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-*}$.

Если соли Co^{2+} обрабатывают при нагревании кислыми вольфрамовыми растворами, образуются соединения изумрудно-зеленого цвета, содержащие анион $\text{H}[\text{Co}^{2+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. При проведении реакции в окислительной среде образуются желтые соединения с анионом $\text{H}[\text{Co}^{3+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.

При увеличении кислотности среды кобальто-6-вольфраматы превращаются в кобальто-12-вольфраматы, а введение щелочей вызывает обратный переход.

Взаимосвязь между рядами кобальто-6-вольфрамов и кобальто-12-вольфрамов иллюстрируется следующей схемой:

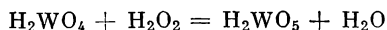


Соответствующие гетерополиокислоты, присутствующие в растворе кобальто-6-вольфрамов и кобальто-12-вольфрамов в виде примесей, выделяют ионообменным методом.

Периодатовольфраматы. При действии H_2WO_4 на периодаты в присутствии необходимого количества карбонатов образуются периодато-1-вольфраматы и периодато-6-вольфраматы типа $\text{Me}_5\text{I}(\text{WO}_4)_6$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$.

При описании гетерополисоединений ванадия приводились примеры смешанных гетерополисоединений, которые имеют координационные группы с ванадием, молибденом и вольфрамом.

Пероксоединения. Если вольфрамовую кислоту H_2WO_4 или трехокись вольфрама растворять при кипячении в перекиси водорода, то образуется монопероксоевольфрамовая кислота, H_2WO_5 или $\text{H}_2[\text{WO}_3(\text{O}_2)]$, желтого цвета:



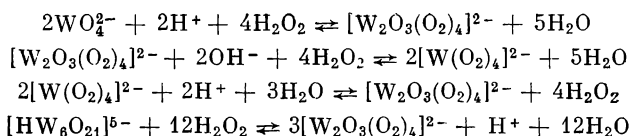
При обработке нейтральных или слабо щелочных растворов вольфрамов щелочных металлов избытком концентрированной

* Некоторые исследователи считают эти соединения кобальто-11-вольфраматами.— *Прим. ред.*

перекиси водорода получают устойчивые тетрапероксвольфраматы типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{W}(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, окрашенные в желтый цвет.

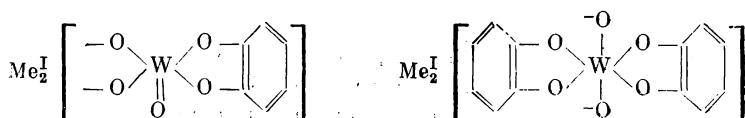
Из слабо кислых растворов вольфраматов с избытком перекиси водорода или слабо щелочных растворов вольфраматов щелочных металлов с малым количеством перекиси водорода выпадают бесцветные тетрапероксидвольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Образование тетрапероксвольфраматов, тетрапероксидвольфраматов или пероксополивольфраматов зависит от pH растворов вольфраматов и от количества и концентрации добавленной перекиси водорода:



Гетерополикомплексы вольфрама(VI), содержащие в качестве координированных групп радикалы органических кислот, которые занимают два координационных места. При комплексуемом действии концентрированных растворов щавелевой, гликолевой, миндальной, галловой, салициловой, винной, яблочной, лимонной и других кислот на водные растворы простых или конденсированных вольфраматов образуются координационные соединения вольфрама(VI), которые содержат анионы, образующиеся замещением одного или двух кислорода в WO_4^{2-} радикалами названных кислот, присоединяющихся по двум координационным связям. Примерами координационных соединений вольфрама с радикалами органических кислот в качестве координированных групп могут быть оксалатовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, гликолятовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2(\text{OCH}_2\text{COO})_2]$, манделатовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_3(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)_2]$, галлатовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2\{\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{COO}\}_2]$, салицилатовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{COO})]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{COO})_2]$, тартратовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]$, $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{WO}_3(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2]$, малатовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пикратовольфраматы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot \text{Me}^{\text{I}}\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$, реже $1/2\text{Ba}^{2+}$.

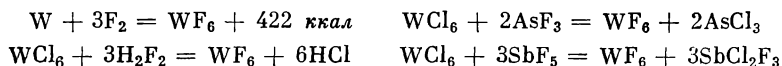
При обработке вольфраматов пирокатехином образуются хелатные соединения типа



Известны также маннитовольфраматы типа $\text{Me}_2[\text{W}_2\text{O}_7(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6)_x]$.

Реакцией нейтрализации и осаждения было установлено существование в водном растворе оксалатовольфраматов, в анионе которых соотношение $\text{W} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ составляет 1 : 6, 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1.

Гексафторид вольфрама, WF_6 , получают при обычной температуре действием фтора на порошкообразный металлический вольфрам, помещенный в платиновую трубку, обработкой плавиковой кислотой (трифторидом мышьяка или пентафторидом сурьмы) гексахлорида вольфрама WCl_6 (в платиновом сосуде, сильно охлаждаемом снаружи):



При нормальных условиях WF_6 представляет собой бесцветный газ, дымящий на воздухе, гидролитически разлагающийся водой, растворимый в щелочах и фторидах щелочных металлов и во многих органических растворителях. При температуре $19,5^\circ$ он превращается в жидкость, а при $2,5^\circ$ и давлении 375 мм рт. ст. затвердевает. Растворение в органических растворителях WF_6 сопровождается окрашиванием растворов: в красный цвет — в бензоле, коричнево-фиолетовый — в диоксане и т. п. Из бензольного раствора гексафторида вольфрама при -78° выпадает белое твердое вещество $\text{WF}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$. При растворении WF_6 в щелочах или фторидах щелочных металлов образуются двойные соединения.

Гексафторид вольфрама — химически активное вещество, оно разрушающе действует на стекло и все металлы, за исключением платины и золота.

На основании спектров комбинационного рассеяния и ИК-спектров было установлено, что WF_6 имеет октаэдрическую структуру кристаллической решетки.

Окситетрафторид вольфрама, WOF_4 , получают действием плавиковой кислоты на WCl_6 . Для этого охлажденную до -20° смесь указанных веществ в платиновом сосуде медленно нагревают до $+20^\circ$. Взаимодействие PbF_2 с WO_3 при температуре $\sim 700^\circ$ также приводит к образованию WOF_4 .

При действии смеси HF с HNO_3 на порошкообразный металлический вольфрам получают смесь WF_6 с WOF_4 :



Окситетрафторид вольфрама образует гигроскопичные бесцветные кристаллы с т. пл. 110° и т. кип. 187° . Соединение гидролизуетея теплой водой с выделением HF , плохо растворимо в CCl_4 и CS_2 , растворяется в CHCl_3 или абсолютном спирте.

На холоду WOF_4 связывает аммиак с образованием оранжевого аддукта $\text{WOF}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$, который растворим в воде, плохо раство-

рим в жидком аммиаке, а при нагревании разлагается на NH_4F , HF и W_4O_{11} .

Фтороксивольфраматы, как правило, образуются при действии плавиковой кислоты на вольфраматы и в зависимости от состава разделяются на следующие три группы: $\text{MeI}[\text{WO}_2\text{F}_3]$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Mn}^{2+}$; $\text{Me}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$, где $\text{MeI} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$; $\text{Me}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, где $\text{MeI} = \text{NH}_4^+$.

Большинство фтороксивольфраматов представляет собой бесцветные кристаллы, растворимые в воде и разъедающие стекло.

Фтороксивольфрамат калия, $\text{K}[\text{WO}_2\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в плавиковой кислоте или образуется при обработке паравольфрамата калия $\text{K}_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ избытком плавиковой кислоты. Он представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы, которые при нагревании превращаются в $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Фтороксивольфрамат аммония, $\text{NH}_4[\text{WO}_2\text{F}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде бесцветных кристаллов в форме призм из раствора, полученного действием избытка плавиковой кислоты на $(\text{NH}_4)_5[\text{HW}_6\text{O}_{21}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Фтороксивольфрамат таллия, $\text{Tl}[\text{WO}_2\text{F}_3]$, образуется в виде белых плохо растворимых в воде пластинчатых кристаллов при упаривании смеси TlF , избытка WO_3 и плавиковой кислоты.

Фтороксивольфрамат калия, $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают обработкой KOH раствора WO_3 в плавиковой кислоте или при насыщении раствора вольфрамата калия плавиковой кислотой. Он представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы, плохо растворимые в холодной воде, растворимые в горячей, дегидратирующиеся при 100° и превращающиеся в WO_3 в результате нагревания до 600° .

Фтороксивольфрамат аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$, получают действием плавиковой кислоты на вольфрамат аммония. Это соединение представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы, растворимые в воде и устойчивые при температурах до 100° .

Фтороксивольфраматы $(\text{NH}_4)_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{Na}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{K}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{Rb}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{Cs}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$ представляют собой бесцветные кубические кристаллы, растворяющиеся в воде (с разложением).

Гексахлорид вольфрама, WCl_6 , получают путем пропускания сухого хлора над нагретым до $250\text{--}300^\circ$ порошком металлического вольфрама (не содержащего окислов), а также действием паров CCl_4 на нагретую до 300° (без доступа воздуха, кислорода и паров воды) трехокись вольфрама:



Взаимодействие PCl_5 с WO_3 или WS_2 дает загрязненный гексахлорид вольфрама.

Соединение WCl_6 образует фиолетово-синие кубические кристаллы с плотностью $3,52 \text{ г/см}^3$ при 25° , т. пл. 284° , т. кип. $346,7^\circ$. Они растворимы в C_2H_5OH , $CHCl_3$, CCl_4 , CS_2 , C_6H_6 , $C_2H_5 - O - C_2H_5$, $CH_3 - CO - CH_3$ и т. д. Кристаллы WCl_6 гидролитически разлагаются под действием влажного воздуха или воды с образованием оксихлоридов, а при нагревании в атмосфере водорода или в среде галогеноводородов превращаются в галогениды вольфрама низших степеней окисления:

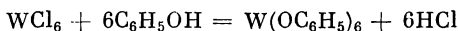


При действии HBr на WCl_6 (275°) образуется WBr_5 , при реакции HI с WCl_6 (400°) — $[W_6I_8]I_4$, а при действии водорода на WCl_6 (высокая температура) — смесь WCl_4 , $[W_6Cl_8]Cl_4$ и WCl_5 .

При растворении WCl_6 в жидком аммиаке образуется соединение, состав которого точно не известен.

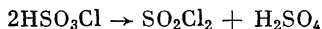
Металлы, которые проявляют большое сродство к хлору (например, Na , K , Ca , Mg , Al), при нагревании восстанавливают WCl_6 до хлорида вольфрама низшей степени окисления или даже до металла. При восстановлении гексахлорида вольфрама с помощью N_2S_4 в хлороформе получают неустойчивые соединения $WCl_4 \cdot N_2S_4$.

При обработке спиртового раствора WCl_6 фенолом получают красный осадок гексафенолята вольфрама:



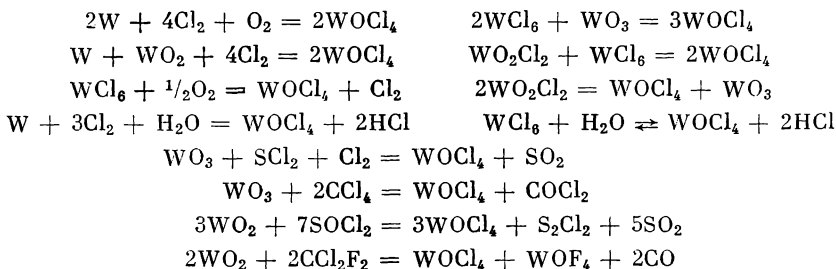
Методом дифракции электронов установлено, что WCl_6 имеет октаэдрическую структуру и что расстояние $W - Cl$ равно $2,26 \text{ \AA}$.

Гексахлорид вольфрама хранят в герметически закрытых сосудах. Его применяют в качестве катализатора разложения хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl и в других органических реакциях

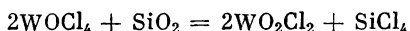


Окситетрахлорид вольфрама, $WOCl_4$, получают действием хлора на металлический вольфрам при нагревании в присутствии кислорода (воздуха) или паров воды, гидролизом WCl_6 в теплой воде, окислением WCl_6 кислородом (воздухом), действием паров WCl_6 на трехокись вольфрама WO_3 , пропусканием смеси паров SCl_2 и хлора над нагретым до $150-300^\circ$ WO_3 , нагреванием WO_3 (200°) с парами CCl_4 и хлора в запаянной трубке, действием смеси хлора и азота ($2Cl_2 + 3N_2$) на нагретую до 540° WO_3 , пропусканием газообразного хлора над нагретой до $700-800^\circ$ смесью металлического вольфрама с WO_2 , действием хлористого тионила $SOCl_2$ на WO_2 при $150-300^\circ$, взаимодействием паров WCl_6 с WO_2Cl_2 , реакцией между дифтордихлорметаном и WO_2 при 527° , сильным

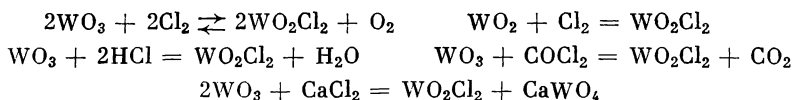
нагреванием WO_2Cl_2 :



Окситетрахлорид вольфрама представляет собой блестящие красные игольчатые кристаллы с т. пл. 209° и т. кип. 233° . Соединение очищают сублимацией. Оно растворимо в CS_2 и S_2Cl_2 . WOCl_4 гидролизуетея теплой водой, превращается в WO_2Cl_2 и затем в WO_3 под действием кислорода, образует нитриды вольфрама при взаимодействии с газообразным NH_3 , восстанавливается до металлического вольфрама при нагревании в атмосфере водорода, превращается в WCl_6 при нагревании с углеродом. При высокой температуре WOCl_4 взаимодействует с SiO_2 по уравнению



Диоксидхлорид вольфрама, WO_2Cl_2 , получают, пропуская хлор над нагретой примерно до 700° WO_3 , действуя HCl на WO_3 при 400° , пропуская смесь хлора и азота над нагретым до 540° WO_2 , обрабатывая COCl_2 трехокись вольфрама при 350° , действуя CaCl_2 (или хлоридами MgCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2) на нагретую до 800 — 900° WO_3 в атмосфере газообразного CO_2 :



Соединение WO_2Cl_2 образует желтые кристаллы, которые плавятся при 265° , сублимируются до начала плавления, плохо растворяются в спирте. Диоксидхлорид вольфрама гидролизуетея теплой водой, растворяется в щелочах с образованием вольфрамов, разлагается на WOCl_4 и WO_3 при сильном нагревании, образует двойные соли с хлоридами щелочных металлов и восстанавливается до металла при нагревании в атмосфере водорода. Нагревание WO_2Cl_2 с WCl_6 дает WOCl_4 . На воздухе WO_2Cl_2 более устойчив, чем WOCl_4 .

Гексабромид вольфрама, WBr_6 , получают путем пропускания сухих паров брома, разбавленных азотом, над нагретым примерно до 600° порошком металлического вольфрама.

Соединение WBr_6 образует черно-синие игольчатые кристаллы с плотностью $6,9 \text{ г/см}^3$, которые дымят на воздухе, плавятся при 309° , разлагаются при нагревании выше 400° или под действием воды, растворяются в обычных органических растворителях с образованием фиолетово-красных растворов.

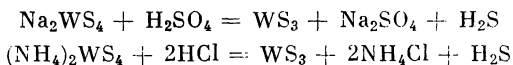
Известны также смешанные галогениды вольфрама(VI) $WCl_6 \cdot WBr_6$ или WBr_3Cl_3 , $WCl_6 \cdot 3WBr_6$ или $WBr_{4,5}Cl_{1,5}$, которые представляют собой кристаллические соединения, неустойчивые к действию кислорода воздуха и воды.

Окситетрабромид вольфрама, $WOBr_4$, получают действием паров брома на смесь WO_3 (или WO_2) с углем; это гигроскопичные черно-коричневые кристаллы, которые разлагаются на воздухе; т. пл. 277° , т. кип. 327° .

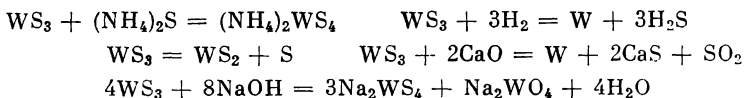
Диоксидибромид вольфрама, WO_2Br_2 , получают пропусканием смеси паров брома с воздухом над нагретым до $700\text{--}800^\circ$ металлическим вольфрамом; образующиеся красные (или оранжевые) кристаллы при нагревании разлагаются по уравнению



Трисульфид вольфрама, WS_3 , получают в виде коричневого осадка при подкислении H_2SO_4 или HCl тиовольфрамов щелочных металлов или аммония $Me_2^IWS_4$ до $pH < 5$:



Соединение WS_3 плохо растворимо в воде, растворяется в сульфиде аммония, $(NH_4)_2S$ и в щелочах, разлагается на WS_2 и серу при нагревании до 170° , восстанавливается до металла при нагревании в атмосфере водорода или с окисью кальция:



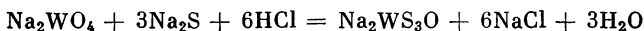
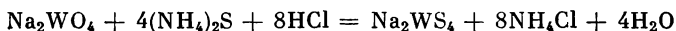
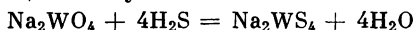
Известны двойные сульфиды вольфрама и пиперазина: $C_4H_{12}N_2S \cdot WS_3 \cdot C_4H_{10}N_2$ — желтые игольчатые кристаллы и $C_4H_{12}N_2S \cdot 2WS_3 \cdot C_4H_{10}N_2$ — желтые пластинчатые кристаллы.

Тиовольфраматы и окситиовольфраматы типа $Me_2^IWS_4$, $Me_2^IWS_3O \cdot H_2O$, $Me_2^IWS_2O_2 \cdot H_2O$, $Me_2^IWSO_3 \cdot H_2O$, где $Me^I = Na^+$, K^+ , NH_4^+ , получают обработкой водных растворов вольфрамов щелочных металлов (при определенных значениях pH) с помощью H_2S , $(NH_4)_2S$, Me_2^IS .

Пропускание сероводорода через растворы вольфрамата натрия при $pH = 7$ дает окситиовольфраматы с анионом $WS_2O_2^{2-}$ в том случае, когда отношение H_2S/Na_2WO_4 равно 2, и окситиовольфраматы с анионом $WS_3O_2^{2-}$, когда это отношение равно 3. Тиовольфра-

маты с анионом WS_4^{2-} образуются при действии H_2S на слабо кислые ($pH > 6$) растворы паравольфраматов $[HW_6O_{21}]^{5-}$.

Примеры реакций получения тио- и окситиовольфраматов:



Тиовольфраматы и окситиовольфраматы растворимы в воде; их водные растворы окрашены в красный, оранжевый или желтый цвет.

В качестве примеров тиовольфраматов и окситиовольфраматов можно назвать Na_2WS_4 , K_2WS_4 , $(NH_4)_2WS_4$, $K_2WS_3O \cdot H_2O$, $K_2WS_2O_2 \cdot H_2O$, $K_2WSO_3 \cdot H_2O$.

Триселенид вольфрама, WSe_3 , получают в виде черного осадка при действии разбавленных кислот (H_2SO_4 , HCl) на растворы селеновольфраматов Me_2WSe_4 , которые образуются при насыщении растворов вольфраматов щелочных металлов H_2Se .

Соединение WSe_3 — черное аморфное вещество, которое разлагается при 220° на WSe_2 и элементарный селен.

Металлоорганические соединения

Известно небольшое число металлоорганических соединений вольфрама.

Гексакарбонил вольфрама, $W(CO)_6$, получают действием фенилмагнибромидом, насыщенного окисью углерода, на гексахлорид вольфрама, действием окиси углерода на металлический вольфрам в присутствии железа или меди при давлении 200 атм, а также действием окиси углерода на $K_3[W_2Cl_9]$ в присутствии железа или меди при низком давлении.

Гексакарбонил вольфрама образует бесцветные ромбические кристаллы, которые сублимируются при температурах 50° и выше, разлагаются при 100° , выделяя металлический вольфрам и W_4O_{11} , не взаимодействуют с водой и разбавленными кислотами, разлагаются дымящей HNO_3 и плохо растворимы в $C_2H_5 - OH$, $C_2H_5 - O - C_2H_5$ и C_6H_6 .

Методом дифракции электронов было установлено, что все шесть групп CO расположены в вершинах октаэдра, в центре которого находится атом вольфрама.

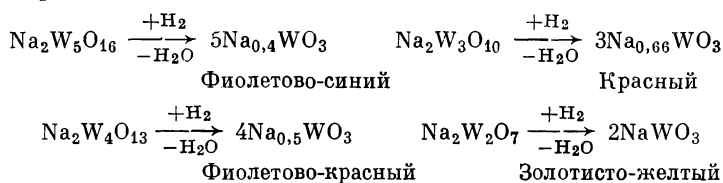
При обработке гексакарбонила вольфрама спиртовыми растворами щелочей получают соли типа $Me_2W(CO)_5$, которые под действием кислот превращаются в неустойчивый летучий гидрид $H_2W(CO)_5$.

К металлоорганическим производным W относятся также $(C_5H_5)_2W_2(CO)_6$, $C_6H_6W(CO)_3$, $(C_5H_5)_2WX_3$ (где X — кислотный радикал), $W(CO)_4(C_5H_5N)_2$, $W(CO)_3(C_5H_5N)_3$, $W(CO)_4(C_{12}H_8N_2)$.

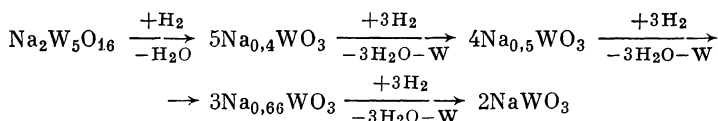
Вольфрамовые бронзы

Вольфрамовые бронзы, $\text{Me}_x^{\text{I}}\text{WO}_3$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ и $1 > x > 0$, являются нестехиометрическими соединениями (аналогами твердых растворов интерметаллических фаз), устойчивыми на воздухе и интенсивно окрашенными. Вольфрамовые бронзы химически инертны, обладают высокой тепло- и электропроводностью. Они получают при частичном восстановлении поливольфрамовых щелочных металлов водородом, металлическими вольфрамом или натрием при нагревании, электролитическим восстановлением расплавленных вольфрамов щелочных металлов с WO_3 и частичным восстановлением расплавленных вольфрамов щелочных металлов и WO_3 металлическим натрием в инертной атмосфере.

Различно окрашенные вольфрамо-натриевые бронзы получают частичным восстановлением поливольфрамов натрия водородом при 620—630°



Как показано выше, нагревая пентавольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$ в атмосфере водорода, можно последовательно получить вольфрамо-натриевые бронзы, окрашенные в фиолетово-синий, фиолетово-красный, красный или золотисто-желтый цвета. При этом выделяется металлический вольфрам.



Вольфрамо-натриевые бронзы можно получить в результате восстановления расплавленной смеси Na_2WO_3 с WO_3 порошкообразным металлическим вольфрамом:



Цвет вольфрамо-натриевых бронз зависит от значений x в формуле Na_xWO_3 . При $0,3 > x > 0,1$ бронзы имеют синий цвет, $0,40 > x > 0,32$ — фиолетово-синий, $0,5 > x > 0,46$ — фиолетово-красный, $0,66 > x > 0,64$ — красный, $1 > x > 0,93$ — золотисто-желтый.

По данным кристаллографических исследований было установлено, что вольфрамо-натриевые бронзы Na_xWO_3 , в которых

$0,93 > x > 0,26$, кристаллизуются в кубической системе, а при $x < 0,26$ — в тетраэдрической системе.

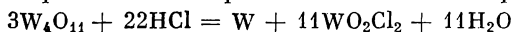
Известны также вольфрамо-литиевые Li_xWO_3 , вольфрамо-калиевые K_xWO_3 ($x = 0,27$), вольфрамо-рубидиевые Rb_xWO_3 ($x = 0,27$) и вольфрамо-цезиевые Cs_xWO_3 ($x = 0,32$) бронзы.

В вольфрамовых бронзах Me_x^IWO_3 атомы щелочных металлов находятся в ионном состоянии (Na^+ , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) и валентность вольфрама должна была бы равняться 6 (при $x = 0$) и 5 (при $x = 1$). В действительности, в вольфрамовых бронзах не существует атомов пяти- и шестивалентного вольфрама. Они эквивалентны, поскольку один электрон атома вольфрама статистически делокализован в кристаллической решетке подобно электрону в металлах. Благодаря этому вольфрамовые бронзы обладают свойствами, характерными для металлов.

Вольфрамовые бронзы используются для получения высококачественных типографских красок.

Окислы вольфрама, средние между WO_3 и WO_2 . При нагревании смесей WO_3 с WO_2 или WO_3 с металлическим вольфрамом, взятых в различных соотношениях, в вакууме или в инертной атмосфере, при нагревании WO_3 (800°) со смесью 1 об. ч. водорода и 2 об. ч. водяных паров при давлении 1 ат, при восстановлении WO_3 водородом (550°) или CO (при температурах ниже 800°) получают синие окислы вольфрама общей формулы $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ (где $n = 4, 10, 11, 12$ и т. д.), т. е. W_4O_{11} , $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$ или $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$, $\text{W}_{11}\text{O}_{32}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{35}$, которые имеют недостаток кислорода по сравнению с WO_3 .

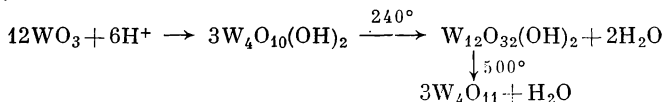
Оксид $\gamma\text{-W}_4\text{O}_{11}$ с нестехиометрическим составом в интервале $\text{WO}_{2,76} - \text{WO}_{2,65}$ представляет собой фиолетово-синие моноклинные кристаллы, которые сублимируются при 900° и реагируют с водой и газообразным HCl при повышенной температуре.



Оксид $\beta\text{-W}_{20}\text{O}_{58}$ с нестехиометрическим составом в интервале $\text{WO}_{2,95} - \text{WO}_{2,90}$ образует темно-синие кристаллы.

Для α -фазы известна синяя окись вольфрама, нестехиометрический состав которой находится в пределах между WO_3 и $\text{WO}_{2,95}$.

Восстановлением при легком нагревании WO_3 или H_2WO_4 в водной суспензии с помощью $\text{HCl} + \text{Zn}$, Al , Fe , HI , SnCl_2 и др. или электролитическим восстановлением WO_3 в кислом растворе при $60-70^\circ$ (используя платиновый катод и никелевый анод), получают фиолетовый раствор $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, который при 240° превращается в $\text{W}_4\text{O}_{11} \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ или $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$, устойчивые до 500° :

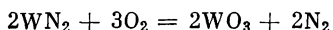


Восстанавливая WO_3 водородом, можно получить вольфрамородородные бронзы: $H_{0,5}WO_3$ — в виде кубических фиолетовых кристаллов, $H_{0,33}WO_3$ — в виде синих тетраэдрических кристаллов и $H_{0,1}WO_3$ — в виде ромбических кристаллов, которые разлагаются под действием растворов щелочей или воды.

Соединения включения

Нитриды вольфрама. WN_2 , W_2N и W_2N_3 .

Когда нить металлического вольфрама нагревают при 2500° в атмосфере азота, образуются черно-коричневые кристаллы WN_2 , кристаллизующиеся в кубической гранецентрированной системе. Они имеют плотность 5 г/см^3 , гидролизуются водой с выделением NH_3 , устойчивы в вакууме до температуры 400° и окисляются по реакции



При действии газообразного аммиака на нагретый до 700 — 800° порошок металлического вольфрама или на нагретый до 825 — 875° WO_3 образуется коричневый нитрид W_2N , который существует в виде двух кристаллических модификаций.

Нитрид вольфрама, W_2N_3 (теоретически получаемый действием газообразного NH_3 на $WOCl_4$ или WCl_6 на холоду), вряд ли существует.

Фосфиды вольфрама, WP_2 , WP , W_2P и W_3P_4 .

Дифосфид вольфрама, WP_2 , получают прямым взаимодействием порошкообразного металлического вольфрама с красным фосфором при 700 — 950° в кварцевой трубке, действием газообразного PH_3 на WCl_6 при 250 — 450° , восстановлением WO_3 фосфором при 550° . Дифосфид выделяют в виде черных кристаллов с плотностью $9,17 \text{ г/см}^3$; они плохо растворимы в воде, спирте и эфире.

Фосфид вольфрама, WP , получают в результате термической диссоциации WP_2 или при восстановлении WP_2 фосфидом меди Cu_2P_3 при 1200° . Образуется серый кристаллический порошок с плотностью $12,3 \text{ г/см}^3$, плохо растворимый в воде, HCl и щелочах и растворимый в смеси конц. HNO_3 и HF .

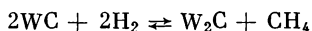
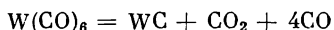
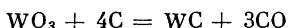
Существование фосфидов W_2P , W_3P_4 сомнительно.

Диарсенид вольфрама, WAs_2 , получают прямым взаимодействием элементов при 620° в запаянной стеклянной трубке или взаимодействием сухого AsH_3 с WCl_6 при 350° без доступа воздуха.

Соединение включения WAs_2 представляет собой черные кристаллы с плотностью $6,9 \text{ г/см}^3$. Соединение устойчиво на воздухе, окисляется до WO_3 и As_2O_3 при нагревании на воздухе (или кислороде), плохо растворимо в воде, HF , HCl , растворяется в царской водке с образованием H_2WO_4 и образует вольфраматы и арсенаты при сплавлении со щелочами.

В результате действия газообразного AsH_3 на WCl_6 при 70° в запаянной трубке образуется твердое соединение W_2AsCl_9 ; оно гигроскопично, неустойчиво на воздухе и плохо растворимо в обычных органических растворителях.

К а р б и д ы в о л ь ф р а м а, W_2C , WC , получают несколькими способами: путем карбидизации порошкообразного металлического вольфрама окисью углерода, смесью CH_4 и H_2 при 840° или углеродом при 1400° (в графитовой трубчатой печи) в токе водорода, карбидизацией нити металлического вольфрама при 1800° парами нафталина, при 1500° окисью углерода или при 1500 — 1900° углеродом в атмосфере водорода или углеводородов (образующихся при действии водорода на графит, из которого изготовлена трубка) при нагревании, нагреванием выше 1500° WO_3 с избытком угля, нагреванием галогенидов вольфрама с углеводородами при 1500° , пиролизом $\text{W}(\text{CO})_6$ и нагреванием смеси $\text{W}(\text{CO})_6$ с водородом при 400 — 800° и пониженном давлении (10 мм рт. ст.).



Карбид вольфрама, W_2C , представляет собой серые кубические кристаллы (α - W_2C) или серые гексагональные кристаллы (β - W_2C) с плотностью $17,34 \text{ г/см}^3$. Они тугоплавки (т. пл. 2880°), имеют твердость 9 по шкале Мооса, обладают низкой электропроводностью. Соединение W_2C окисляется до WO_3 при нагревании (550°) в кислороде, превращается в WCl_4 и графит при нагревании (250°) в атмосфере хлора, реагирует с фтором (18°), растворяется в смеси HNO_3 — HF (20°), восстанавливает при нагревании двуокись титана с образованием карбида титана TiC и металлического вольфрама.

Карбид вольфрама, WC , представляет собой серовато-синий порошок или серо-синие кристаллы с плотностью $15,77 \text{ г/см}^3$. Они плохо проводят электрический ток (становятся сверхпроводниками при $2,5^\circ \text{ K}$), парамагнитны, имеют твердость 9 по шкале Мооса, плавятся при 2600° с выделением графита, устойчивы к действию кислот и смеси HNO_3 — HF . Карбид вольфрама взаимодействует с фтором при 18° , с хлором при 450° , окисляется до WO_3 при нагревании на воздухе, взаимодействует при нагревании с многочисленными окислами металлов (F_2O_3 , MnO_2 , MnO , TiO_2) с образованием двойных или тройных карбидов, образует очень однородные твердые растворы с TiC и TaC .

Карбид WC является главной составной частью жаропрочных твердых сплавов. Из сверхтвердых сплавов, содержащих WC — TiC — Co, делают наконечники для сверл.

Специальные стали содержат двойные карбиды железа и вольфрама; их примерный состав: FeWC, Fe₂W₂C, Fe₃W₃C, Fe₃W₂C, Fe₆W₆C.

Двойной карбид вольфрама, FeWC, представляет собой черно-серые мелкие кубические кристаллы с плотностью 17,5 г/см³; они растворимы в смеси HNO₃ — HF при 18° и окисляются до WO₃ и Fe₂O₃ при нагревании до 880° в атмосфере кислорода.

Силициды вольфрама, WSi₂ и W₃Si₂.

Дисилицид вольфрама, WSi₂, получают нагреванием в атмосфере аргона порошкообразного металлического вольфрама с элементарным кремнием при 1000—1200° и повышенном давлении, разложением SiCl₄ (в присутствии водорода) на раскаленных вольфрамовых нитях, алюмотермическим восстановлением смеси WO₃ и SiO₂.

Соединение WSi₂ образует блестящие серо-синие гексаэдрические призмы с плотностью 9,75 г/см³ и т. пл. 2050°. Они устойчивы на воздухе до 900°, окисляются чистым кислородом, превращаются в WCl₆ и SiCl₄ под действием хлора при 450°, не реагируют с минеральными кислотами (HCl, HNO₃, H₂SO₄), растворяются в смеси HNO₃ с HF и расплавленных щелочах.

Силицид вольфрама. W₃Si₂, слабо изучен.

Бориды вольфрама, W₂B, WB, W₂B₅, получают прямым взаимодействием элементов при 1200—2000° в вакууме или в атмосфере инертного газа, алюмотермическим восстановлением смеси WO₃ с B₂O₃, электролизом при 960° расплава, состоящего из WO₃, Na₂B₄O₇ и NaF.

Борид вольфрама, W₂B, представляет собой серые тетраэдрические кристаллы с плотностью 16,72 г/см³ и т. пл. 2770°. Они превращаются в WB при нагревании до 1900° с углем и восстанавливаются до металлического вольфрама при сильном нагревании с металлическими титаном, танталом или цирконием.

Борид вольфрама, WB, существует как в виде серого порошка, так и в виде блестящих серых тетраэдрических (δ-WB) или орторомбических (β-WB) кристаллов, которые имеют плотность ~16 г/см³, т. пл. 2860° и твердость 9 по шкале Мооса. Борид реагирует с HNO₃ и H₂SO₄ при нагревании, растворяется в царской водке, превращается в W₂N нагреванием до 1100° в атмосфере газообразного аммиака.

Борид вольфрама, W₂B₅, представляет собой серые гексагональные кристаллы с плотностью 13,1 г/см³.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА МАРГАНЦА)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе VII группы периодической системы химических элементов находятся переходные металлы марганец (Mn), технеций (Tc) и рений (Re).

В табл. 44 показана электронная структура атомов марганца, технеция и рения.

Таблица 44

		K		L		M			N				O			P		
Эле- мент	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2										$3d^5.4s^2$
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	5	—	2						$4d^5.5s^2$
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	2			$5d^5.6s^2$

Атомы марганца, технеция и рения имеют на последнем электронном уровне по 2 электрона и на предпоследнем электронном уровне 2.6.5 электронов. *d*-Орбитали предпоследнего электронного уровня неполностью укомплектованы электронами. Участвуя в химических реакциях, атомы марганца, технеция и рения образуют соединения, в которых они одно-, двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и семивалентны.

В табл. 45 приведены наиболее важные константы элементов подгруппы марганца.

В компактном состоянии марганец имеет светло-серый, технеций — серебристо-серый и рений — серебристо-белый цвета. Кристаллические решетки металлических технеция и рения построены по типу плотнейшей гексагональной упаковки.

Таблица 45

Элемент	Марганец Mn	Технеций Tc	Рений Re
Цвет	Светло-серый	Серебристо-серый	Серебристо-белый
Кристаллическая структура	α -, β - и δ - Mn — кубическая, γ -Mn — тетрагональная границентрированная	Гексагональная плотнейшая	Гексагональная плотнейшая
Атомный номер	25	43	75
Атомный вес	54,9381	98,918	186,22
Атомный радиус, А	1,28	1,36	1,38
Радиус иона Me^{7+} , А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	—; 0,46; 0,46	—; —; 0,56	0,77; —; —
Атомный объем (при 20°), $см^3/г-атом$	α -Mn 7,39 β - и γ -Mn 7,6	8,60	8,85
Плотность (при 20°), $г/см^3$	α -Mn 7,44 β -Mn 7,29 γ -Mn 7,21	11,49	20,99
Твердость по шкале Мооса	5—6	—	7,4
Температура плавления, °С	1245	2127	3170
Температура кипения, °С	2150	—	5630
Удельная теплоемкость (при 20°), $кал/г \cdot град$	α -Mn 0,114 β -Mn 0,155 γ -Mn 0,120	—	0,033
Сопротивление $\rho \cdot 10^8$ (при 0°), $ом \cdot см$	α -Mn 150—260 β -Mn 90 γ -Mn 40	—	31
Электропроводность ($Hg = 1$)	5,5	—	3

Магнитная вос- приимчивость $\chi \cdot 10^{-6}$ (при 18°), эл.-магн. ед.	9,66	2,5	0,33
Теплота перехода атомов в газо- образное состоя- ние (при 25°), ккал	68,34	—	189
Электроотрица- тельность (по Полингу)	1,5	1,9	1,9
Потенциал ионизации, эв	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ 7,43 $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$ 15,46 $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$ 33,69 $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Me}^{4+} + e^-$ 53 $\text{Me}^{4+} \rightarrow \text{Me}^{5+} + e^-$ 76 $\text{Me}^{5+} \rightarrow \text{Me}^{6+} + e^-$ 101	7,28 15,26 29 43 59 76	7,87 16,6 26 38 51 65
Потенциал ионизации, ккал/з-атом	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ 171,2	—	~ 184
Нормальные по- тенциалы (при 25°), в	$\text{Mn}/\text{Mn}^{2+} - 1,18$ $\text{Mn}/\text{Mn}^{3+} + 0,47$	$\text{Tc}/\text{Tc}^{2+} \sim -0,24$	$\text{Re}/\text{Re}^{3+} - 0,3$
Нормальный по- тенциал окисли- тельно- восстано- вительных си- стем, в	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+} + 1,51$ $\text{Mn} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- + 0,49$	$\text{Tc}^{2+}/\text{Tc}^{3+} - 0,24$ $\text{Tc} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TcO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- + 0,472$	$\text{Re}^+/\text{Re}^{2+} + 0,02$ и $\text{Re}^{2+}/\text{Re}^{3+} - 0,23$ $\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- + 0,36$

Продолжение табл. 45

	$\begin{array}{l} \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + \\ + 3e^- + 1,695 \\ \text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \\ + 4e^- + 0,30 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + \\ + 3e^- + 0,771 \\ \text{Tc} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + \\ + 4e^- + 0,28 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + \\ + 3e^- + 0,51 \\ \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \\ \rightleftharpoons \text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + \\ + 4e^- + 0,26 \end{array}$
Валентность	(I), II, III, IV, (V), VI, VII	(I, II, III), IV, (V, VI), VII	(I, II, III), IV, (V, VI), VII
Массовые числа природных изо- топов	55	99, 97, 96, 95, 93, 94, 92, 98, 101, 100, 107, 102	187, 185
Распространен- ность элементов в земной коре, вес. %	0,10	—	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Модификации α -, β - и δ -марганца имеют кубическую структуру, а γ -марганец — гранецентрированную тетрагональную структуру.

Марганец, технеций и рений относятся к тяжелым металлам (их плотность от 7,21 до 20,99 г/см³), они парамагнитны, тугоплавки (т. пл. в пределах от 1245 до 3170°, т. кип. — от 2150 до 5630°), обладают твердостью 6—7,4 по шкале Мооса, становятся твердыми и хрупкими, теряя пластичность при загрязнении бором, кремнием и фосфором.

Технеций менее изучен, чем марганец и рений; он имеет более ограниченное применение; для него известно большее число природных изотопов.

Известны многочисленные сплавы марганца и рения с Al, Sn, Ti, Cr, Mo, W, U, Fe, Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, Zn, Hg и другими металлами.

В зависимости от степени чистоты и измельчения металлы подгруппы марганца по-разному ведут себя в отношении химических реагентов. С точки зрения химической активности реакционная способность уменьшается в ряду марганец, технеций, рений.

При комнатной температуре в порошкообразном состоянии эти элементы окисляются во влажном воздухе, превращаясь в окислы, а при нагревании (как в порошкообразном, так и в компактном состоянии) эти металлы взаимодействуют с кислородом, фтором, хлором, серой, селеном, фосфором, кремнием и бором.

Марганец растворяется в разбавленных кислотах HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , технеций — в HNO_3 , царской водке и смеси концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 , а рений растворяется на холоду в разб. HNO_3 или при нагревании в конц. H_2SO_4 , HClO_4 , хлорной и бромной воде.

Щелочи не реагируют с марганцем и технецием и медленно действуют на рений.

В природе марганец очень редко встречается в свободном состоянии, но часто в виде соединений (окислы, карбонаты, фосфаты, силикаты, сульфаты, сульфиды, вольфраматы, бораты и т. п.) в различных минералах. Рений находится в природе и в свободном состоянии, и в виде соединений в некоторых минералах молибдена, ниобия, тантала, железа, меди, иттрия и платины.

Металлы подгруппы марганца можно получить путем восстановления водородом (при нагревании) следующих соединений: MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 , NH_4TcO_4 , $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$, Tc_2O_7 , TcO_2 , Tc_2S_7 , $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+), ReO_2 , Re_2O_7 , ReS_2 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReO_3Cl , ReOF_4 , и ReO_2F_2 ; разработаны также способы термического восстановления соединений MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 с помощью Na или Mg , термического восстановления окислов MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO углеродом или алюминием, а также термического разложения соединений Re_3Cl_9 , ReO_2 , $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{ReI}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+) и катодного восстановления некоторых соединений марганца ($\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), технеция ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$), рения ($\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$) в кислых растворах.

Марганец, рений и их сплавы широко используются в современной технике.

Наиболее устойчивы соединения двух-, четырех- и семивалентного марганца, четырех- и семивалентных технеция и рения. Соединения одно- и пятивалентного марганца, одно-, двух-, трех-, пяти- и шестивалентных технеция и рения менее устойчивы.

В табл. 46 и 47 приведены некоторые константы соединений этих элементов.

Если в состоянии низших степеней окисления проявляются металлические свойства этих элементов, то в состоянии высших степеней окисления обнаруживается неметаллический кислотный характер и способность к образованию ковалентных связей.

Высшие окислы Mn_2O_7 , Tc_2O_7 , Re_2O_7 являются ангидридами, дающими при растворении в воде соответствующие кислоты HMnO_4 , HTcO_4 , HReO_4 , а при взаимодействии с основаниями щелочных металлов — соответствующие соли $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$, $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$, $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{ReO}_5$.

В табл. 48 приведены формулы галогенидов металлов подгруппы марганца (сгруппированные по валентностям). Из всех возможных гептагалогенидов выделен только ReF_7 , из гексагалогенидов TcF_6 , ReF_6 , TcCl_6 , ReCl_6 , пентагалогениды, кроме ReF_5 ,

Таблица 46

Соединение	MnO ₂	ReO ₂	MnO ₃	ReO ₃	Mn ₂ O ₇	Re ₂ O ₇
Вид	Черные ромбические кристаллы или черно-коричневый порошок	Черно-коричневый кристаллический порошок	Пурпурно-красные па-ры	Красные кубические кристаллы	Зеленые кристаллы или красная маслянистая жидкость	Желтые гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	86,9369	218,1988	102,9363	234,1982	221,8720	484,3958
Плотность (при 20°), г/см ³	5,03	11,4	—	6,9	2,3969 для жидкости	6,2
Температура плавления, °C	Разлагается выше 580	Превращается при нагревании в Re ₂ O ₇	Разлагается	—	Разлагается со взрывом при 10	304
Температура кипения, °C	—	—	—	—	—	355
Теплота образования, ккал/моль	126	103,4	—	147	—	297,6

Таблица 47

Соединение	MnS	ReS	MnS ₂	ReS ₂
Вид	α -MnS — зеленые кубические кристаллы β -MnS — розовые кубические кристаллы γ -MnS — розовые гексагональные кристаллы	Черный аморфный порошок	Коричнево-красные гексагональные кристаллы	Черные гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	87,0021	218,264	119,0661	250,328
Плотность (при 20°), г/см ³	α -MnS 3,9	7,11	3,71	7,5
Температура плавления, °C	1615	Разлагается при 300	Разлагается при 170	Разлагается при 600
Температура кипения, °C	Перегоняется без разложения	—	—	—
Теплота образования, ккал/моль	48,75	—	—	—

ReCl₅, ReBr₅, не известны, моногалогениды представлены Mn₂F₂, ReI, зато ди-, три-, тетрагалогениды марганца и рения весьма многочисленны. Галогениды, соответствующие высшим степеням окисления, обладают ковалентными связями, они легко летучи, растворимы в органических растворителях и гидролизуются водой.

Соединения двухвалентного рения малочисленны, они менее устойчивы и имеют менее выраженные восстановительные свойства, чем соединения двухвалентного марганца. Соединения трех-, четырех- и шестивалентного рения более устойчивы, чем соответствующие соединения марганца.

Таблица 48

Mn_2F_2 — —	MnF_2 — —	MnF_3 — —	MnF_4 — ReF_4	— — ReF_5	— — TcF_6 ReF_6	— — ReF_7
— — —	MnCl_2 — $\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	MnCl_3 — Re_3Cl_9	MnCl_4 — TcCl_4 $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$	— — ReCl_5	— — TcCl_6 ReCl_6	— — —
— — —	MnBr_2 — —	— — Re_3Br_9	— — ReBr_4	— — ReBr_5	— — —	— — —
— — ReJ	MnJ_2 — ReJ_2	— — Re_3J_9	— — ReJ_4	— — —	— — —	— — —

Помимо простых соединений марганца и рения существуют металлорганические соединения и соединения включения.

В отличие от элементов главной подгруппы VII группы периодической системы, которые обнаруживают отчетливо выраженные неметаллические свойства, элементы подгруппы марганца проявляют металлический характер.

По электронному строению и физико-химическим свойствам, определяемым этим строением, по склонности к образованию электроположительных ионов и координационных соединений металлы подгруппы марганца относятся к переходным металлам.

МАРГАНЕЦ Mn

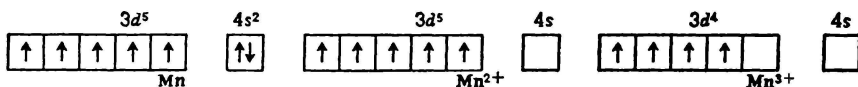
$Z = 25$; ат. вес = 54,9381

Валентность (I), II, III, IV (V), VI, VII

Массовое число природного изотопа 55

Электронная структура атома марганца: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^5 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома марганца и катионов Mn^{2+} , Mn^{3+} для 3d- и 4s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Пиролюзит MnO_2 был известен еще в древности. Так, например, у Плиния есть упоминание об использовании пиролюзита при изготовлении стекла и эмалей. Долгое время пиролюзит принимали за магнетит Fe_3O_4 , а затем его рассматривали как минерал, в состав которого входят железо, цинк, олово и кобальт.

В 1774 г. Шееле установил состав природной двуокиси марганца и в том же году Ган впервые получил из нее металлический марганец. Новый металл, полученный восстановлением при нагревании черной окиси MnO_2 (пиролюзита) углем в 1785 г., Гитон де Морво назвал марганцем в отличие от Бергмана, который называл его магнием, потому что в прошлом минералы марганца назывались *magnezia nigra*.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В природе марганец редко встречается в свободном состоянии, но очень распространен в виде соединений (окислы, карбонаты, фосфаты, силикаты, сульфаты, сульфиды, вольфраматы, бораты) в различных минералах. В малых количествах некоторые соединения марганца находятся в организме человека (в печени, сердце, железах и т. п.), в организмах животных, насекомых, бактерий и в растениях.

Содержание марганца в земной коре составляет 0,10 вес. %.

К наиболее важным минералам марганца относятся следующие.

Гаусманит, Mn_3O_4 или $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$, содержит 72% Mn и образует блестящие черные тетрагональные кристаллы с плотностью 4,7—4,9 г/см³ и твердостью 5 по шкале Мооса. В природе гаусманиту сопутствуют браунит, магнетит и гематит.

Браунит, Mn_2O_3 , существует в виде черных тетрагональных кристаллов с плотностью 4,75—4,82 г/см³ и твердостью 6 по шкале Мооса. Окислением этого минерала получают псиломелан.

Пиролюзит, MnO_2 , содержит 63,2% Mn, встречается в виде черных тетрагональных кристаллов со структурой типа рутила: плотность 4,75 г/см³, твердость 2,5 по шкале Мооса. В качестве разновидностей двуокиси марганца, встречающихся в природе, можно назвать *рамсделит* (черные орторомбические кристаллы), *псиломелан* (коричнево-черные моноклинные кристаллы) и *криптомелан* (черные моноклинные кристаллы).

В пиролюзите в виде примесей содержатся Fe, Al, Ba, Sr, Ca, Cu, Ni, Co, Zn, Bi, In, K, Li и другие металлы.

Пиролюзит и его природные разновидности находятся в окисленных зонах залежей марганцевых руд.

Манганит, $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ или $MnOОН$, встречается в виде темно-серых (почти черных) моноклинных призматических кристаллов с плотностью 4,2—4,33 г/см³ и твердостью 3—4 по шкале Мооса.

Родохрозит (или *марганцевый шпат*), MnCO_3 , содержит 47,8% Mn, часто загрязнен Fe, Mg, Ca, Zn, Co; встречается в виде розовых тригональных кристаллов с плотностью 3,6—3,7 г/см³ и твердостью 3,7—4,5 по шкале Мооса.

Литиофилит (*трифилит*), $\text{Li}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{PO}_4$, встречается редко (обычно в сопровождении кварца, берилла и минералов лития); представляет собой желтовато-розовые (или коричнево-красные) ромбические кристаллы с плотностью 3,5 г/см³ и твердостью 4,5—5 по шкале Мооса.

Триплит, $(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{PO}_4\text{F}$, встречается в виде коричневых или розовых моноклинных кристаллов с плотностью 3,44—3,87 г/см³ и твердостью 4—5 по шкале Мооса; ему сопутствуют кварц, берилл, родохрозит, апатит, флюорит и др.

Родонит, $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+})\text{SiO}_3$, встречается в виде розовых (или серовато-красных) триклинных кристаллов с плотностью 3,40—3,75 г/см³ и твердостью 5—5,5 по шкале Мооса; ему сопутствуют родохрозит и сульфиды MnS, ZnS, PbS.

Спессартин, $\text{Mn}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, относится к группе гранатов и встречается в виде красных (оранжево-желтых или коричневых в зависимости от загрязнений) кубических кристаллов с плотностью 4,18 г/см³ и твердостью 7—7,5 по шкале Мооса.

К другим минералам марганца относятся: пирохроит $\text{Mn}(\text{OH})_2$, манганопозит MnO , вернадит $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, креднерит CuMn_2O_4 , хюбнерит MnWO_4 , якобит MnFeO_4 , биксбит $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, алабандит MnS, гаусерит MnS_2 , манганокальцит $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$, малладрит $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, смикит $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цуриурит $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$, натрофилит NaMnPO_4 , стюартит $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, реддингит $(\text{Mn}, \text{Fe})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, теприт Mn_2SiO_4 , бустамит $(\text{Mn}, \text{Ca})(\text{SiO}_3)_2$, пиросмалит $(\text{Mn}, \text{Fe})_8(\text{OH}, \text{Cl})_{10}\text{Si}_6\text{O}_{15}$, суссексит MnHBO_3 .

Кроме того, минералы железа и некоторые минералы цинка содержат различные количества марганца.

Залежи марганцевых руд находятся в СССР, Югославии, Болгарии, Португалии, Австрии, Италии, Индии, Китае, Индонезии, Турции, ДРВ, ОАР, Гане, Марокко, Кубе, США, Аргентине, Бразилии, Румынии, на Филиппинах, в Африке (ЮАР, Ангола, Берег Слоновой Кости и др.).

Большинство минералов марганца служат для получения ферромарганца и марганцевых чугунов и сталей.

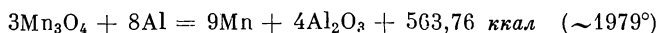
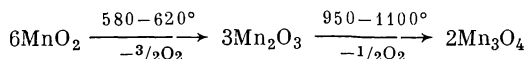
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА

Металлический марганец получают в процессе термического восстановления безводных галогенидов марганца(II) натрием, магнием или водородом, а также электролизом водных растворов сульфата марганца(II) с сульфатом аммония. Получение чистого металлического марганца достаточно сложно, так как со многими восстановителями (Al, C, Mg и т. д.) марганец образует сплавы.

Восстановление окислов марганца углем или алюминием

В результате восстановления окислов марганца MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO углем при высокой температуре в тигле из MgO или CaO получают металлический марганец, загрязненный углеродом. Для получения некарбидизированного марганца берут избыток окиси марганца. Обычно восстановление окислов марганца углем осуществляется в тиглях из MgO в электрических печах в присутствии сульфата натрия. Этот процесс служит главным образом для получения ферромарганца путем восстановления смеси окислов железа и марганца.

Для получения металлического марганца методом алюмотермического восстановления берут Mn_3O_4 , получаемый прокаливанием при $1000-1100^\circ$ окислов MnO_2 , Mn_2O_3 :



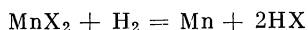
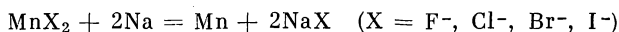
Чтобы уменьшить потери марганца в виде шлака, в реакционную смесь добавляют CaO , который уменьшает вязкость шлака и облегчает расслоение реакционной массы. В шлак переходит не более 20% марганца в виде алюмината марганца(II) MnAl_2O_4 .

Полученный алюмотермическим способом металлический марганец содержит 94—96% Mn , 6—4% примесей Fe , Si , Al . При работе с избытком алюминия получают сплав марганец — алюминий.

Алюмотермический способ служит также для получения сплавов железо — марганец, хром — марганец, никель — марганец, ванадий — марганец и др.

Восстановление безводных галогенидов марганца(II) натрием, магнием или водородом

В результате восстановления (при нагревании без доступа воздуха) безводных галогенидов марганца(II) (MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2) натрием, магнием или водородом получают кристаллы металлического марганца, а также соответствующий галогенид или галогеноводород:



Электролитическое получение

Электролиз водного раствора, содержащего 70 г $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 150—210 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на каждый литр и нейтрализованного аммиаком или известковой водой до $\text{pH} = 6,5$, ведут в электролизере с диафрагмой из алунда (асбеста или пористой керамической пластинки), анодами из свинца и катодами из нержавеющей стали (18% Cr, 12% Ni, 2% Mo) при плотности тока на катоде 2 а/дм^2 . На катоде образуется порошкообразный металлический γ -марганец. Для электролиза можно использовать также водный раствор, который содержит 95—120 г $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 125 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на каждый литр и нейтрализован аммиаком до $\text{pH} = 7-7,4$; стенки электролизера покрыты свинцом, аноды изготовлены из сплава Pb — Ag, катоды — из меди или латуни, плотность тока на катоде 4 а/дм^2 . В результате получают металлический марганец 99,7—99,9%-ной чистоты с примесями свинца, меди, серы и т. д.

ОЧИСТКА

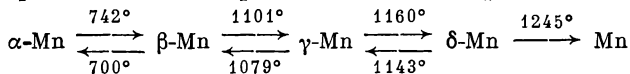
Для получения пластичного (ковкого и вязкого) металлического марганца сырой металл подвергают двойной перегонке в вакууме, затем переплавляют в атмосфере аргона и закаляют при высокой температуре. Перегонка в вакууме осуществляется в высокочастотной печи при 1—2 мм рт. ст.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Цвет металлического марганца в компактном состоянии светло-серый, а в порошкообразном — серовато-черный.

Металлический марганец известен в четырех аллотропных модификациях, которые отличаются между собой типом кристаллической решетки, плотностью, механическими свойствами и термической устойчивостью. Модификация α -Mn в виде кубических кристаллов с плотностью $7,44 \text{ г/см}^3$ сохраняет твердость и хрупкость до 700° и устойчива при температурах ниже 730° . Модификация β -Mn также в виде кубических кристаллов обладает плотностью $7,29 \text{ г/см}^3$ и механическими свойствами, промежуточными между α - и γ -модификациями. Модификация γ -Mn в виде гранецентрированных тетрагональных кристаллов с плотностью $7,21 \text{ г/см}^3$ пластична до 1150° . Модификация δ -Mn, менее изученная, существует в пределах температур от 1150° до точки плавления.

По данным многочисленных работ установлены следующие средние значения температур, при которых осуществляются обратимые превращения вышеперечисленных модификаций:



(Расплавленный)

Металлический марганец имеет т. пл. 1245° , т. кип. 2150° , твердость 5—6 по шкале Мооса (при загрязнении становится более твердым), проявляет триболюминесцентные свойства, характеризуется необычно высоким электрическим сопротивлением (примерно в 2 раза больше, чем у висмута), парамагнитен.

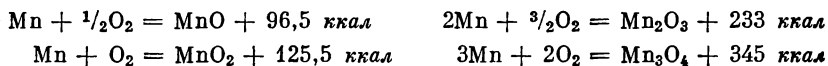
Нестабильные изотопы марганца с массовыми числами 50, 51, 52, 54 и 56 получают в результате бомбардировки соседних элементов Fe, Cr, V, Co нейтронами, протонами, α -частицами и фотонами.

Известны многочисленные сплавы марганца с элементами Fe, Ni, Cr, W, V, U, Pd, Pt, Ag, Cu, Au, Hg, Zn, Mg, Al, B, Sn, Ge, Ti, Zr, Th, Bi, Sb, As, C, Si, N, P, Se, Te. Наиболее важны сплавы Fe — Mn, Cr — Mn, Mn — Cu, Mn — Ni, Cu — Mn — Ni, Cu — Zn — Mn. Ферромарганец представляет собой сплав железа с марганцем и содержит 60—90% Mn. Состав марганцовистой стали примерно следующий: 83—87% Fe, 12—15% Mn, 1—2% C, а содержание Mn в зеркальном чугуна составляет 12—20%.

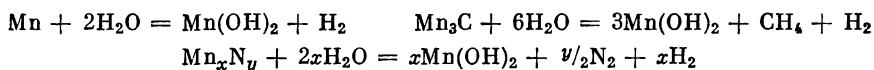
Химические свойства марганца в значительной степени зависят от его чистоты, поскольку даже малые количества примесей существенно меняют его реакционную способность.

При обычной температуре в атмосфере сухого воздуха металлический марганец окисляется только с поверхности. Во влажном воздухе этот процесс идет в объеме.

При высокой температуре марганец горит на воздухе или в кислороде, образуя окислы, состав которых зависит от температуры.



Чистый металлический марганец не разлагает воду при комнатной температуре и очень медленно взаимодействует с парами воды, причем образуется $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и выделяется водород. Если металлический марганец загрязнен углеродом, азотом и т. д., он медленно реагирует с холодной водой и быстрее при нагревании:



При обработке фтором нагретого порошка металлического марганца образуются MnF_2 и MnF_3 . В результате взаимодействия при нагревании газообразного хлора, паров брома и галогеноводородов HCl, HBr с металлическим марганцем получают MnCl_2 или соответственно MnBr_2 . При взаимодействии рассчитанного количества брома с марганцем, нагретым на водяной бане, в присутствии абсолютного эфира образуется оранжево-желтая масса, которая при хранении в эксикаторе над конц. H_2SO_4 превращается в прозрачные блестящие желтые иглы $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

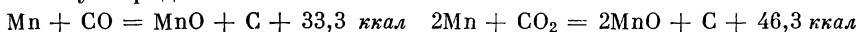
Прямым взаимодействием при нагревании марганца с серой в зависимости от их соотношения получают MnS или MnS_2 .

При нагревании марганца в атмосфере азота (температура выше 1200°) образуется Mn_5N_2 , а при действии газообразного NH_3 на марганец (при нагревании) — Mn_3N_2 .

Кремний, сурьма, висмут и цинк образуют при нагревании с марганцем сплавы типа твердых растворов и интерметаллических соединений. При растворении углерода в расплавленном марганце образуется карбид Mn_3C .

При нагревании порошка марганца с фосфором в закрытой вакуумированной трубке образуется MnP_2 , который разлагается при 400° , превращаясь в энергично окисляющийся на воздухе MnP .

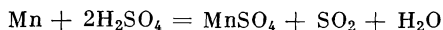
При нагревании пирофорный марганец разлагает окись и двуокись углерода:



При действии смеси CO_2 и H_2 на порошкообразный металлический марганец образуются MnO и Mn_3C :



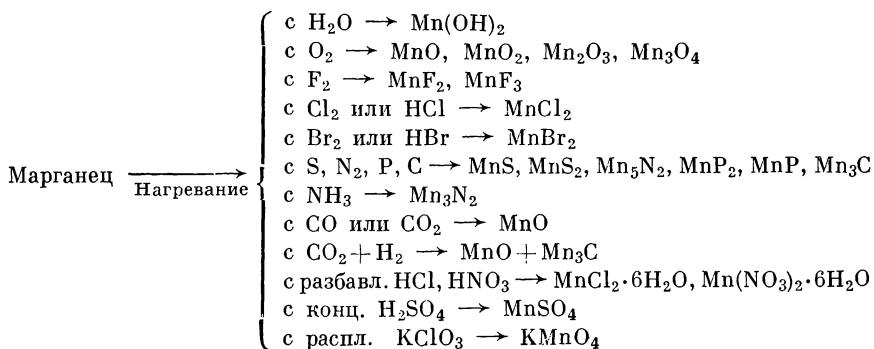
Если марганец обрабатывать при нагревании разбавленными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4), то получают соответствующие соли марганца(II) и выделяется водород. Концентрированная серная кислота, медленно на холоду и быстро при нагревании, растворяет марганец:



Концентрированная азотная кислота восстанавливается марганцем до NO и NO_2 .

Концентрированные растворы щелочей NaOH , KOH не взаимодействуют с марганцем. При нагревании порошкообразного металлического марганца с расплавленным KClO_3 образуется KMnO_4 , а с расплавленным KNO_3 — K_2MnO_4 .

Химическая реакционная способность марганца показана на следующей схеме:



С физиологической точки зрения марганец является важным элементом для жизнедеятельности растений.

ПРИМЕНЕНИЕ

В металлургии сплавы марганца с железом (ферромарганец) или с алюминием и кремнием используются в качестве раскислителей и десульфураторов чугунов и сталей, а также как специальные легирующие добавки. Окислы и сульфиды марганца образуют легкий шлак, который полностью отделяется от стали. В сталях марганец способствует росту зерен, уменьшению теплопроводности и увеличению коэффициента линейного расширения.

Стали, легированные 1,0—2,0% Mn и менее 0,5% C, применяются для изготовления рельсов, валов моторов, зубчатых колес и т. п. Из легированных сталей аустенитного типа, содержащих 10—15% Mn и 0,9—1,4% C, изготавливают детали, обладающие большим сопротивлением удару и истиранию (всевозможные щетки, тормозные колодки, шары к мельницам). Аустенитные стали с марганцем не магнитны.

В сплавах цветных металлов марганец используют в качестве раскислителя или одного из компонентов. Он способствует увеличению их твердости и коррозионной устойчивости. Сплавы Cu — Mn применяются для изготовления турбин, из сплавов Ni — Mn изготавливают электроды свечей зажигания. Известны латуни с марганцем и алюминий-марганцевые бронзы.

В качестве примера сплава с большой пластичностью можно привести композицию состава: 72% Mn, 18% Cu и 10% Ni, а в качестве очень твердого сплава — 80% Mn и 20% Cu.

Марганец используется в промышленном масштабе для защитного покрытия металлов; такое покрытие лучше цинкового, так как марганец имеет более отрицательный, чем цинк, электродный потенциал. По микротвердости марганцевое покрытие находится между хромовым и никелевым покрытиями. Покрытия из марганца (или сплава марганец — никель) обладают большой коррозионной устойчивостью.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно относительно мало соединений одно-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и семивалентного марганца и очень много соединений двухвалентного марганца.

В табл. 49 приведены формулы и указан цвет ряда соединений марганца, сгруппированных по валентностям.

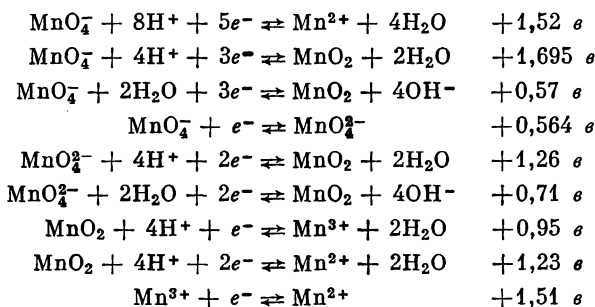
Для одновалентного марганца известны только координационные соединения. Помимо простых соединений известно много коор-

динационных соединений двух-, трех- и четырехвалентного марганца.

Соединения марганца(II) и в меньшей степени марганца(III) проявляют металлические свойства (образуют основания и являются восстановителями). Соединения марганца(VI) и (VII) проявляют неметаллический характер (образуют кислоты и соединения с ковалентными связями).

Переход марганца из одного валентного состояния в другое сопровождается изменением цвета его соединений (в порядке возрастания валентности): бесцветный, розовый, красный, коричневый, черный, зеленый, фиолетовый. За эту гамму цветов, присущих соединениям марганца, его называют «химическим хамелеоном».

Соединения семи-, шести-, четырех- и трехвалентного марганца являются окислителями, и их окислительная способность зависит от pH раствора. Ниже указаны окислительно-восстановительные потенциалы некоторых реакций, где принимают участие ионы MnO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_3^{2-} (соответственно MnO_2), Mn^{3+} , в кислой, нейтральной или щелочной среде при 25°.



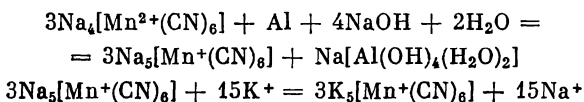
Помимо соединений марганца, отвечающих семи состояниям валентности, известны нестехиометрические окислы, металлоорганические соединения и соединения включения.

Неорганические соединения

Соединения одновалентного марганца

Для марганца не характерно электроположительное одновалентное состояние. Известно небольшое число соединений марганца(I), например гекса- и трицианокомплексы $\text{Me}_6[\text{Mn}^+(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_3[\text{Mn}^+(\text{CN})_3]$, где $\text{Me} = \text{K}^+$, Na^+ , гексаизонитрильные комплексы $[\text{Mn}^+(\text{CNR})_6]\text{X}$, где $\text{X} = \text{I}^-$, I_5^- , ClO_4^- , и димер монофторида Mn_2F_2 .

При действии порошкообразного алюминия, сплава Деварда, амальгамы натрия или амальгамы алюминия на фиолетовый щелочной раствор $\text{Na}_4[\text{Mn}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_4[\text{Mn}^{2+}(\text{CN})_6]$ в атмосфере водорода при температуре ниже 22° получают коричнево-желтый раствор, из которого при добавлении раствора KCl , содержащего KOH и KCN (или раствора цианида щелочного металла с ацетатом щелочного металла), выделяют бесцветные кристаллы $\text{K}_5[\text{Mn}^+(\text{CN})_6]$:



Соединение $\text{K}_5[\text{Mn}^+(\text{CN})_6]$ представляет собой бесцветные тетраэдрические мелкие кристаллы, плохо растворимые в воде. На воздухе это соединение медленно, а в воде быстро окисляется. Кристаллы окрашены в синий цвет, растворимы в спирте или ацетоне, диамагнитны. Комплекс восстанавливает аммиачные растворы серебра и двухвалентные катионы Pb^{2+} , Cd^{2+} до металла.

Соединение $\text{Na}_5[\text{Mn}^+(\text{CN})_6]$ образует бесцветные кристаллы, растворимые в воде и легко окисляющиеся на воздухе и в воде; растворы его в спирте или ацетоне окрашены в синий цвет.

Была получена двойная соль $\text{K}_2[\text{Mn}^+(\text{CN})_3] \cdot \text{K}_4[\text{Mn}^{2+}(\text{CN})_6]$, почти не растворимая в воде.

Известны гексаизонитрильные комплексы марганца(I) $[\text{Mn}^+(\text{CNR})_6]\text{ClO}_4$, $[\text{Mn}^+(\text{CNR})_6]\text{I}$, $[\text{Mn}^+(\text{CNR})_6]\text{I}_5$; это устойчивые и диамагнитные соли желтого (полиидрид — коричневого) цвета.

Димер монофторида марганца, Mn_2F_2 , получают термической диссоциацией тетрафторида марганца MnF_4 (полученного при действии плавиковой кислоты на MnO_2) при $450-500^\circ$:



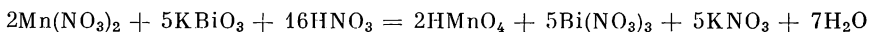
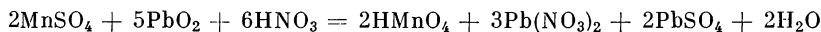
Соединения двухвалентного марганца

Известны многочисленные соединения, в которых электроположительный двухвалентный марганец находится в виде катиона Mn^{2+} или анионов $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{MnF}_3]^-$, $[\text{MnF}_4]^{2-}$, $[\text{MnX}_3]^-$, $[\text{MnX}_4]^{2-}$, $[\text{MnX}_6]^{4-}$, где $\text{X} = \text{Cl}^-$ или Br^- , $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_6]^{10-}$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_3(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{COO})_3(\text{OH})_2]^{3-}$. Существование большого числа соединений марганца(II) свидетельствует о том, что двухвалентное состояние марганца можно рассматривать как одно из самых устойчивых состояний.

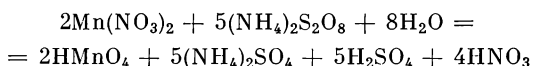
Катион Mn^{2+} (электронная структура $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^5$), обладая наполовину заполненной $3d$ -орбиталью ($3d^5$), проявляет большую устойчивость; соединения сильно парамагнитны, окра-

пены в розовый цвет, имеют отчетливо выраженный основной характер, окисляются только энергичными окислителями, катализируют окисление двуокиси серы, дихлорида олова, щавелевой и винной кислот, льняного масла и т. д.

Ниже приведены примеры окислительно-восстановительных реакций, по которым осуществляется окисление катиона Mn^{2+} в кислой и щелочной средах:



Для окисления катиона Mn^{2+} в кислой среде можно использовать $(NH_4)_2S_2O_8$ при каталитическом действии иона Ag^+ , а в щелочной среде окислителями могут быть H_2O_2 , Cl_2 , $NaOBr$ и др.

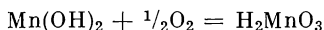
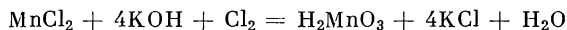
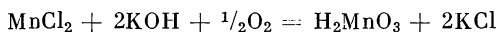


Окисление катиона Mn^{2+} до аниона MnO_4^- сопровождается изменением окраски от светло-розовой (бесцветной) до фиолетовой.

При прокаливании соединений марганца(II) с окислительно щелочной смесью ($K_2CO_3 + KNO_3$, $KOH + KNO_3$, $K_2CO_3 + KClO_3$, $KOH + KClO_3$) получают марганат щелочного металла зеленого цвета:



В щелочной среде катион Mn^{2+} неустойчив и очень легко окисляется кислородом воздуха или другими окислителями.



В слабо кислой, нейтральной или щелочной среде соли марганца(II) окисляются анионом перманганата до соединений марганца(IV):



Соединения марганца(II) могут быть получены восстановлением соединений марганца более высоких степеней окисления как в кислых растворах, так и в твердом виде.

Примеры окислительно-восстановительных реакций, по которым при восстановлении аниона MnO_4^- в кислой среде получают соединения марганца(II), приведены при описании свойств перманганата калия.

Восстановление аниона MnO_4^- до катиона Mn^{2+} сопровождается изменением окраски от фиолетовой до светло-розовой или бесцветной.

Среди наиболее важных соединений марганца(II) следует назвать галогениды, сульфиды, сульфаты, нитраты, ортофосфаты, карбонаты, силикаты, ацетаты.

Некоторые соединения марганца(II), такие, как гидроокись, карбонат, оксалаты, фосфаты, проявляют сходство с соответствующими соединениями магния. Соединения марганца(II) напоминают соединения железа(II) по устойчивости в кислой среде, легкости окисления в щелочной среде и по способности к образованию координационных соединений, содержащих координированные CN⁻-группы. В табл. 49 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений марганца(II).

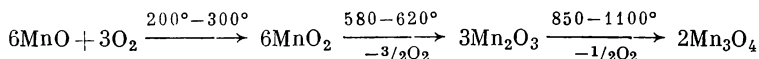
Благодаря сильно основному характеру двухвалентный марганец образует координационные соединения, большинство из которых довольно неустойчивы. Лигандами для марганца(II) являются аммиак, этилендиамин, тиоцианаты, цианиды, этилендиаминтетрауксусная кислота, фенантролин, формальдоксим, салицилальдегид, дитизон, а также кислоты щавелевая, малоновая, винная, лимонная и другие.

Окись марганца, MnO, встречается в природе в виде минерала манганозита в форме зеленых мелких кристаллов с плотностью 5,18 г/см³ и твердостью 5—6 по шкале Мооса.

Соединение MnO получают прокаливанием основания или оксалата марганца(II) при 300° в токе азота или водорода, термическим разложением Mn(NO₃)₂ при 300° или MnCO₃ ниже 330° в стеклянной трубке, восстановлением окислов MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ водородом, окисью углерода или углеродом при 700—900°, нагреванием металлического марганца в атмосфере окиси или двуокиси углерода.

Окись марганца MnO представляет собой парамагнитные зеленые кубические кристаллы с решеткой типа NaCl (расстояние Mn — O 2,21 Å) и плотностью 5,091 г/см³, кристаллы плавятся при 1780°, превращаясь в черную жидкость. MnO плохо растворим в воде, обладает основными свойствами и под действием кислот превращается в соединение марганца(II).

При нагревании на воздухе MnO может переходить в MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄:



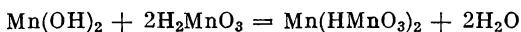
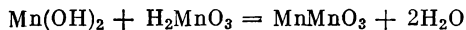
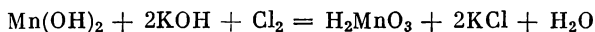
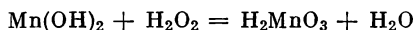
Если MnO обрабатывают хлором в среде четыреххлористого углерода, то образуются Mn₂O₃ и MnCl₂. При нагревании MnO с SiCl₄ получают MnCl₂, SiO₂ и Cl₂. При 100° сульфид аммония превращает MnO в MnS розового цвета. При охлаждении расплавленной смеси MnO с NiO или CoO (в определенных интервалах концентрации) выделяются смешанные кристаллы соответствующих окислов.

При действии POCl_3 на MnO образуется $\text{MnO} \cdot 3\text{POCl}_3$ или $\text{MnO} \cdot 2\text{POCl}_3$, а в присутствии ацетона или этилацетата можно выделить аддукты $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Оксид марганца является катализатором реакций дегидрогенизации пиперидина (600°), синтеза метана из CO и H_2 и превращения уксусной кислоты в ацетон.

Гидроокись марганца(II), $\text{Mn}(\text{OH})_2$, встречается в природе в виде минерала пирохроита. В лаборатории его получают обработкой растворов солей марганца щелочами при $\text{pH} = 8,5$ в атмосфере водорода. В присутствии солей аммония осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не выпадает, поскольку при этом концентрация ионов OH^- слишком мала и образуются аммиачные комплексы марганца(II).

Соединение $\text{Mn}(\text{OH})_2$ представляет собой студнеобразный белый осадок, плохо растворимый в воде и обладающий слабо основными свойствами. Гидрат окиси окисляется на воздухе с образованием соединений MnOOH , MnMnO_3 или $\text{Mn}(\text{HMnO}_3)_2$, H_2MnO_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 . Гидроокись марганца легко окисляется перекисью водорода, хлором, бромом, гипохлоритами щелочных металлов и другими окислителями.

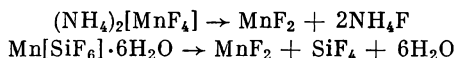


При растворении $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в щелочах без доступа воздуха получают гидроксосоединения типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{OH})_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+). Эти соединения при обработке растворами солей бария или стронция превращаются в $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Mn}(\text{OH})_4]$ или $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+}). При пропускании тока кислорода через нагретый до $30-50^\circ$ щелочной раствор $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с NaOH образуются $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{OH})_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Гидроокись $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в присутствии избытка щелочи при кипячении окисляется кислородом воздуха до MnO_2 . На воздухе вместо $\text{Mn}(\text{OH})_2$ образуется окисел $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, который превращается в $\alpha\text{-MnOOH}$ и $\text{Mn}_5\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Из раствора хлорида аммония $\text{Mn}(\text{OH})_2$ вытесняет аммиак. При растворении $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в растворе хлорида кальция или дихлорида марганца образуются гидроксокомплексы.

Под действием Na_2S гидроокись марганца(II) медленно превращается в MnS , с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эта реакция идет быстро. При нагревании $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с серой и водой образуется MnS_2O_3 . В отсутствие кислорода воздуха $\text{Mn}(\text{OH})_2$ дает хелатные соединения марганца(II) с ацетилацетоном, бензоилацетоном и ацетоуксусным эфиром.

Дифторид марганца, MnF_2 , получают нагреванием $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_4]$ до 300° в атмосфере CO_2 , действием фтористого водорода на металлический марганец, нагретый до красного каления, и нагреванием $\text{Mn}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до 1000° в токе фтористого водорода:



При обезвоживании (в эксикаторе над конц. H_2SO_4 при комнатной температуре) кислого раствора металлического марганца или MnCO_3 в небольшом избытке плавиковой кислоты выделяются кристаллы $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые мало устойчивы и почти полностью дегидратируются при 50° . При обезвоживании раствора $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в избытке плавиковой кислоты выпадают ромбоэдрические кристаллы $\text{MnF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Безводное соединение MnF_2 представляет собой розовые тетрагональные кристаллы с решеткой типа рутила. Они имеют плотность $3,92 \text{ г/см}^3$, т. пл. $929,5^\circ$ и т. кип. 2027° . Соединение мало растворимо в воде, причем растворенная часть гидролизуеться с образованием оксифторида, плохо растворимо в спирте, эфире, жидком аммиаке, растворяется в сильных кислотах при нагревании, восстанавливается водородом до металлического марганца и на холоду под действием фтора превращается в MnF_3 .

При температуре около 1000° дифторид марганца под действием кислорода образует Mn_3O_4 , с серой — MnS , а с кремнием или бором — соответствующие силициды или бориды марганца.

При обработке водного раствора дифторида марганца фторидом аммония NH_4F образуется мало растворимое в воде соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MnF}_4]$ розового цвета.

Известны также фторосоли $\text{Na}_2[\text{MnF}_4]$, $\text{K}_2[\text{MnF}_4]$, $\text{K}[\text{MnF}_3]$, $\text{Na}[\text{MnF}_3]$, $\text{NH}_4[\text{MnF}_3]$. Анионы $[\text{MnF}_3]^-$, $[\text{MnF}_4]^{2-}$ малоустойчивы.

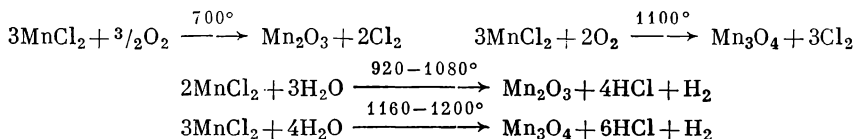
В качестве катиона внешней сферы марганец(II) входит в состав ряда гекса- и тетрафторосоединений. *Гексафторосиликат марганца*, $\text{Mn}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляет собой розовые ромбоэдрические кристаллы с плотностью $1,9037 \text{ г/см}^3$, очень хорошо растворимые в воде. Упоминаются и другие гекса- и тетрафторосоли: $\text{Mn}[\text{ZrF}_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{TiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{SnF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Mn}[\text{BF}_4]_2 \cdot (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)$.

Дихлорид марганца, MnCl_2 , получают обработкой сухим хлором металлического марганца, газообразным HCl — MnO или MnCO_3 . Можно применить дегидратацию кристаллогидратов $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2$) в токе HCl . Используется также действие газообразного хлора на нагретые до $500\text{—}900^\circ$ природные силикаты (Mn , Ca , Fe) SiO_3 или MnSiO_3 .

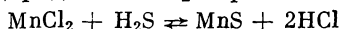
Безводное соединение MnCl_2 представляет собой парамагнитные розовые гексагональные расплывающиеся на воздухе кристаллы с решеткой типа CdCl_2 ; при высушивании (160°) кристаллы

белеют; плотность 2,977 г/см³, т. пл. 650°, т. кип. 1290°. Дихлорид марганца растворим в воде и спирте, плохо растворим в эфире и аммиаке. При нагревании восстанавливается водородом до металлического марганца, под действием фтора при комнатной температуре превращается в MnF₃, обладает каталитическими свойствами.

При высокой температуре кислород или пары воды переводят дихлорид марганца в Mn₃O₄ промежуточным образованием Mn₂O₃:



Реакция сероводорода с MnCl₂ обратима:



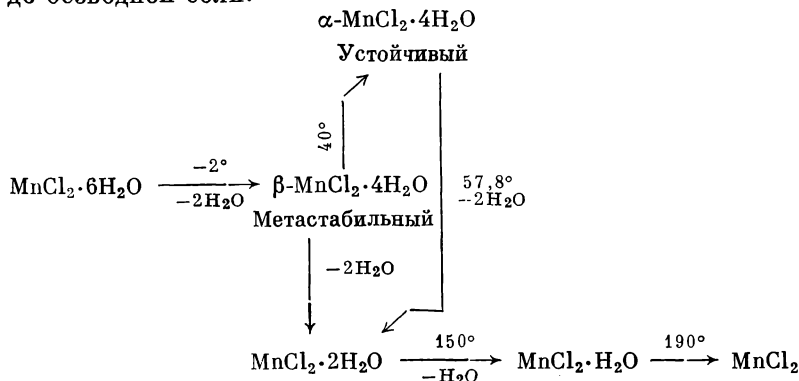
При взаимодействии MnCl₂ с NOCl (—10°) образуется соединение MnCl₃NO, которое бурно реагирует с водой и разбавленными кислотами; оно неустойчиво — разлагается на MnCl₂, Cl₂ и NO.

Дихлорид марганца с хлоридами многих элементов образует двойные соли, например 2MnCl₂·NaCl, MnCl₂·6NH₄Cl·2H₂O, MnCl₂·2TiCl₃·6H₂O, MnCl₂·2ICl₃·8H₂O, MnCl₂·2CdCl₂·6C₄H₁₁O₂N.

Известны аммиакаты MnCl₂·nNH₃ (где n = 6, 2, 1), аддукты со спиртами MnCl₂·nC₂H₅OH (где n = 1, 2, 3, 4), MnCl₂·nC₂H₅OH (где n = 2 или 3), MnCl₂·nC₃H₇OH (где n = 1 или 5), MnCl₂·2C₄H₉OH, MnCl₂·nC₅H₁₁OH (n = 2 или 3).

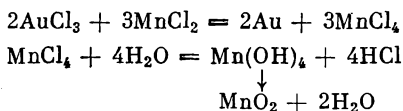
Известны кристаллогидраты дихлорида марганца MnCl₂·nH₂O (где n = 6, 4, 2, 1).

Гексагидрат дихлорида марганца, MnCl₂·6H₂O, выделяется из насыщенного водного раствора дихлорида марганца при —21°; нагревание MnCl₂·6H₂O вызывает ступенчатую дегидратацию до безводной соли:



Водные растворы дихлорида марганца окрашены в розовый цвет; они образуются при растворении металлического марганца, а также карбоната, окислов или гидроокисей марганца в соляной кислоте (1 : 1). При обработке соляной кислотой окислов марганца высших степеней окисления в растворе образуется дихлорид марганца и выделяется хлор. Металлические цинк, алюминий и магний вытесняют марганец из водных растворов дихлорида марганца в виде мелких кристалликов.

Дихлорид марганца восстанавливает хлорное золото:



При контролируемом подщелачивании раствора дихлорида марганца можно получать различные основные соли, например $\text{Mn}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Mn}_3(\text{OH})_5\text{Cl}$. При действии ионов Cl^- на дихлорид марганца образуются ацидосоединения, которые могут содержать малоустойчивые анионы $[\text{MnCl}_3]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{MnCl}_6]^{4-}$. Примеры комплексных солей: $\text{Li}[\text{MnCl}_3] \cdot 2$ или $5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{MnCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{MnCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2$ или $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MnCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}[\text{MnCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4[\text{MnCl}_6] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{MnCl}_6]$, $\text{K}_4[\text{MnCl}_6]$, $\text{Mg}_2[\text{MnCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2[\text{MnCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cd}_2[\text{MnCl}_6]$.

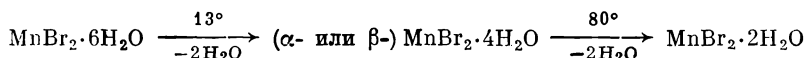
При электролизе дихлорида марганца в избытке соляной кислоты образуются MnCl_3 или MnCl_4 .

Дибромид марганца, MnBr_2 , получают действием паров брома на порошкообразный металлический марганец или при нагревании соединения $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

При действии стехиометрически необходимого количества брома в безводном эфире на тонкий порошок металлического марганца (нагревание на водяной бане) без доступа следов воды образуется полужидкая желтая масса, которая в эксикаторе над конц. H_2SO_4 превращается в желтые прозрачные кристаллы $\text{MnBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Соединение MnBr_2 представляет собой парамагнитные расплывающиеся на воздухе розовые пластинчатые гексагональные кристаллы с решеткой типа CdI_2 , плотностью $4,385 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 698° ; MnBr_2 хорошо растворим в воде и плохо — в жидком аммиаке.

Известны кристаллогидраты $\text{MnBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$). При охлаждении насыщенного раствора дибромид марганца до температуры ниже 13° выпадают кристаллы $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые при нагревании ступенчато дегидратируются:



Водные растворы дибромиды марганца получают при действии бромной воды на порошкообразный металлический марганец или обработкой бромистоводородной кислотой карбоната марганца(II).

Известны аммиакаты $\text{MnBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 2, 1$) и аддукты $\text{MnBr}_2 \cdot \text{ROH}$ (где $\text{ROH} = \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}, \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), двойные бромиды, например $2\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{MgBr}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, и неустойчивые ацидосоли, содержащие анионы $[\text{MnBr}_3]^-$, $[\text{MnBr}_4]^{2-}$. В качестве примеров бромосолей можно указать на $\text{Ca}[\text{MnBr}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}[\text{MnBr}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}^{4+}[\text{MnBr}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Диоксид марганца, MnI_2 , получают дегидратацией его кристаллогидратов $\text{MnI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 8, 6, 4, 2, 1$) на холоду в вакууме, нагреванием избытка Cu_2I_2 с тонким порошком металлического марганца при $400-500^\circ$ в атмосфере азота или обработкой тонкого порошкообразного металлического марганца иодом в безводном эфире. Соединение MnI_2 представляет собой ферромагнитные быстро расплывающиеся на воздухе розовые (темнеющие при хранении) пластинчатые гексагональные кристаллы с решеткой типа CdI_2 ; плотность $5,01 \text{ г/см}^3$, т. пл. 638° , т. кип. 827° . Диоксид марганца легко растворим в воде, ограниченно растворим в AsI_3 ; обладает хорошими каталитическими свойствами.

Известны кристаллогидраты $\text{MnI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 8, 6, 4, 2, 1$), аммиакаты $\text{MnI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 2$), двойные соли, например $\text{MnI}_2 \cdot 2\text{HgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, и основной иодид $\text{MnI}_2 \cdot \text{MnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Моносulfид марганца, MnS , существует в виде трех различных кристаллических модификаций, которые различаются как способом получения, так и свойствами.

Устойчивая модификация $\alpha\text{-MnS}$ иногда встречается в природе в виде минерала алабандина (или марганцевой обманки). Может быть получена путем обработки твердой соли марганца(II) (хлорида, фосфата, оксалата и нитрата или sulfата) sulfидом аммония, восстановлением при нагревании MnSO_4 серой (или углеродом), действием H_2S на MnO , MnCO_3 или MnSO_4 , сплавлением Mn_3O_4 с KSCN , обработкой растворов солей марганца(II) sulfидом щелочного металла при 187° , взаимодействием аммиачного раствора соли марганца с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, а также нагреванием в инертной атмосфере модификации $\gamma\text{-MnS}$ выше 200° . Для очистки $\alpha\text{-MnS}$ кипятят со свежеприготовленным разбавленным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, затем промывают водным раствором H_2S , спиртом, эфиром и сушат при 120° в вакууме.

Модификация $\alpha\text{-MnS}$ представляет собой зеленые кубические гранецентрированные кристаллы с кристаллической решеткой типа NaCl (межионное расстояние $2,60 \text{ \AA}$), плотностью $3,9 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1615° и твердостью $3,5-4$ по шкале Мооса. В вакууме $\alpha\text{-MnS}$ возгоняется без разложения, а под действием паров воды и разбавленных кислот разлагается с выделением H_2S .

Метастабильную модификацию β -MnS получают путем обработки разбавленных растворов солей марганца(II) сульфидами щелочных металлов или сероводородом в ацетатных буферных растворах при $\text{pH} = 5,1$. Для очистки β -MnS промывают водным раствором H_2S , затем спиртом, эфиром и сушат в вакууме при 80° .

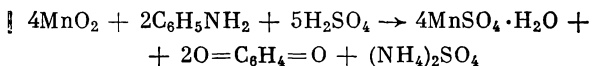
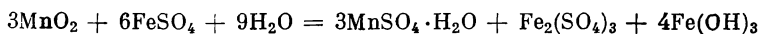
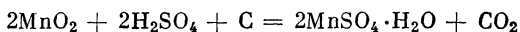
Модификация β -MnS представляет собой розовые гранецентрированные кубические кристаллы с кристаллической решеткой типа ZnS. На воздухе под действием света кристаллы быстро темнеют, разлагаются слабыми кислотами, превращаются в α -MnS при нагревании с CO_2 (320°), с NH_3 (250°) и H_2S (220°), а также с небольшим количеством воды (305°); при нагревании на воздухе выше 747° β -MnS превращается в Mn_3O_4 .

Метастабильную модификацию γ -MnS получают при барботировании H_2S через раствор 20 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл воды, не содержащей растворенного кислорода. Очистка та же, что и для β -MnS.

Модификация γ -MnS образует розовые гексагональные кристаллы с решеткой типа вюртцита ZnS; в результате нагревания в инертной атмосфере выше 200° γ -модификация превращается в α -MnS.

Моносουλфид марганца образует с сульфидами щелочных металлов двойные соли, например $2\text{MnS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$, $5\text{MnS} \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$, $3\text{MnS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ и $2\text{MnS} \cdot \text{K}_2\text{S}$.

Сульфат марганца, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, можно выделить при сильном нагревании смеси MnO_2 с углеродом в конц. H_2SO_4 . Восстановление MnO_2 (мокрым путем) сульфатом железа(II) и взаимодействие анилина с двуокисью марганца в сернокислой среде также приводит к получению сульфата марганца.

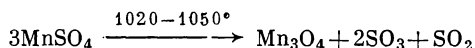


Моногидрат представляет собой бесцветные моноклинные кристаллы, растворимые в воде, плохо растворимые в спирте, превращающиеся при температурах выше 152° в безводную соль MnSO_4 .

Соединение MnSO_4 образуется при дегидратации кристаллогидратов или при нагревании MnO_2 с FeSO_4 :

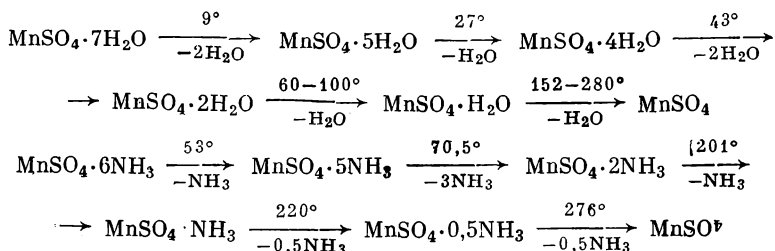


Сульфат марганца представляет собой бесцветный, горький на вкус порошок с плотностью $3,19 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 700° , он растворим в воде, плохо растворим в спирте, разлагается при нагревании.



Известны кристаллогидраты $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 7, 5, 4, 2$), аммиакаты $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 5, 2, 1$ и $0,5$), двойные сульфаты типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$, реже Tl^+ и $n = 12, 4, 6, 2$), кислые сульфаты $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{MnSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ и основной сульфат $2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$.

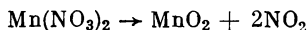
При нагревании кристаллогидраты и аммиакаты сульфата марганца(II) ступенчато теряют воду (или аммиак) и превращаются в безводную соль MnSO_4 :



Известны также псевдоквасцы $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (24 \text{ или } 22) \text{H}_2\text{O}$ и двойные сульфаты $3\text{MnSO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $2\text{MnSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Нитрат марганца, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, получают при нагревании ($165-200^\circ$) смеси MnO_2 с NH_4NO_3 или при дегидратации моногидрата $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии P_4O_{10} при комнатной температуре.

Соединение $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой розовато-белые мелкие кристаллы, растворимые в воде или жидком NH_3 и разлагающиеся при нагревании выше 195° :



Водные растворы нитрата марганца образуются при действии разб. HNO_3 на $\text{Mn}(\text{OH})_2$ или MnCO_3 или при действии конц. HNO_3 на MnO_2 в присутствии щавелевой кислоты.

Известны кристаллогидраты $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 3, 2, 1$), аммиакат $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{NH}_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, двойные нитраты типа $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Me}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Me}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}$ и $\text{Me}^{\text{III}} = \text{V}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$), основной нитрат $\text{Mn}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

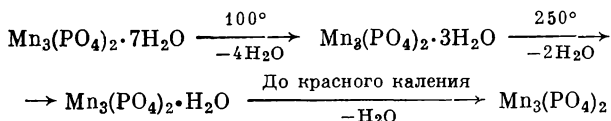
Кристаллогидрат, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляет собой быстро распадающиеся на воздухе бесцветные моноклинные игольчатые кристаллы с плотностью $1,82 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $28,5^\circ$; он растворим в воде и спирте и выпадает из раствора, содержащего $64 \text{ г Mn}(\text{NO}_3)_2$ в 100 г воды при температуре от -36 до $24,7^\circ$.

Ортофосфат марганца, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой растворов солей марганца(II) избытком гидроортофосфата натрия.

Соединение $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ имеет вид белого аморфного порошка; он плохо растворим в воде, хорошо растворим в раство-

рах хлорида, сульфата, нитрата, сукцината аммония и в разбавленных кислотах, разлагается щелочами.

При нагревании $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ступенчато дегидратируется:



Тригидрат, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, встречается в природе в виде минерала реддингита и представляет собой розовые и светложелтые орторомбические мелкие кристаллы с плотностью 3,102 г/см³. Его можно получить кипячением MnCO_3 с H_3PO_4 или разложением MnHPO_4 теплой водой.

Гидроортофосфат марганца, MnHPO_4 , получают дегидратацией его кристаллогидратов $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnHPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при 200° или действием горячего спирта на дигидроортофосфат марганца $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Кристаллогидрат $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выпадает из раствора, полученного обработкой сульфата марганца(II) гидрофосфатом натрия.

Соединение MnHPO_4 растворяется в растворах хлорида, сульфата, нитрата аммония, переходит в ортофосфат марганца при длительном воздействии воды и превращается в $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при нагревании.



Дигидроортофосфат марганца, $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется из раствора ортофосфата или гидроортофосфата марганца(II) в ортофосфорной кислоте.

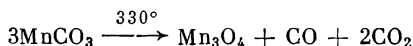
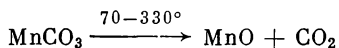
Соединение $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные призматические кристаллы, которые разлагаются во влажном воздухе и теряют одну молекулу воды при нагревании до 100°.

Известны соли $\text{K}_3\text{H}[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат марганца, MnCO_3 , встречается в природе в виде минерала родохрозита (марганцевый шпат). В лаборатории MnCO_3 можно получить путем нагревания в вакууме раствора карбоната или бикарбоната натрия с дихлоридом марганца при 160°, а также по реакциям взаимодействия дихлорида марганца с CaCO_3 при 140—170° или сульфата марганца(II) с мочевиной при 180°.

Безводная соль MnCO_3 представляет собой розовые ромбоэдрические кристаллы (изоморфны с CaCO_3 , FeCO_3 и ZnCO_3) с плотностью 3,125 г/см³ и твердостью 3,5—4,5 по шкале Мооса; они плохо растворимы в воде. При нагревании на воздухе MnCO_3

разлагается, а при нагревании с сульфидами щелочных металлов или с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ превращается в MnS :



Когда растворы солей марганца обрабатывают при обычной температуре карбонатами или бикарбонатами щелочных металлов при $\text{pH} = 7,6$, выпадает белый осадок $\text{MnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который темнеет на воздухе и при $70-100^\circ$ превращается в $\text{MnCO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Известны смешанные карбонаты типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Mn}(\text{CO}_3)_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Mn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Mn}_3(\text{CO}_3)_4$, где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} , Mg^{2+} . Их получают обработкой смеси хлоридов двухвалентных металлов карбонатами щелочных металлов при $100-120^\circ$. Известен также двойной карбонат $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MnCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета.

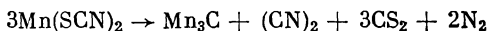
Ортосиликат марганца, Mn_2SiO_4 , встречающийся в природе в виде минерала тефрои́та, представляет собой серовато-розовые орторомбические кристаллы с плотностью $4,043 \text{ г/см}^3$, твердостью $5,5-6$ по шкале Мооса и т. пл. 1313° . Его можно получить простым смешением растворов дихлорида или сульфата марганца(II) и ортосиликата натрия.

Метасиликат марганца, MnSiO_3 , встречающийся в природе в виде минерала родонита, представляет собой розовые триклинные игольчатые кристаллы с плотностью $3,715 \text{ г/см}^3$ (или $3,48 \text{ г/см}^3$ для стеклообразной модификации) и т. пл. 1273° .

Дитиоцианат марганца, $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяется при упаривании (ниже 15°) раствора MnCO_3 в HSCN или при обработке тиоцианата бария сульфатом марганца(II).

Соединение $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует зеленые кристаллы, которые при дегидратации превращаются в зеленовато-желтые орторомбические пластинчатые кристаллы $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, затем в желтые гексагональные пластинчатые кристаллы $\text{Mn}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а при 160° — в желтую безводную соль $\text{Mn}(\text{SCN})_2$.

При сильном нагревании $\text{Mn}(\text{SCN})_2$ разлагается:



При действии избытка ионов SCN^- на тиоцианат марганца(II) образуются ацидосоли, содержащие анион $[\text{Mn}(\text{SCN})_6]^{4-}$, например $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\text{Mn}(\text{SCN})_6]$, $\text{Cs}_2\text{Ag}_2[\text{Mn}(\text{SCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2[\text{Mn}(\text{SCN})_6] \cdot 3$ или $4\text{H}_2\text{O}$.

Ацетат марганца, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образуется при насыщении водного раствора уксусной кислоты карбонатом марганца. Соединение образует розовые моноклинные кристаллы с плотностью $1,59 \text{ г/см}^3$, легко растворимые в воде (с гидролизом) и плохо растворимые в спирте.

При обработке $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ледяной уксусной кислотой образуется безводная соль $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ — очень легко окисляющиеся белые кристаллы с плотностью $1,75 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в спирте.

Ацетат марганца(II) является катализатором реакций превращения ацетальдегида в уксусную кислоту в присутствии кислоты и окисления хинолина перекисью водорода.

Ацидосоединения марганца(II), содержащие координированные CN^- -группы

При обработке растворов солей марганца(II) цианидом калия выпадает *цианид марганца*, $\text{Mn}(\text{CN})_2$, который не удается выделить в чистом виде.

При растворении $\text{Mn}(\text{CN})_2$ в избытке цианида щелочного металла образуются окрашенные координационные соединения определенного состава, содержащие анионы $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_3]^-$. Ацидокомплексы, которые являются производными кислоты $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, получают в присутствии большого избытка цианида, а производные гипотетической кислоты $\text{H}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$ — в присутствии небольшого избытка цианида или гидролизом комплексов типа $\text{Me}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.

Гексацианомарганцовая (марганцовоцианистоводородная) кислота, $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, образуется при действии H_2S на суспензию $\text{Pb}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ в воде. При быстром упаривании в вакууме водного раствора $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ выпадают бесцветные кристаллы, неустойчивые и плохо растворимые в эфире. Разбавленная кислота $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ на воздухе при обычной температуре легко разлагается.

Соли гексацианомарганцовой(II) кислоты. При охлаждении раствора, полученного обработкой MnO , MnCO_3 или $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ большим избытком KCN на водяной бане при $70-80^\circ$, в атмосфере азота выделяются фиолетово-синие кристаллы $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которые, будучи неустойчивыми, окисляются на воздухе до $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ и затем до Mn_2O_3 . При старении водный раствор ацидосоли $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ мутнеет и из него выделяется зеленый осадок $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$.

Реакцией двойного обмена из $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были получены трудно растворимые, окрашенные в различные цвета ацидосоединения: $\text{Zn}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — фиолетовое, $\text{Cd}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — фиолетовое, $\text{Co}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — красновато-коричневое, $\text{Cu}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — желтое, $\text{Pb}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — желтое, $\text{Ca}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — синее, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ — синее, $\text{Al}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]_3$ — синее.

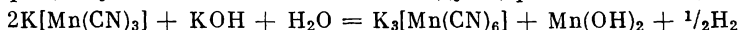
Известны также соли типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$ или Cu^{2+} .

Соединения типа $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ отличаются от соединений типа $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ меньшей устойчивостью и большей склонностью к гидролизу.

Соли гипотетической трицианомарганцевой(II) кислоты, $\text{H}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$ или $\text{H}_2[\text{Mn}_2(\text{CN})_6]$. При гидролизе ацидосоли $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в растворе с малой концентрацией CN^- или при обработке раствора дихлорида марганца небольшим избытком KCN образуются соли $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$ или димер $\text{K}_2[\text{Mn}_2(\text{CN})_6]$:

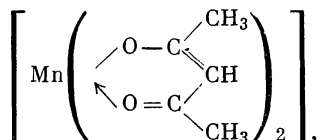


Зеленая ацидосоли, $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$, плохо растворима в воде и спирте, неустойчива во влажном воздухе, разлагается щелочами



Известны зеленые ацидосоли $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$, $\text{NH}_4[\text{Mn}(\text{CN})_3]$.

Ацетилацетонат марганца,



получают в виде желтого осадка (растворимого в бензоле) при обработке MnO или MnCO_3 ацетилацетоном в атмосфере азота.

Известны также аналогичные соединения с бензоилацетоном, салициловым альдегидом и т. д.

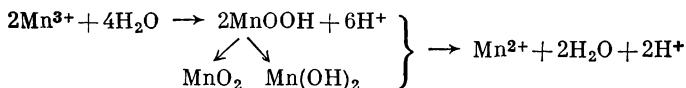
Кроме приведенных выше известны и другие соединения марганца(II): хлорат $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2$ или $\text{Mn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ или $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, перренат $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, перхлораты $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Mn}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_2$, бромат $\text{Mn}(\text{BrO}_3)_2$, иодат $\text{Mn}(\text{IO}_3)_2$, сульфит $\text{MnSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, $\text{MnSO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3$, тиосульфат $\text{MnS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, дитионат $\text{MnS}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, кислый тетрагидрат $\text{MnS}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, аддукт персульфата с гексаметилентетраминном $\text{MnS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, селенид MnSe , оксиселенид $\text{MnSe} \cdot \text{MnO}$, теллурид MnTe , селенит $\text{MnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пироселенит $\text{MnSe}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, селенат $\text{MnSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, двойные селенаты $\text{MnSeO}_4 \cdot \text{Me}_2^{\text{I}}\text{SeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), теллурид $\text{MnTeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, фосфит $\text{MnHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, пирофосфаты $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, метафосфаты $\text{Mn}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$, $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Mn}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, двойные ортофосфаты $\text{NH}_4\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KMnPO_4 , NaMnPO_4 , $\text{Na}_4\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, LiMnPO_4 , двойные пирофосфаты $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Mn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, двойные метафосфаты $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{PO}_3)_8$, тиофосфат $\text{Mn}_3(\text{PS}_4)_2$, арсениты $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$ или $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3\text{H}_6(\text{AsO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, арсенаты $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnHAsO_4 , $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{AsO}_4)_2]$, пироарсенат $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{O}_7$, двойные арсенаты $\text{NH}_4\text{MnAsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnAsO_4 , пиротиаарсенаты $\text{Mn}_2\text{As}_2\text{S}_7$, метаантимонит $\text{Mn}(\text{SbO}_2)_2$, метаантимонат $\text{Mn}(\text{SbO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тиаантимонит $\text{Mn}_3(\text{SbS}_3)_2$, тиаантимонат $\text{Mn}_3(\text{SbS}_4)_2$, силикаты $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, $(\text{Mn}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Mn}_2\text{CaBe}_3(\text{SiO}_4)_3$, $\text{Mn}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{Mn}_3\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$, $\text{MnAl}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_4$, $\text{Mn}_2\text{Na}_2(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2\text{O}_4$, метатитанат MnTiO_3 , ортотитанат Mn_2TiO_4 , формиат $\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалат $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, оксалаток комплексы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $(\text{NH}_4)_4[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{10}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{14}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, бораты $\text{Mn}(\text{BO}_2)_2$,

$\text{MnB}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{MnH}_4(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, анионные комплексы, полученные обработкой соединений марганца(II) различными третичными аминами (триэтаноламином, диэтанолмоноацетином, этанолдиацетином, нитрилтриуксусной кислотой), и содержащие анионы $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_3(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_2 - \text{COO})(\text{OH})_2]^-$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2 - \text{COO})_2(\text{OH})_2]^{2-}$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{COO})_3(\text{OH})_2]^{3-}$.

Соединения трехвалентного марганца

Известны многочисленные соединения, в которых электроположительный трехвалентный марганец находится в виде катиона Mn^{3+} или анионов $[\text{Mn}_2\text{O}_4]^{2-}$, $[\text{MnO}_3]^{3-}$, $[\text{MnO}_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{OH})_7]^{4-}$, $[\text{MnF}_4]^-$, $[\text{MnF}_5]^{2-}$, $[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{MnF}_6]^{3-}$, $[\text{MnCl}_5]^{2-}$, $[\text{MnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, $[\text{MnCl}_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_3]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{Mn}(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_3(\text{OH})_4]^-$.

Катион Mn^{3+} неустойчив, обладает окислительными свойствами и склонностью к образованию координационных соединений. Соединения, содержащие катион Mn^{3+} , легко гидролизуются и диспропорционируют. При окислении бензидина $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ и 4,4'-диамино-3,3'-диметилдифенил-о-толуидина соединениями марганца(III) образуются продукты синего цвета. Под действием воды соединения марганца(III) гидролизуются до MnOOH , который диспропорционирует:



Соединения марганца(III) получают окислением соединений марганца(II) хлором, перманганатом калия, анодным окислением, а также контролируемым восстановлением соединений марганца высших степеней окисления (например, MnO_2 , KMnO_4) в сильно кислой среде.

К важнейшим соединениям марганца(III) следует отнести безводную окись Mn_2O_3 или гидратированную окись MnOOH , манганиты $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, галогениды MnF_3 , MnCl_3 , сульфат, квасцы, дифосфатоманганит, ацетат, гексациано-, оксалато-, малонатоманганиты, ацетилацетонат. Соединения марганца(III) похожи на соединения железа(III) склонностью к гидролизу, окислительными свойствами и тенденцией к образованию координационных соединений.

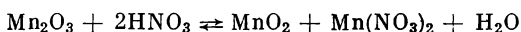
В табл. 49 приведены формулы и указаны цвета некоторых соединений марганца(III).

Окись марганца(III), Mn_2O_3 , встречается в природе в виде минерала браунита и может быть получена в виде двух модификаций: $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Модификация α - Mn_2O_3 образуется при окислении MnO , восстановлении MnO_2 или Mn_3O_4 , прокаливании MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnC_2O_4 , $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на воздухе (600 — 800°) или MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 в кислороде, нагревании γ - Mn_2O_3 -модификации.

Модификация γ - Mn_2O_3 образуется при нагревании (около 500°) γ - MnO_2 в вакууме в течение 78 час, нагревании (250°) в вакууме в течение 72 час осадка MnOOH , полученного в результате добавления аммиака к сульфату марганца(II) в присутствии H_2O_2 .

Соединение Mn_2O_3 представляет собой парамагнитное коричнево-черное вещество с плотностью $4,57$ — $4,60$ г/см³. Оно превращается в Mn_3O_4 нагреванием (950 — 1100°) на воздухе (нагреванием в высоком вакууме при 300 — 600° или в атмосфере водорода при 230°); обладает основными или слабо кислотными свойствами, растворяется в плавиковой кислоте, диспропорционирует в разбавленных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3), неустойчиво в сильно щелочной среде.



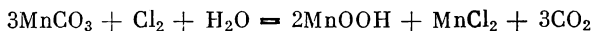
Под действием двуокиси серы Mn_2O_3 превращается в MnS , MnSO_4 и MnS_2O_6 , а под действием H_2S — в MnS .

При нагревании Mn_2O_3 может быть восстановлена водородом, окисью углерода, алюминием или углеродом до металлического марганца.

Взаимодействием Mn_2O_3 с многочисленными окислами металлов при высокой температуре получают манганиты типа шпинели $\text{Me}_{II}[\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4]$ или перовскиты $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Mn}^{3+}\text{O}_3]$. Примеры манганитов обоих типов: $\text{Zn}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, $\text{Co}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, $\text{Cd}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, $\text{Ni}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, $\text{Mn}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, $\text{La}[\text{MnO}_3]$, $\text{Pr}[\text{MnO}_3]$, $\text{Nd}[\text{MnO}_3]$, $\text{Dy}[\text{MnO}_3]$.

Некоторые манганиты обладают полупроводниковыми свойствами.

Гидрат окиси марганца(III), $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или MnOOH , встречается в природе в виде минерала манганита и может быть получен действием газообразного хлора или KMnO_4 на суспензию MnCO_3 в воде:



Соединение MnOOH представляет собой парамагнитные серые моноклинные кристаллы с плотностью $4,335$ г/см³, твердостью 4 по шкале Мооса, дегидратирующиеся до Mn_2O_3 при нагревании (365 — 400°). Под действием разбавленных кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr) MnOOH диспропорционирует:



Под действием щавелевой, малоновой, винной, салициловой и других кислот MnOOH дает устойчивые соединения марганца(III).

В водном растворе двуокиси серы MnOOH образует дитионат и сульфат марганца(II).

Известны манганиты типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_2$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) и гидроксоманганиты, например $\text{Na}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{OH})_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_7]$, $\text{Sr}_2[\text{Mn}(\text{OH})_7]$.

Трифторид марганца, MnF_3 , получают действием фтора на металлический марганец или дигалогениды MnF_2 , MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 .

Трифторид марганца выделяется в виде красных моноклинных кристаллов с плотностью $3,54 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1077° ; он растворяется в воде без разложения, если в результате растворения образуются концентрированные растворы на холоду, и гидролитически разлагается в разбавленных растворах с образованием HF , MnF_2 и MnOOH . При нагревании MnF_3 образуется MnF_2 и выделяется фтор.

Трифторид марганца взаимодействует при нагревании с водородом, серой, фосфором, мышьяком, кремнием, углеродом, бором, трихлоридом фосфора и четыреххлористым углеродом с образованием MnF_2 и различных фторсодержащих соединений соответствующих элементов.

Из растворов, полученных действием плавиковой кислоты на Mn_2O_3 или восстановлением KMnO_4 в присутствии избытка NH_4F солями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при $\text{pH} = 3-4$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} \sim 2$, NaNO_2 при $\text{pH} \sim 6$, выделяются рубиново-красные призматические кристаллы $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известны фторсоединения типов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MnF}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MnF}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnF}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{MnF}_6]$.

Трихлорид марганца, MnCl_3 , получают в виде коричневого кристаллического осадка при добавлении CCl_4 к зеленому раствору, полученному насыщением суспензии MnO_2 в эфире газообразным HCl при -70° или действием конц. HCl на $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ при -100° .

Соединение MnCl_3 растворяется в органических растворителях, разлагается при -40° на MnCl_2 и Cl_2 , очень неустойчиво в присутствии следов воды.

В отличие от MnCl_3 кислотосолы типов $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnCl}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) и $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{MnCl}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+$) значительно более устойчивы. В качестве примеров хлоросолей можно привести $\text{K}_2[\text{MnCl}_5]$ — коричневые кристаллы, $(\text{NH}_4)_2[\text{MnCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ — коричнево-красные кристаллы и $\text{Cs}_3[\text{MnCl}_6]$ — коричневые кристаллы.

Известны аддукты гидрохлоридов пиридина и хинолина и хлорида марганца(III) $2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{MnCl}_3$, $2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}) \cdot \text{MnCl}_3$.

Аддукт трибромиды марганца с этиловым эфиром $\text{MnBr}_3 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ представляет собой аморфное твердое вещество оранжево-желтого цвета, растворимое в воде.

Трибромид и трийодид марганца не выделены.

Сульфат марганца, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, получают нагреванием MnO_2 с конц. H_2SO_4 при 138° :

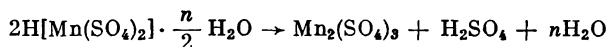


Соединение $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ представляет собой гигроскопичные темно-зеленые тетраэдрические кристаллы с плотностью $3,24 \text{ г/см}^3$; сульфат марганца очень устойчив в отсутствие влаги, мало растворим в конц. H_2SO_4 , обладает окислительными свойствами, разлагается при 300° по уравнению



При разбавлении зеленого раствора $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ в конц. H_2SO_4 в растворе образуется гидросульфат марганца(III) коричнево-красного цвета, а затем выпадает гидроокись MnOOH .

Гидросульфат марганца, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 6, 8$) или $\text{H}[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2] \cdot \frac{n}{2} \text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде коричнево-красных кристаллов; при температуре выше 150° превращается в нейтральную соль $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$:



Марганец входит в состав квасцов $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{TlMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; они окрашены в красный цвет и легко дегидратируются, превращаясь в безводные комплексные соли типа $\text{Me}[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2]$.

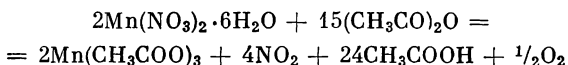
Известны также двойные сульфаты: синий $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, зеленый $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и зеленовато-желтый $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Ортофосфат марганца, $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При растворении $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в 92%-ном растворе H_3PO_4 образуется кислота $\text{H}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{O}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, которая выделяется в виде фиолетовых кристаллов, неустойчивых во влажном воздухе. Известны ди(гидрофосфато)манганиты щелочных металлов и аммония типа $\text{Me}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) — фиолетово-красные кристаллы и гуанидиновая соль $\text{HN} = \text{C}(\text{NH}_2)_2\text{H}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2]$ желтого цвета. Нейтральный ортофосфат марганца(III) $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получают разбавлением растворов $\text{H}[\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, растворением MnO_2 в сиропообразной H_3PO_4 , окислением раствора MnSO_4 перманганатом калия в присутствии кислот H_3PO_4 и CH_3COOH при 100° или нагреванием

(200—240°) KMnO_4 со смесью концентрированных H_3PO_4 и H_2SO_4 (в соотношении 1 : 1 или 5 : 1 по объему).

Соединение $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой серовато-зеленый порошок, плохо растворимый в воде и растворимый в H_3PO_4 при температурах выше 110°, а также в HCl с выделением хлора.

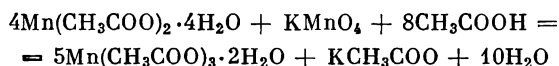
Ацетат марганца, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, образуется при нагревании уксусного ангидрида с нитратом марганца(II):



Соединение $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ представляет собой очень гигроскопичные коричневые кристаллы (хранятся в герметически закрытых склянках); оно окисляет α -гликоли спирты, α -кетоны, γ -ацетиленовые гликоли и применяется для получения различных соединений марганца(III).

Известны кристаллогидраты $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2$ или 4).

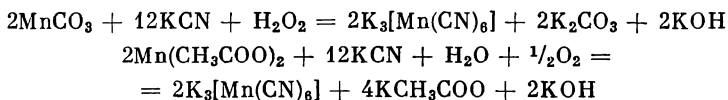
Дигидрат $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают действием KMnO_4 или хлора на раствор $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в уксусной кислоте:



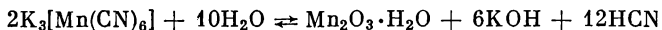
Соединение $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует коричневые кристаллы, устойчивые в сухом воздухе, гидролизующиеся при соприкосновении с водой. Это соединение окрашивает в коричневый цвет конц. HNO_3 , в фиолетовый — конц. H_2SO_4 и превращается в MnS при взаимодействии с сульфидом аммония. При растворении $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ледяной уксусной кислоте получают коричневый раствор, содержащий соединение $[\text{Mn}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_6$.

Гексацианоманганиты, $\text{Me}_3^I[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$), представляют собой кристаллические соединения темно-красного цвета, устойчивые в сухом воздухе, гидролизующиеся в разбавленных растворах с образованием $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, изоморфные ферроцианатам(III), по сравнению с которыми они менее устойчивы.

Гексацианоманганит калия, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, получают действием H_2O_2 на MnCO_3 , растворенный в KCN , обработкой цианистым калием $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в водном растворе в присутствии воздуха при легком нагревании в течение нескольких дней, действием дициана $(\text{CN})_2$ и KCN на металлический марганец в присутствии воздуха:



Орторомбические коричнево-красные кристаллы $K_3[Mn(CN)_6]$ устойчивы на воздухе и в концентрированных растворах цианидов, гидролизуются при комнатной температуре в сильно разбавленных растворах цианидов:



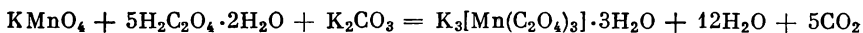
При восстановлении $K_3[Mn(CN)_6]$ металлическим калием в жидком аммиаке образуется желтый плохо растворимый продукт, содержащий $K_5[Mn(CN)_6]$, $K_6[Mn(CN)_6] \cdot 2NH_3$. При катодном восстановлении $K_3[Mn(CN)_6]$ сначала получают $K_4[Mn(CN)_6]$, затем $K[Mn(CN)_3]$ с KCN и, наконец, $Mn(OH)_2$.

Известны также кристаллогидраты $Na_3[Mn(CN)_6] \cdot nH_2O$ (где $n = 5, 4, 3$ или 2).

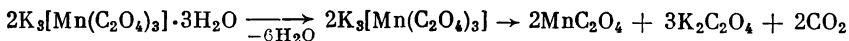
Триоксалатоманганиты, $Me_3^I[Mn(C_2O_4)_3]$, пурпурно-красного цвета и диоксалатодиакваманганиты, $Me^I[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, желтого цвета.

При восстановлении $MnOOH$ в концентрированном растворе $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, охлажденном льдом, получается фиолетово-красный раствор, который неустойчив на свету и, вероятно, содержит кислоту $H_3[Mn(C_2O_4)_3]$.

Триоксалатоманганит калия, $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, выделяется при добавлении спирта к холодному раствору, приготовленному в темноте путем восстановления $KMnO_4$ рассчитанным количеством щавелевой кислоты в присутствии K_2CO_3 :

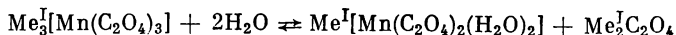


Соединение $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ представляет собой темные фиолетово-красные моноклинные кристаллы с плотностью $2,149 \text{ г/см}^3$, устойчивые в темноте, растворимые в воде, плохо растворимые в различных органических растворителях. При нагревании это вещество разлагается:



Были получены триоксалатоманганиты натрия, аммония, таллия и триоксалатоманганиты с комплексными катионами, например $[Co(NH_3)_6][Mn(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$.

При разбавлении концентрированных растворов триоксалатоманганитов пурпурно-красного цвета получают диоксалатодиакваманганиты желтого цвета:

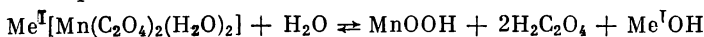


Путем взаимодействия $MnOOH$ с щавелевой кислотой $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ на холоду в темноте была получена кислота $H[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ оливково-зеленого цвета.

транс-Изомер соли $K[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ зеленого цвета выделяется при добавлении спирта к красному раствору, получен-

ному действием стехиометрически необходимого количества $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на KMnO_4 . Известен также *цис*-изомер соли $\text{K}[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ желтого цвета.

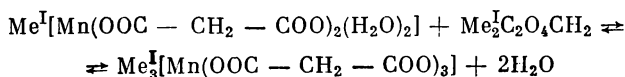
При растворении диоксалатодиакваманганитов в большом количестве воды анион $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ гидролитически разлагается с образованием MnOOH :



Трималонатоманганиты, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_3]$, — вещества красного цвета, а дималонатодиакваманганиты, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, — зеленого.

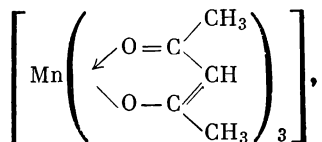
Дималонатодиакваманганиты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ выделяются в виде зеленых кристаллов из растворов MnOOH в малонате щелочного металла или при восстановлении KMnO_4 стехиометрически необходимым количеством малоната щелочного металла.

При обработке дималонатодиакваманганитов щелочных металлов избытком малонатов щелочных металлов образуются красные трималонатоманганиты:

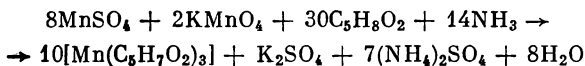


Известна кислота $\text{H}_3\text{O}[\text{Mn}(\text{OOC} - \text{CH}_2 - \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в виде зеленого, устойчивого на воздухе и разлагающегося в воде тонко дисперсного порошка.

Ацетилацетонат марганца(III),



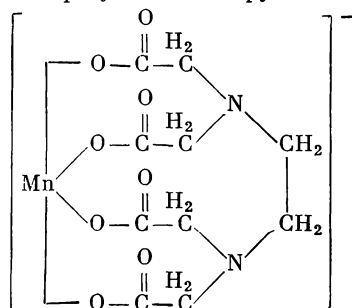
получают растворением водной суспензии MnOOH или $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ в ацетилацетоне, а также обработкой сульфата марганца(II) с KMnSO_4 при $\text{pH} = 5-6$, ацетилацетоном и затем аммиаком:



Соединение $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ (перекристаллизованное из эфира) представляет собой блестящие черные кристаллы с т. пл. 172° ; они плохо растворимы в воде и хорошо растворяются в эфире, бензоле, хлороформе, этилацетате.

Кроме описанных выше известны и другие соединения марганца(III), например: иодат $\text{Mn}(\text{IO}_3)_3$, селенит $\text{Mn}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, пирофосфаты $\text{Mn}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 8, 14$), HMnP_2O_7 , $\text{NaMnP}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

$\text{KMnP}_2\text{O}_7 \cdot 3 - 5\text{H}_2\text{O}$, RbMnP_2O_7 , $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$, $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AgMnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{MnP}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3$, метафосфат MnP_3O_9 , арсенат $\text{MnAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, триарсенатомарганцевая кислота $\text{H}_6\text{Mn}(\text{AsO}_4)_3$, формиат $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дисалицилатодиаквомаганиты $\text{Me}[\text{Mn}(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, анионные комплексы, полученные путем обработки соединений марганца(III) в щелочной среде различными третичными аминами (такими, как триэтаноламин, диацетатэтаноламин и др.) и содержащие анионы $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})_3(\text{OH})_4]^-$ — зеленый и $[\text{MnN}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{OH})_4]^{3-}$ — желтый, или третичными диаминами типа комплексона III (двунариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), с которым образуется анион рубиново-красного цвета:



Соединения четырехвалентного марганца

Известно относительно немного соединений, в которых четырехвалентный марганец встречается в виде катиона Mn^{4+} или в виде анионов MnO_3^{2-} , $\text{Mn}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Mn}_3\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mn}_5\text{O}_{11}^{2-}$, $\text{Mn}_7\text{O}_{15}^{2-}$, $[\text{MnF}_5]^-$, $[\text{MnF}_6]^{2-}$, $[\text{MnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_2]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2]^{2-}$.

Среди соединений марганца(IV) наиболее устойчивы двуокись MnO_2 и дисульфид MnS_2 , которые встречаются в природе в виде минералов.

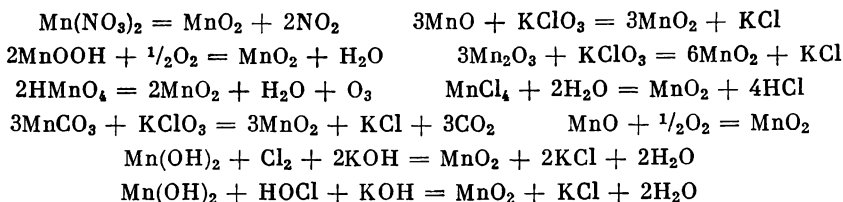
Катион Mn^{4+} неустойчив в воде. При гидролизе солей, содержащих этот катион, образуется гидратированная двуокись марганца. Благодаря амфотерному характеру двуокиси марганца легко могут быть получены соединения марганца(IV) действием кислот (HCl , H_2SO_4) или щелочей (гидроокисей щелочноземельных металлов, различных окислов металлов) на двуокись марганца.

Известны тетрагалогениды MnF_4 и MnCl_4 , характеризующиеся малой устойчивостью. В отличие от этих тетрагалогенидов кислосоли типов $\text{Me}[\text{MnX}_5]$, $\text{Me}_2[\text{MnX}_6]$ (где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , CN^-) значительно более устойчивы. В табл. 49 приведены формулы и указана окраска некоторых соединений марганца(IV).

Двуокись марганца, MnO_2 , встречается в природе в форме четырех кристаллических разновидностей, а именно: пиролюзита, рамзделита, псиломелана и криптомелана. Искусственным путем

были получены пять разновидностей двуокиси марганца, а именно: α - MnO_2 (соответствующая криптомелану), β - MnO_2 (напоминающая пиролюзит), γ - MnO_2 (соответствующая рамзделиту), δ - MnO_2 и ε - MnO_2 , не имеющие природных аналогов.

Двуокись марганца получают прокаливанием ($195\text{—}300^\circ$) на воздухе $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, окислением солей марганца(II) в щелочной среде с помощью Cl_2 , Br_2 , HOCl , Me^+OCl , анодным окислением разбавленных растворов нитрата или ацетата марганца(II), гидролизом солей марганца(IV), разложением HMnO_4 , действием конц. HNO_3 на раствор HMnO_4 , восстановлением KMnO_4 в щелочной среде различными восстановителями:



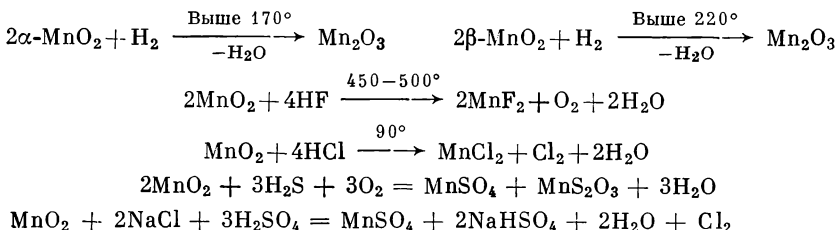
При получении двуокиси марганца в растворе образуются гидраты с различным содержанием воды.

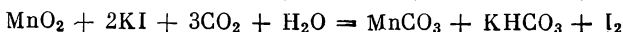
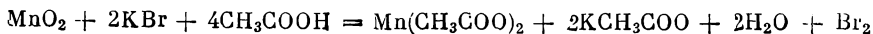
Двуокись марганца представляет собой твердое парамагнитное черное вещество (в виде порошка или гранул) амфотерного характера, обладающее как окислительными, так и восстановительными свойствами. Она проявляет свойства как основного окисла (образуя соли — производные гипотетического основания $\text{Mn}(\text{OH})_4$, которые очень неустойчивы, легко восстанавливаются и гидролизуются в растворе), так и кислотного окисла (образуя соли — производные гипотетических кислот $\text{H}_2\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$, которые очень легко гидролизуются в растворе).

При действии кислот или щелочей на двуокись марганца получают неустойчивые соли марганца(IV):

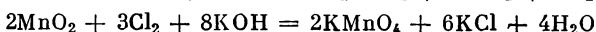


Двуокись марганца окисляет H_2 , H_2S , C , CO , SO_2 , HF , HCl , хлориды в присутствии сильных кислот, бромиды и иодиды в присутствии слабых кислот, NH_3 , NH_4NO_3 ; может быть восстановлена нагреванием с конц. H_2SO_4 или MnCl_2 :





Двуокись марганца обладает восстановительными свойствами по отношению к окислительно-щелочному расплаву $\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, а также по отношению к хлору или кислороду в присутствии щелочи:



В вакууме (10 мм рт. ст.) MnO_2 превращается в Mn_2O_3 (600°), Mn_3O_4 (1000°) и MnO (1300°).

При прокаливании на воздухе MnO_2 образует Mn_2O_3 ($580\text{--}620^\circ$) и Mn_3O_4 ($950\text{--}1100^\circ$).

В порошкообразном состоянии MnO_2 служит катализатором в реакциях разложения KClO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , NaOCl , окисления аммиака до HNO_3 , превращения уксусной кислоты в ацетон.

Двуокись марганца, введенная в состав стекла, уничтожает зеленую окраску, обуславливаемую силикатом железа(II), и придает стеклу розовый цвет (или черный цвет, будучи добавлена в большем количестве). В керамической промышленности двуокись марганца используется для окрашивания эмалей и глазурей в коричневый, пурпурный и черный цвета.

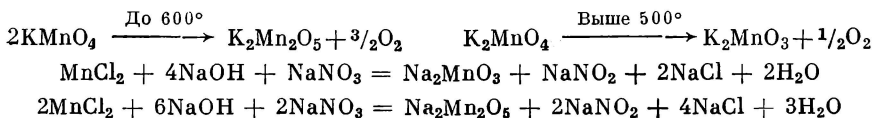
Тонко дисперсный порошок двуокиси марганца или коллоидная двуокись марганца обладает адсорбирующими свойствами: поглощает хлор, двуокись серы, а также соли бария, радия, алюминия, серебра и калия.

Коллоидную модификацию двуокиси марганца можно получить продолжительным кипячением Mn_3O_4 с HNO_3 , действием HOCl на $\text{Mn}(\text{OH})_2$, тиосульфата натрия на KMnO_4 , восстановлением 1,6%-ного раствора KMnO_4 3%-ной перекисью водорода, восстановлением KMnO_4 ортомышьяковистой кислотой H_3AsO_3 в щелочном или сернокислом растворе, восстановлением KMnO_4 сульфитом натрия в присутствии желатины.

Двуокись марганца используется в качестве деполяризатора в элементах Лекланше.

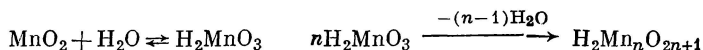
Манганиты, $\text{Mn}_2^{\text{I}}\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$. Как уже говорилось, гидратированная двуокись марганца проявляет слабо основные свойства и взаимодействует с сильными основаниями, образуя манганиты, т. е. соли гипотетических кислот общей формулы $\text{H}_2\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$ (где $n = 1, 2, 3, 5, 7$).

Манганиты получают также термическим разложением перманганатов и манганатов, окислением солей марганца(II) в окислительно-щелочных расплавах и сильным нагреванием MnO_2 с различными окислами металлов, взятыми в строго определенных количествах:



Известны манганиты типов $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MnO}_3$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mn}_3\text{O}_7$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mn}_5\text{O}_{11}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mn}_7\text{O}_{15}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Mn}_n\text{O}_{2n+1}$.

Гипотетические кислоты, соответствующие манганитам, большей или меньшей степени конденсации образуются при дегидратации моногидрата двуокиси марганца $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рассматриваемого как гипотетическая кислота H_2MnO_3 :



Выделены следующие манганиты: K_2MnO_3 , $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Mn}_5\text{O}_{11}$, Na_2MnO_3 , $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_3$, NH_4HMnO_3 , CaMnO_3 , CaMn_2O_5 , CaMn_3O_7 , $\text{CaMn}_5\text{O}_{11}$, $\text{CaMn}_7\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Манганиты мало изучены, не имеют строго определенного состава, особенно при получении в растворах, очень легко гидролизуются и обладают плохой растворимостью.

При действии H_2O_2 на K_2MnO_4 в щелочном растворе получают пероксоманганит $\text{K}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, из которого были получены $\text{K}_3\text{H}[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{O}_2)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Тетрафторид марганца, MnF_4 , в твердом состоянии не выделен; он образуется в водном растворе при растворении MnO_2 в концентрированной плавиковой кислоте или при действии последней на эфирный раствор MnCl_4 .

Водный раствор MnF_4 обладает окислительными свойствами, обесцвечивает индиго и образует с анилином окрашенные соединения.

Пента- и гексафторосоли $\text{Me}^{\text{I}}[\text{MnF}_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{MnF}_6]$. При действии BrF_3 на KMnO_4 была получена соль $\text{K}[\text{MnF}_5]$ розового цвета. При этом способе избыток BrF_3 удаляется упариванием в вакууме при 20° .

При обработке эквимольных смесей KMnO_4 и KCl фторидом брома, KMnO_4 — перекисью водорода в присутствии ионов F^- и K_2MnO_4 — 40%-ной плавиковой кислотой образуется $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$.

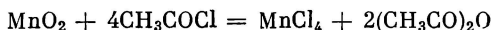
Соединение $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ представляет собой слабо двупреломляющие золотисто-желтые гексагональные пластинчатые кристаллы, которые становятся красными при нагревании, гидролизуются

(медленно в холодной, быстро в теплой воде) с образованием MnO_2 и разлагаются на Mn_3O_4 и KF при сильном нагревании.

При обработке MnO_2 раствором RbF в HF получают $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$ в виде желтых гексагональных пластинчатых кристаллов.

Известны также гексафторосоли $\text{Na}_2[\text{MnF}_6]$, $\text{Mg}[\text{MnF}_6]$, $\text{Sr}[\text{MnF}_6]$, $\text{Ba}[\text{MnF}_6]$ золотисто-желтого цвета, переходящего в красный при нагревании.

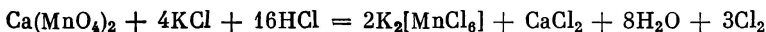
Тетрахлорид марганца, MnCl_4 , получается в виде красновато-коричневого кристаллического осадка при добавлении CS_2 к фиолетовому раствору, охлажденному до -80° . Последний получают растворением MnO_2 в ацетилхлориде при 0° в течение 15 час или обработкой суспензии MnO_2 в эфире газообразным HCl при -70° :



Безводный MnCl_4 в виде черного осадка, загрязненного небольшим количеством MnCl_2 , получают также добавлением смеси CHCl_3 с CCl_4 к зеленому раствору, образовавшемуся при барботировании газообразного HCl через суспензию MnO_2 в эфире при -70° .

Кристаллы MnCl_4 неустойчивы, очень легко плавятся; превращаясь в зеленые капли, разлагаются при -10° с выделением хлора и образованием розовато-белого остатка MnCl_2 .

Гексахлорманганит(IV) калия, $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$, получают при низкой температуре обработкой солянокислого раствора KCl солью $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$ или пропусканием газообразного HCl в уксуснокислый раствор KMnO_4 .



Соединение $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$ представляет собой неустойчивые темно-красные кристаллы, которые сохраняются в эксикаторе непродолжительное время и быстро разлагаются на MnCl_2 , KCl и хлор.

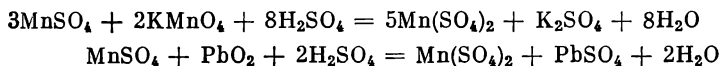
Были также получены $\text{Rb}_2[\text{MnCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{MnCl}_6]$.

Дисульфид марганца, MnS_2 , встречается в природе в виде минерала гауерита; это коричнево-красные или черно-коричневые гексаэдрические кристаллы с плотностью $3,71 \text{ г/см}^3$ и твердостью 4 по шкале Мооса.

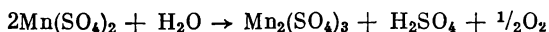
Дисульфид марганца получают нагреванием ($160-170^\circ$) в запаянной трубке смеси MnSO_4 с полисульфидом щелочного металла в водном растворе. Он представляет собой парамагнитный красный аморфный порошок, устойчивый в сухом воздухе, слабо разлагающийся во влажном воздухе, легко разлагающийся на MnS и серу при 170° и превращающийся в MnCl_2 , H_2S и серу под действием соляной кислоты.

Сульфат марганца, $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$, выпадает при охлаждении черного раствора, полученного обработкой при $50-60^\circ$ смеси MnSO_4 .

. $4\text{H}_2\text{O}$ и порошка KMnO_4 55%-ной H_2SO_4 , или при окислении ($50-60^\circ$) сернокислого раствора MnSO_4 двуокисью свинца PbO_2 :



При растворении на холоду черных кристаллов $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ в 40—70%-ной H_2SO_4 образуются коричневые растворы, которые при разбавлении гидролизуются с образованием $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ и выделением кислорода:



Известны двойные сульфаты $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Mn}(\text{HSO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $6\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{K}_2\text{SO}_4$.

Помимо приведенных известны и другие соединения марганца(IV), например: диселенид MnSe_2 , дителлурид MnTe_2 , селенит $\text{Mn}(\text{SeO}_3)_2$, пирселенит MnSe_2O_5 , координационные соединения $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$, $\text{Me}_4[\text{Mn}(\text{TeO}_4)_4]$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ и др.), $\text{H}_4[\text{Mn}(\text{HAsO}_4)_4]$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{AsO}_4)_2]$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2[\text{MnO}(\text{PO}_4)_2]$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{KCN}$ или $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_8]$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2]$.

Соединения пятивалентного марганца

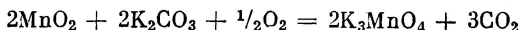
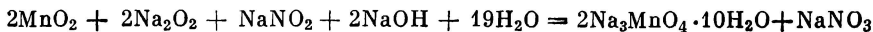
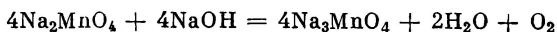
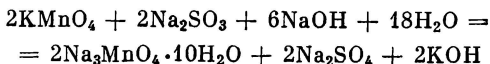
Известно очень немного соединений, в которых электроположительный марганец входит в состав анионов $[\text{MnF}_6]^-$, MnO_4^{3-} . На основании магнитных измерений было установлено, что в анионе MnO_4^{3-} марганец пятивалентен. Соединения пятивалентного марганца легко разлагаются водой.

Гексафтороманганаты, $\text{MeI}[\text{Mn}^{5+}\text{F}_6]$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, Na^+), получают действием плавиковой кислоты на манганаты или двуокись марганца в присутствии фторидов щелочных металлов, восстановлением KMnO_4 30%-ным раствором H_2O_2 в концентрированной плавиковой кислоте, содержащей KF , действием фтора или трифторида брома на дихлорид марганца.

Гексафторогипоманганат калия, $\text{K}[\text{MnF}_6]$, представляет собой желтые кристаллы, легко гидролизующиеся даже холодной водой.

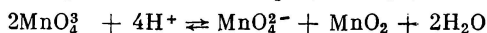
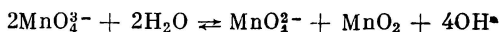
Безводные или гидратированные (гипоманганаты) Me_3MnO_4 могут быть получены восстановлением сильно щелочных растворов KMnO_4 с помощью $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или KI , разложением манганата натрия в избытке 10 н. раствора NaOH или нагреванием выше 175° , обработкой конц. NaOH охлажденного продукта, полученного добавлением MnO_2 и Na_2O_2 в расплавленный NaNO_2 (500°), нагреванием MnO_2 с избытком K_2CO_3 на воздухе при тем-

пературах выше 700°, сплавлением соединений марганца (II) с окислительно-щелочными смесями:



Известны гипоманганаты $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ темно-синего цвета, $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ темно-синего, Na_3MnO_4 сине-зеленого, $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot \text{NaOH}$ зеленого, K_3MnO_4 темно-синего, Li_3MnO_4 сине-зеленого, $\text{Ca}_3(\text{MnO}_4)_2$ сине-зеленого, $\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ сине-зеленого, $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зеленого цвета.

Гипоманганаты представляют собой синие, сине-зеленые или зеленые кристаллы, устойчивые в сухом воздухе (в отсутствие газообразного CO_2) и в сильно щелочных растворах. Они образуют смешанные соли с фосфатами, арсенатами, ванадатами и разлагаются в разбавленных растворах или под действием кислот по уравнениям



Известна также основная соль $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$.

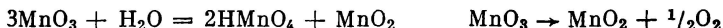
Соединения шестивалентного марганца

Известно относительно немного соединений шестивалентного марганца, например трехокись MnO_3 , марганцевая кислота и безводные ($\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$) или гидратированные ($\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) манганаты ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}$).

Трехокись марганца (марганцовистый ангидрид), MnO_3 , получают в виде пурпурно-красных (фиолетовых) паров при нагревании зеленого раствора, образующегося при растворении KMnO_4 в конц. H_2SO_4 .

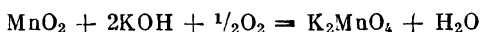
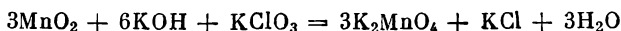
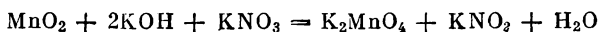
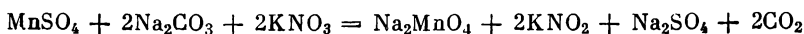
При конденсировании пурпурно-красных паров MnO_3 получают темно-красную массу с характерным запахом, вызывающим кашель; при 50° она разлагается на MnO_2 и кислород.

Марганцовистый ангидрид растворяется в воде с образованием HMnO_4 и MnO_2 , разлагается в абсолютном эфире с образованием MnO_2 и кислорода, растворяется в щелочах с образованием манганатов зеленого цвета, а при обработке HCl в избытке эфира превращается в зеленый MnCl_3 или синий MnCl_4 .

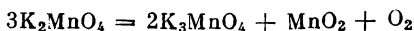
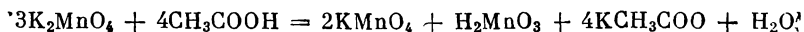


Марганцовистая кислота, H_2MnO_4 , существует только в водном растворе. Это слабая кислота, соли ее (манганаты) легко разлагаются гидролитически или при нагревании.

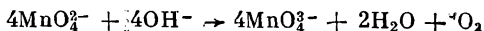
М а н г а н а т ы, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MnO}_4$, образуются при сплавлении солей марганца(II) или MnO_2 с окислительно-щелочной смесью ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$), окислении кислородом воздуха смеси MnO_2 с распл. KOH , нагревании перманганатов с концентрированными щелочами, электролизе 40—50%-ных растворов NaOH или KOH (анод из металлического марганца, температура 50—65°, плотность тока 2—5 a/дм^2).



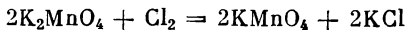
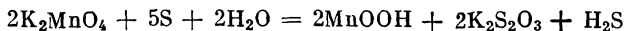
Манганаты щелочных металлов $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{MnO}_4$ устойчивы на холоду в щелочной среде, окрашены в зеленый (или черно-зеленый) цвет, разлагаются под действием разбавленных кислот или при нагревании выше 500°:



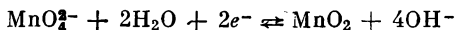
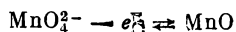
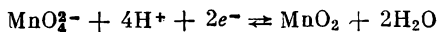
В сильно щелочных растворах (10 н. NaOH или KOH манганаты превращаются в гипоманганаты:



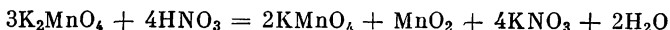
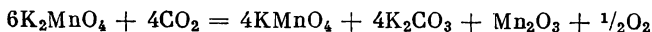
Манганаты являются окислителями по отношению к сере, сероводороду, двуокиси серы, солям железа(II) или различным органическим веществам и восстановителями по отношению к хлору:



Окислительно-восстановительные системы, в которых ион MnO_4^{2-} является окислителем или восстановителем, указаны ниже:



Под действием двуокиси углерода или азотной кислоты манганаты диспропорционируют следующим образом:



Манганат калия, K_2MnO_4 , представляет собой темно-зеленые кристаллы, растворимые в разбавленных щелочах и изоморфные с кристаллами $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2MnO_4 \cdot 10H_2O$. K_2MnO_4 диспропорционирует в воде.

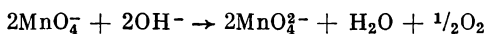
Манганат натрия, Na_2MnO_4 , представляет собой черные кристаллы с фиолетовым отблеском, он растворим в щелочах и диспропорционирует в воде. Известны кристаллогидраты $Na_2MnO_4 \cdot nH_2O$ (где $n = 10, 6, 4$).

Известны следующие манганаты: Li_2MnO_4 , $(NH_4)_2MnO_4$, Rb_2MnO_4 , Cs_2MnO_4 , $CaMnO_4$, $SrMnO_4$, $BaMnO_4$, $CdMnO_4 \cdot H_2O$, $PbMnO_4 \cdot 2H_2O$.

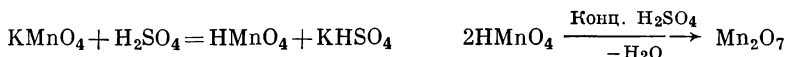
Соединения семивалентного марганца

Известно относительно небольшое число соединений семивалентного марганца, который имеет электронную структуру инертного газа аргона ($25 - 7 = 18$). В качестве примеров соединений марганца(VII) можно привести окись марганца(VII) Mn_2O_7 (марганцовый ангидрид), марганцовую кислоту $HMnO_4$ и ее соли $Me^I MnO_4$, $Me^{II}(MnO_4)_2$.

Катион Mn^{7+} не известен. Известен только анион MnO_4^- , который в водных растворах имеет фиолетовый цвет, является окислителем и более устойчив, чем анионы MnO_4^{2-} и MnO_4^{3-} . Фиолетовый анион MnO_4^- превращается при подщелачивании в зеленый анион MnO_4^{2-} , который в кислой среде опять переходит в анион MnO_4^- . За эту способность ион MnO_4^- называют «химическим хамелеоном».



Окись марганца(VII) (марганцовый ангидрид), Mn_2O_7 , получают действием конц. H_2SO_4 на $KMnO_4$ при -20° или обработкой раствора $KMnO_4$ фторсульфоновой кислотой при легком нагревании.

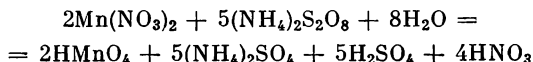
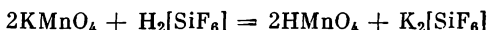


Окись Mn_2O_7 представляет собой темно-зеленые кристаллы, устойчивые при -5° и растворяющиеся без разложения в конц. CH_3COOH .

При плавлении кристаллов Mn_2O_7 образуется темно-красная в проходящем свете и зеленая в отраженном свете жидкость с плотностью $2,396 \text{ г/см}^3$, которая относительно устойчива в сухом воздухе ниже 0° , разлагается со взрывом при 10° на MnO_2 и O_3 и реагирует с многочисленными неорганическими восстановителями и различными органическими соединениями.

В присутствии H_2SO_4 окись марганца(VII) окисляет на холоду различные разновидности углерода.

Марганцовая кислота, HMnO_4 , известна только в водном растворе и образуется при растворении Mn_2O_7 в большом количестве холодной воды, при обработке $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ разб. H_2SO_4 , при действии $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ на KMnO_4 , при окислении соединений марганца(II) в сильно азотнокислой среде PbO_2 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии иона Ag^+ .



Разбавленные растворы HMnO_4 относительно устойчивы и могут быть доведены до 20%-ной концентрации упариванием в вакууме. Концентрированные растворы HMnO_4 не устойчивы и разлагаются с образованием MnO_2 и выделением озона:



Марганцовая кислота является сильной кислотой, она разлагается под действием концентрированных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH) или при каталитическом действии платинового порошка. Соли марганцовой кислоты, названные перманганатами, имеют общие формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ или $\text{Me}^{\text{I}}\text{MnO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $1/2\text{Mg}^{2+}$, $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$).

Перманганаты — устойчивые соединения, они изоморфны перхлоратам, при нагревании разлагаются легче последних и в водных растворах являются сильными окислителями.

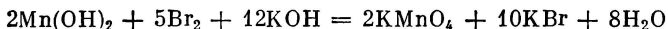
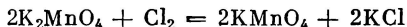
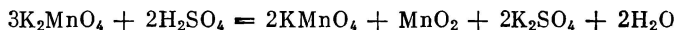
Кристаллогидраты $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ очень хорошо растворимы в воде в отличие от безводных перманганатов NH_4MnO_4 , KMnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 , AgMnO_4 , $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$.

Перманганаты используются в качестве окислителей в водных растворах, при дистилляции воды, в качестве дезинфицирующего средства, при отбеливании шерсти, хлопка или текстильных волокон, для очистки газов и т. п. При смешивании перманганатов с серой, фосфором или различными органическими веществами образуются взрывчатые смеси.

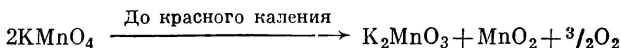
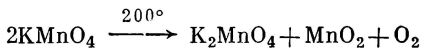
Наряду с нормальными перманганатами известны и основные перманганаты, например $\text{Hg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3\text{HgO}$.

Перманганат калия, KMnO_4 , получают длительным кипячением K_2MnO_4 в воде, действием разбавленных кислот (H_2SO_4 , H_2CO_3), хлора или озона (в присутствии катализатора AgNO_3) на K_2MnO_4 , электролитическим окислением растворов манганатов (60° , катод железный или никелевый, анод из сплава 77%

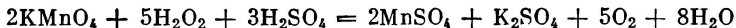
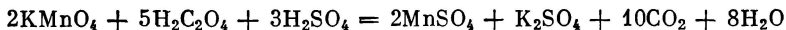
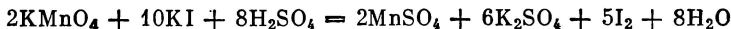
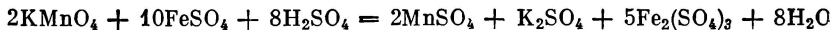
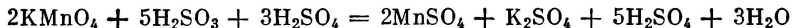
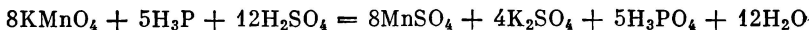
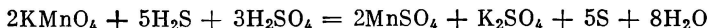
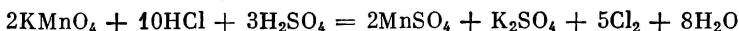
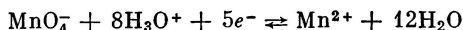
Mn, 14% Fe, 7% C), а также окислением солей марганца(II) бромной водой в щелочной среде:



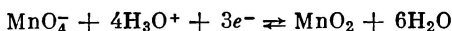
Перманганат калия KMnO_4 представляет собой пурпурные орторомбические призматические кристаллы, устойчивые на воздухе, изоморфные с KClO_4 , BaSO_4 , BaCrO_4 , RbMnO_4 , KBF_4 , имеющие плотность 2,703 г/см³; он растворим в воде, жидком аммиаке, пиридине и метаноле и разлагается при нагревании выше 200°. KMnO_4 обладает окислительными свойствами:



В кислой среде KMnO_4 окисляет HCl , H_2S , H_3P , SO_2 , FeSO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCOOH , HNO_2 , H_3AsO_3 , H_2O_2 и т. д.:

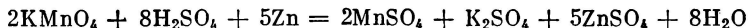


В нейтральной среде KMnO_4 окисляет иодиды до иодатов и различные органические соединения (спирты, оксалаты, форматы и др.) до двуокиси углерода:



В щелочной среде KMnO_4 окисляет SO_2 , KI , KIO_3 , восстанавливаясь до K_2MnO_4 или MnO_2 .

Активный водород (выделяющийся при действии разб. H_2SO_4 на Zn) восстанавливает KMnO_4 :



Перманганат калия образует смешанные кристаллы с NH_4MnO_4 , RbMnO_4 , KClO_4 , BaSO_4 .

Перманганат серебра, AgMnO_4 , образуется при нагревании растворов KMnO_4 и AgNO_3 до 80° с последующим охлаждением.

Соединение AgMnO_4 представляет собой блестящие черные моноклинные игольчатые кристаллы. Оно обладает окислительными свойствами и разлагается при длительном хранении или нагревании.

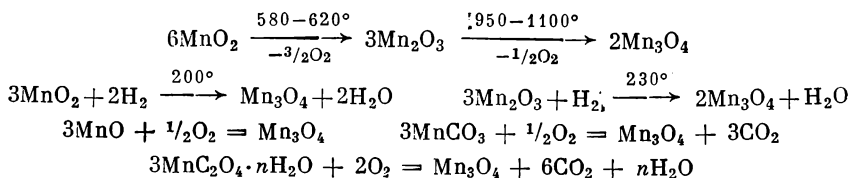
Перманганат натрия, $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой AgMnO_4 хлоридом натрия; это расплывающиеся на воздухе пурпурные кристаллы с плотностью $2,47 \text{ г/см}^3$; соединение очень хорошо растворимо в воде и разлагается при 170° с выделением кислорода.

Перманганат лития, $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой AgMnO_4 хлоридом лития или LiClO_4 ; он представляет собой пурпурные тетраэдрические кристаллы с плотностью $2,06 \text{ г/см}^3$. $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ разлагается при 190° с выделением кислорода.

Известны также перманганаты: NH_4MnO_4 , RbMnO_4 , CsMnO_4 , $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{MnO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{MnO}_4$, $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{MnO}_4$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{MnO}_4)_3$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{MnO}_4)_2$, $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{MnO}_4)_2$, $[\text{Al}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{MnO}_4)_3$, $[\text{Cr}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6](\text{MnO}_4)_3$ и др.

О к и с л ы м а р г а н ц а н е с т е х и о м е т р и ч е с к о г о с о с т а в а и с о л е о б р а з н а я о к и с ь Mn_3O_4 . Известны многочисленные нестехиометрические окислы марганца, например $\text{MnO}_{1,20}$, $\text{MnO}_{1,33}$, $\text{MnO}_{1,60}$, $\text{MnO}_{1,75}$, $\text{MnO}_{1,80}$, $\text{MnO}_{1,83}$, $\text{MnO}_{1,90}$, $\text{MnO}_{1,93}$, $\text{MnO}_{1,95}$, характеризующиеся сильно отличными свойствами.

Солеобразная окись марганца встречается в природе в виде минерала гаусманита; она получается нагреванием окислов MnO_2 , Mn_2O_3 ($950\text{—}1100^\circ$), восстановлением MnO_2 , Mn_2O_3 водородом ($200\text{—}230^\circ$), а также нагреванием при высокой температуре на воздухе MnO , MnCO_3 , $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 :



В зависимости от способа получения Mn_3O_4 выделяют в виде кубических или тетраэдрических кристаллов желтого, красно-коричневого или черного цвета.

Парамагнитное соединение Mn_3O_4 может быть восстановлено при нагревании водородом, окисью углерода, серой, сероводоро-

дом; оно превращается в безводный MnCl_2 при нагревании с избытком NH_4Cl без доступа воздуха и превращается в соли марганца(II) и (IV) под действием кислот, поскольку само вещество рассматривается как соединения марганца(II) и (IV) $\text{Mn}_2^{2+}[\text{Mn}^{4+}\text{O}_4]$.

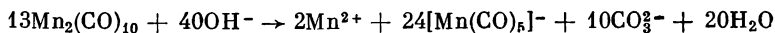
Металлоорганические соединения

Известно большое число металлоорганических соединений марганца, например, димер пентакарбонила марганца, натриевые и калиевые производные пентакарбонила марганца, иодид или бромид пентакарбонила марганца, алкильные или арильные производные пентакарбонила марганца, производные типов $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsR}_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SbR}_3$.

Димер пентакарбонила марганца, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, получают в автоклавах при обычной температуре действием окиси углерода (под давлением 20 ат) на смесь MnI_2 с порошком металлического магния в безводном этиловом эфире.

Ковалентное соединение $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ представляет собой диамагнитные прозрачные золотисто-желтые моноклинные кристаллы, которые плавятся при 155° в закрытой трубке, разлагаются при нагревании выше 250° под давлением 20 ат (или при 110° в отсутствие окиси углерода) и растворимы в обычных органических растворителях. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ очищают сублимацией при обычной температуре и давлении меньше 0,5 мм рт. ст.

Со щелочами $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ образует соли общей формулы $\text{Me}^i\text{Mn}(\text{CO})_5$, которые содержат парамагнитный анион $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$:



Пентакарбонил натрия-марганца, $\text{NaMn}(\text{CO})_5$, получают действием раствора металлического натрия в жидком аммиаке на $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, а также обработкой раствора $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в тетрагидрофуране избытком 1%-ной амальгамы натрия или металлическим натрием в инертной атмосфере.

При действии амальгамы натрия на бензольный раствор $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ образуется белый осадок, состоящий из $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$.

Действием иода на $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ при 130 — 140° в закрытой трубке получают прозрачные рубиново-красные кристаллы $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, которые плавятся на воздухе с разложением при 115° , трудно-растворимы в воде, растворимы в обычных органических растворителях. Это соединение менее устойчиво, чем $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Известно также производное $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$.

При действии замещенных фосфинов PR_3 , арсинов AsR_3 или стибнинов SbR_3 на $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ получают парамагнитные соединения типов $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsR}_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SbR}_3$.

Пентакарбонилметилмарганец, $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, получают обработкой раствора $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ в тетрагидрофуране сульфатом или иодистым метилом или пиролизом пентакарбонилацетилмарганца $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{Mn}(\text{CO})_5$.

Пентакарбонилметилмарганец представляет собой бесцветные летучие кристаллы, устойчивые на воздухе.

Были также выделены производные $\text{C}_6\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COMn}(\text{CO})_5$.

Соединение $\text{CH}_3 - \text{COMn}(\text{CO})_5$ получают обработкой раствора $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ в тетрагидрофуране хлористым ацетилом CH_3COCl ; это белые летучие кристаллы.

Известны также производные $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6)$, $(\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]_3[\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

Соединения включения

Н и т р и д ы м а р г а н ц а, Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N , Mn_5N_3 , можно получить действием азота или аммиака на металлический марганец при 600—850°.

По диаграмме термического равновесия системы марганец — азот, предложенной У. Цвикером (*U. Zwicker, Z. Metallkunde, 42, 277, 1951*), были установлены промежуточные фазы, соответствующие нитридам Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 .

Нитрид марганца, Mn_4N , серого цвета, имеет кубическую структуру, содержит 6% азота; он ферромагнитен, вязок при температуре выше 700°, хрупок при низких температурах; Mn_4N может быть получен нагреванием металлического Mn при 690° и давлении 100 мм рт. ст. в атмосфере азота в течение 12—24 час.

Нитрид марганца, Mn_2N , серого цвета, обладает сложной структурой и содержит 9—12% азота.

Нитрид марганца, Mn_3N_2 , серого цвета, имеет тетраэдрическую структуру, содержит 13,5—15% азота, обладает плотностью 6,21 г/см³, диамагнитен; образуется в результате сжигания марганца в чистом азоте (1210—1220°).

Нитрид марганца, Mn_5N_3 , серого цвета, с плотностью 6,6 г/см³; получают нагреванием пирофорного марганца в атмосфере азота в калориметрической бомбе под давлением 10 ат при 850° в течение 2 мин.

Ф о с ф и д ы м а р г а н ц а, Mn_3P , Mn_2P , MnP , выявленные на диаграмме термического равновесия системы марганец — фосфор (*J. Verak, T. Heumann, Z. Metallkunde, 41, 19, 1950*), представляют собой металлоподобные серые тетраэдрические, гексагональные или орторомбические кристаллы.

А р с е н и д ы м а р г а н ц а, Mn_2As , Mn_3As_2 , MnAs , получают прямым взаимодействием элементов при 800—1400°; это блестящие серые кристаллы.

Антимониды марганца, Mn_2Sb , Mn_3Sb_2 , MnSb , образуются в виде серебристо-серых кристаллов прямым взаимодействием элементов при нагревании, а также при нагревании амальгамы марганца с металлической сурьмой в атмосфере воды.

Карбиды марганца, Mn_3C , Mn_{23}C_6 , Mn_7C_2 , Mn_7C_3 , Mn_5C_2 .

Карбид марганца, Mn_3C , получают нагреванием смеси Mn_3O_4 с углеродом при 1500° в электрической печи или нагреванием металлического марганца с углем при 1600° в вакууме (20 мм рт. ст.).

Карбид Mn_3C представляет собой кристаллы в виде орторомбических призм (изоморфные цементиту Fe_3C) с плотностью $6,89 \text{ г/см}^3$ при 17° и малой твердостью. Mn_3C разлагается водой с образованием $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и выделением CH_4 и H_2 , взаимодействует с кислотами, галогенами и аммиаком.

Карбиды Mn_{23}C_6 , Mn_7C_3 изоморфны соответствующим соединениям хрома.

Были выделены двойные карбиды $4\text{Mn}_3\text{C} \cdot \text{Fe}_3\text{C}$, $2\text{Mn}_3\text{C} \cdot \text{Fe}_3\text{C}$.

Силициды марганца, Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi , MnSi_2 , представляют собой темно-серые тугоплавкие твердые кристаллы; реагируют с галогенами, плавиковой кислотой и концентрированными щелочами.

Бориды марганца, Mn_4B , Mn_2B , MnB , Mn_3B_4 , образуются в виде коричневых тетраэдрических или орторомбических кристаллов, плотность которых находится в пределах от $6,12$ до $7,20 \text{ г/см}^3$. Бориды марганца взаимодействуют с фтором, хлором, бромом, разбавленными кислотами и аммиаком. Их получают прямым взаимодействием элементов при нагревании или боротермическим восстановлением окислов марганца.

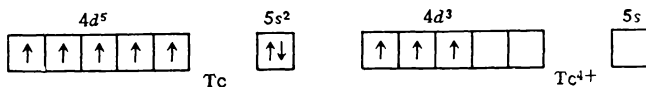
ТЕХНЕЦИЙ (ЭКАМАРГАНЕЦ) Tc

$Z = 43$; ат. вес = 98,918

Валентность (I), (II), (III), IV, (V), (VI), VII

Электронная структура атома технеция: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^5 \cdot 5s^2$.

Электронная структура атома технеция и катиона Tc^{4+} для $4d$ -и $5s$ -орбиталей:



Известно примерно 19 изотопов технеция, как это показано в табл. 50.

Таблица 50

Атомный номер	Атомный вес	Период полураспада	Вид радиоактивного излучения
43	92	$43,5 \pm 1$ мин	$\beta^+ \gamma K$
	92	4,3 мин	$\beta^+ K \gamma$
	93	$2,75 \pm 0,5$ час	$\beta^+ K \gamma$
	94	52,5 мин	$\beta^+ K \gamma$
	95*	60 сутки	$\beta^+ K e^- \gamma$
	95	$20 \pm 0,5$ час	$K \gamma$
	96*	51,5 мин	e^- и продукты распада
	96	$4,20 \pm 0,04$ сутки	$K \gamma$
	97*	90 ± 2 сутки	e^- и продукты распада
	97	$> 10^4$ лет	K
	98	42 ± 2 мин	$\beta^- K e^- \gamma$
	99*	$6,09 \pm 0,03$ час	$\beta^- \gamma e^-$
			и продукты распада
	99	$2,12 \cdot 10^5$ лет	β^-
	100	$1,33 \pm 0,2$ мин	β^-
	100	$15,8 \pm 0,2$ сек	β^-
	101	$16,5 \pm 0,5$ мин	$\beta^- \gamma$
	102	< 1 мин	β^-
	105	Короткоживущий	β^-
	107	$< 1,5$ мин	β^-

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

На основе спектральных данных, полученных при исследовании концентратов минералов ниобия и платины, в 1925 г. Ноддак, Такке и Берг объявили об открытии элемента с атомным номером 43, названного ими «мазурием». Однако эти результаты позднее не подтвердились.

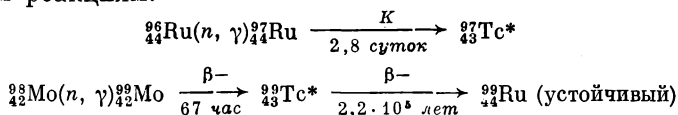
В 1937 г. Перье и Сегре получили элемент 43 искусственным путем при облучении молибдена $^{98}_{42}\text{Mo}$ в течение нескольких месяцев дейтронами с энергией 5 Мэв в циклотроне. Название «технеций» было дано элементу 43 по греческому слову *tehnnetos*, что означает «искусственный».

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕХНЕЦИЯ

Технеций можно получить либо при распаде урана $^{235}_{92}\text{U}$, либо при бомбардировке молибдена $^{98}_{42}\text{Mo}$ подходящими частицами (дейтронами, протонами, нейтронами и α -частицами), а также при облучении рутения $^{96}_{44}\text{Ru}$ нейтронами, γ -частицами и т. д. либо

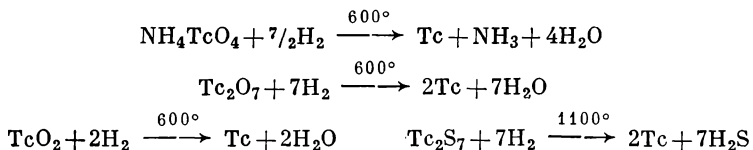
восстановлением соединений, таких, как NH_4TcO_4 , TcO_2 , Tc_2O_7 , Tc_2S_7 , $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$.

Наиболее устойчивые изотопы технеция $^{97}_{43}\text{Tc}$, $^{99}_{43}\text{Tc}$ обладают большим периодом полураспада и могут быть получены по следующим реакциям:



В этих реакциях при захвате одного нейтрона и испускании одного фотона (n, γ) получают радиоактивный атом Tc^* , масса которого больше на одну единицу массы атома облученного элемента.

При ядерных реакциях, протекающих под действием космических лучей на некоторые природные элементы, непрерывно образуется технеций в следовых количествах. Серебристо-белый порошок металлического технеция получают восстановлением при нагревании NH_4TcO_4 , Tc_2O_7 , TcO_2 и Tc_2S_7 водородом в платиновой (или серебряной) лодочке, помещенной в трубку из тугоплавкого стекла:



Если вместо NH_4TcO_4 берут $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$, восстановление проводят не в платиновой, а в медной лодочке.

При электролизе суспензии, состоящей из 3—4 г $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ и 0,2 г Tc в виде $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{TcO}_4$ в 1 л разб. H_2SO_4 (электролиз ведут с платиновыми электродами при плотности тока 10 а/дм² и напряжении 2—3 в), выделяется порошкообразный металлический технеций, загрязненный собственными окислами низших степеней окисления. Очистка осуществляется нагреванием при $\sim 600^\circ$ в атмосфере водорода.

Металлический технеций можно также получить вытеснением из кислых растворов его соединений амальгамой цинка.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Технеций представляет собой парамагнитный металл серебристо-серого цвета с плотной гексагональной упаковкой кристаллической решетки, плотностью 11,49 г/см³ (тяжелый металл) и т. пл. 2127° (тугоплавкий металл); технеций имеет много изотопов.

С химической точки зрения металлический технеций устойчив при обычной температуре в сухом воздухе, но во влажном воздухе

покрывается слоем окислов (соответствующих низшим степеням окисления). При нагревании (500°) на воздухе или в кислороде превращается в летучую окись Tc_2O_7 .

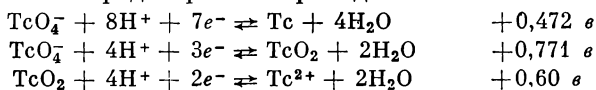
В отличие от рения технеций обладает меньшим сродством к хлору, и $TcCl_4$, получаемый прямым взаимодействием элементов при нагревании, мало устойчив.

Металлический технеций растворяется в HNO_3 , царской водке, смеси концентрированных кислот $HNO_3 + H_2SO_4$ и в отличие от рения не подвергается действию H_2O_2 или HCl .

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известен ряд соединений одно-, двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и семивалентного технеция. Самыми устойчивыми являются соединения семи- и четырехвалентного технеция. Соединения технеция(VII) менее устойчивы при нагревании и легче гидролизуются, чем соответствующие соединения рения(VII). Как в семивалентном, так и в четырехвалентном состояниях соединения технеция обнаруживают окислительные свойства.

Окислительно-восстановительные потенциалы для нескольких систем в кислой среде при 25° приведены ниже:

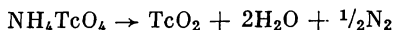


Соединения технеция и рения могут быть легко разделены благодаря различной растворимости их сульфидов Tc_2S_7 и Re_2S_7 в 9—10 н. HCl , а также вследствие различной устойчивости их хлоридов и хлоросоединений.

Соединения четырехвалентного технеция

Из соединений технеция(IV) известны TcO_2 , $TcCl_4$, $K_2[TcCl_6]$ и $K_2[TcI_6]$. Соединения технеция(IV) в присутствии избытка энергичного окислителя, например $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $Ce(SO_4)_2$, окисляются до пертехнетатов.

Двуокись технеция, TcO_2 , получают термическим разложением NH_4TcO_4 , термическим восстановлением NH_4TcO_4 , восстановлением активным водородом (вытесняемым Zn из 3—4 н. раствора HCl) при нагревании или электролитическим восстановлением NH_4TcO_4 при строго определенном потенциале (электроды из Pt):



Соединение TcO_2 выделяют в виде черного порошка; оно очищается перегонкой при $900—1100^{\circ}$ в отличие от MnO_2 и ReO_2 , которые при этой температуре разлагаются по уравнениям



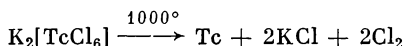
Кислород и воздух окисляют TcO_2 до Tc_2O_7 .

При действии газообразного хлора на TcO_2 (300°) образуется черно-синий продукт, который очищают перегонкой при 80° . При 900° получают коричневый продукт, который очищают перегонкой при $\sim 500^\circ$. Гидролиз этих продуктов дает черный осадок $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Тетрахлорид технеция, TcCl_4 , образуется в виде красных кристаллов при действии CCl_4 на Tc_2O_7 (400°) в закрытой трубке. При сильном нагревании TcCl_4 разлагается на элементы.

Гексахлоротехнетат калия, $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$, получают восстановлением NH_4TcO_4 иодидом калия в сильно солянокислой среде при нагревании.

Соединение $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ представляет собой желтые кубические кристаллы. Термически оно менее устойчиво, чем $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$, и легко гидролизуется, превращаясь в $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



В отличие от $\text{K}_2[\text{TcCl}_6]$ соединение $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ перегоняется без разложения.

Соединения семивалентного технеция

Из соединений технеция(VII) известны Tc_2O_7 , HTcO_4 , Me^+TcO_4 (где $\text{Me}^+ = \text{NH}_4^+$, K^+ , $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$), а также TcO_3F , TcO_3Cl и Tc_2S_7 .

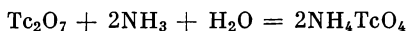
Анион TcO_4^- бесцветен, относительно устойчив, обладает окислительным характером и сильно ингибирующим действием по отношению к коррозии.

Металлы Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Hg могут восстанавливать (в определенных условиях) соединения технеция(VII) до металлического технеция. В солянокислой среде дихлорид олова восстанавливает соединения технеция(VII) до соответствующих соединений технеция(II). Галогеноводороды HCl, HBr, HI также обладают восстановительным действием по отношению к соединениям технеция(VII).

Оксид технеция (пертехнециевый ангидрид), Tc_2O_7 , получают действием чистого сухого кислорода на металлический технеций при 500° .

Соединение Tc_2O_7 представляет собой парамагнитные гигроскопичные желтые кристаллы с т. пл. $119,5^\circ$ и т. кип. $310,6^\circ$. Tc_2O_7 легко растворяется в воде с образованием пертехнециевой кислоты HTcO_4 . Благодаря хорошей летучести Tc_2O_7 можно очищать перегонкой при 550° . При нагревании Tc_2O_7 может восстанавливаться водородом до металлического технеция и метал-

лическим технецием до TcO_3 . Взаимодействие аммиака с Tc_2O_7 в присутствии воды дает NH_4TcO_4 :



Технециевая кислота, HTcO_4 , образуется при действии воды на окись технеция(VII).

Обезвоживание розовых водных растворов технециевой кислоты над конц. H_2SO_4 приводит к осаждению красных гигроскопичных кристаллов HTcO_4 .

Технециевая кислота является сильной кислотой, ее можно экстрагировать из водных растворов многими органическими растворителями.

Соли технециевой кислоты, называемые пертехнетатами, имеют общую формулу $\text{Me}^{\text{I}}\text{TcO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{NH}_4^+$, K^+ , $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ или $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$); они обладают сильными окислительными свойствами. Для экстракции пертехнетатов используют главным образом хлороформ и метилэтилкетон.

Триоксифторид технеция, TcO_3F , получают действием фтора на TcO_2 при 150° . Он представляет собой желтое вещество с т. пл. $18,3^\circ$.

Триоксихлорид технеция, TcO_3Cl , экстрагируют хлороформом в виде бесцветного вещества из раствора, полученного при добавлении 12 М HCl к раствору KTcO_4 в 18 М H_2SO_4 .

Сульфид технеция, Tc_2S_7 , осаждается в результате пропускания H_2S через солянокислые (2—4 н. HCl) растворы пертехнетатов.

Соединение Tc_2S_7 представляет собой темно-коричневый порошок, трудно растворимый в воде. Сульфид технеция восстанавливается водородом при 1000° до металлического технеция, полностью улетучивается в токе хлора при 100° , окисляется под действием H_2O_2 в щелочной среде до пертехнетатов и в отличие от Re_2S_7 растворяется в 9—10 н. HCl .

К другим известным соединениям технеция относятся TcO_3 (пурпурный), TcF_6 (золотисто-желтый), TcCl_6 (зеленый) и $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$.

Отделение технеция(VII) от молибдена(VI) и рения(VII) с помощью ионообменных смол.

В слабо щелочной среде Tc^{7+} и Mo^{6+} удерживаются амберлитом IRA 400. Для того чтобы разделить их, молибден элюируют 10%-ным раствором NaOH или 1 М раствором $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, а технеций — 0,5 М раствором тиоцианата или 0,25 М раствором перхлората.

Смола дауэкс-2 в сульфатной форме удерживает Tc^{7+} и Re^{7+} . Технеций элюируют раствором сульфата и тиоцианата аммония, доведенного с помощью NaOH до $\text{pH} = 8,5$. Re^{7+} элюируют

0,1 *M* растворами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4SCN , а 1 *M* растворы тех же веществ вымывают Tc^{7+} . Для элюирования Tc^{7+} можно применять 0,25 *M* раствор, содержащий ион ClO_4^- .

Отделение Tc^{7+} от Mo^{6+} и U^{6+} экстракцией.

Органические пертехнетаты очень хорошо экстрагируются хлороформом независимо от pH раствора. Если осаждение проводится в щелочной среде, то отделение Tc^{7+} от Mo^{6+} или U^{6+} экстракцией происходит количественно.

Было предложено осуществлять экстракцию пертехнетатов в щелочной среде метилэтилкетонном, а HTcO_4 — изобутилкетонном или амиловыми спиртами.

РЕНИЙ Re

$Z = 75$; ат. вес = 186,2

Валентность (I), (II), (III), IV, (V), (VI), VII

Массовые числа основных природных изотопов 187 и 185

Электронная структура атома рения: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^5 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома рения и катиона Re^{4+} для 5d- и 6s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1870 г. Д. И. Менделеев предсказал существование двух гомологов марганца — экамарганца и двимарганца, которые тоже располагаются в побочной подгруппе VII группы периодической системы. Ноддак и Такке попытались установить свойства двимарганца по аналогии со свойствами соседних элементов. Они брали руды платины, молибдена, рутения, вольфрама, осмия и других близко расположенных к элементу 75 металлов, в которых предполагали существование двимарганца, обогащали их самыми подходящими способами и затем пытались идентифицировать там новый элемент с атомным номером 75.

В 1925 г. Ноддак, Такке и Берг по данным спектрального анализа концентратов платиновых руд объявили об открытии элемента с атомным номером 75, который они назвали «рением» в честь реки Рейн.

В том же, 1925 г. Лоринг и Дрюке, Гейровский и Долейшек заметили присутствие элемента 75 в соединениях марганца.

В 1927 г. в Германии впервые получили 120 мг металлического рения из колумбита и гадолинита, которые содержат 10^{-6} — 10^{-7} вес. % рения.

В 1928 г. супруги Ноддак получили металлический рений из норвежского молибденита, который содержал $2-4 \cdot 10^{-6}$ вес. % рения.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе рений встречается в свободном состоянии в метеоритном железе, найденном в Южной Африке, Мексике, СССР и других странах, и в виде соединений в минералах других элементов. Соединения рения в природе встречаются довольно редко, обычно они рассеяны в минералах ряда элементов. Содержание рения в земной коре равно $1,0 \cdot 10^{-7}$ вес. %.

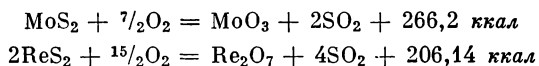
К минералам, содержащим $10^{-3}-10^{-4}$ вес. % рения, относятся молибденит MoS_2 (из Норвегии, Японии, США, СССР, Румынии), колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ и танталит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ (из Норвегии, Франции, Гренландии), халькопирит CuFeS_2 (из СССР, Чили, Конго, Родезии), борнит Cu_5FeS_4 , халькозин Cu_2S , пирит FeS_2 , гадолинит $\text{Y}_2\text{FeBe}_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$, тортвейтит $(\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и минералы платины.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОЛИБДЕНИТА

Поскольку сульфидные полиметаллические руды, содержащие молибден, рений, медь, цинк и железо, характеризуются малым содержанием молибдена и очень малым содержанием рения, их необходимо обогащать. Сульфидные полиметаллические руды молибденита MoS_2 , содержащие сульфид рения, обогащают селективной флотацией. Для извлечения рения концентраты молибденита перерабатывают либо пирометаллургическим, либо гидрометаллургическим методом.

Концентраты молибденита MoS_2 , содержащие сульфиды рения, меди, цинка, железа и других металлов, подвергают окислительному прокаливанию при температуре $600-650^\circ$ в большом избытке воздуха. При этом получают летучие (SO_2 , Re_2O_7 , MoO_3) и нелетучие (CuO , ZnO , Fe_2O_3) окислы, которые под действием MoO_3 частично превращаются в молибдаты. Прокаливание проводят в печах таким образом, чтобы в камерах обеспыливания, которыми снабжены эти печи, Re_2O_7 максимально отделялся от SO_2 и MoO_3 на основе разницы в летучести.

Полагая, что рений в молибдените находится в виде ReS_2 , можно представить себе реакции, которые проходят при прокаливании MoS_2 и ReS_2 следующим образом:



Поскольку температуры кипения равны для SO_2 $-10,1^\circ$, для Re_2O_7 355° , а температура сублимации MoO_3 740° , необхо-

димо осуществлять ступенчатый подъем температуры прокаливания концентратов молибденита, чтобы сначала удалилась SO_2 , затем Re_2O_7 с остатком SO_2 и наименьшим количеством MoO_3 и в конце — MoO_3 .

Необходимо, чтобы концентрат в процессе прокаливания возможно полнее соприкасался с воздухом и температура была около 650° для полного выделения Re_2O_7 .

Для отделения рения от молибдена можно использовать разницу в температурах сублимации окислов Re_2O_7 , MoO_3 , можно осадить молибден в виде фосфоромолибдата или молибдата бария или осадить рений в виде KReO_4 , NH_4ReO_4 , наконец, можно экстрагировать HReO_4 или органические метаперренаты $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$ органическими растворителями (амиловыми спиртами, трибутилизооктиламинфосфатом).

Как уже упоминалось, для разделения этих элементов можно использовать ионообменные смолы.

При растворении Re_2O_7 (на холоду или при нагревании под давлением) образуется HReO_4 , которая экстрагируется органическими растворителями, удерживается на ионообменных смолах, превращается в KReO_4 под действием KCl или KOH и в летучий Re_2O_7 при сильном нагревании.

В гидрометаллургическом процессе концентраты молибденита измельчаются на холоду, а затем на водяной бане с конц. HNO_3 . Измельченный высушенный продукт вместе с конц. H_2SO_4 подвергается дистилляции при 310° в токе воздуха или 200° в токе HCl .

Дистиллят, состоящий из Re_2O_7 и MoO_3 , растворяют в воде и раствор насыщают на холоду газообразным NH_3 и затем газообразным H_2S с целью осаждения сульфида рения и молибдена. Смесь сульфидов растворяют в конц. HNO_3 на водяной бане, раствор выпаривают досуха, сухой продукт вновь обрабатывают водой и к отфильтрованному раствору добавляют KCl или KOH для осаждения KReO_4 .

По другому варианту продукт, полученный при измельчении концентрата молибденита конц. HNO_3 , после высушивания на водяной бане и в сушильном шкафу при 120° нагревается до 600 — 650° в трубке из тугоплавкого стекла для получения Re_2O_7 ; последняя получается загрязненной небольшим количеством MoO_3 .

По третьему варианту раствор, полученный при измельчении концентратов молибденита конц. HNO_3 , обрабатывается ортофосфатом натрия или аммония для неполного осаждения фосфоромолибдата, который удерживает небольшое количество рения. При обработке азотнокислого раствора (полученного после фильтрования фосфоромолибдата) аммиаком (для нейтрализации), а затем с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и H_2SO_4 осаждаются сульфиды рения и молибдена. Смесь сульфидов рения и молибдена растворяется

в HNO_3 , после чего отделение рения от молибдена осуществляется способами, описанными выше.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ

Металлический рений получают восстановлением метаперренатов щелочных металлов KReO_4 , NH_4ReO_4 , окислов ReO_2 , Re_2O_7 , сульфидов ReS_2 , Re_2S_7 или оксигалогенидов рения ReOCl_4 , ReO_3Cl , ReOF_4 , ReO_2F_2 водородом при нагревании, а также термическим разложением соединений Re_3Cl_9 , ReO_2 , $(\text{NH}_4)_2[\text{ReI}_6]$, $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ или разложением на нагретом катоде димера $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и электролизом кислых растворов метаперренатов.

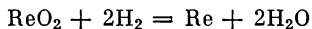
Восстановление метаперренатов щелочных металлов водородом при нагревании

Когда метаперренат калия KReO_4 в серебряной лодочке помещают в трубку для сжигания и нагревают в токе водорода при 250° (2 час) и затем при $400\text{--}500^\circ$ (еще 2 час), образуются ReO_2 , KOH и H_2O :



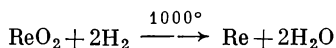
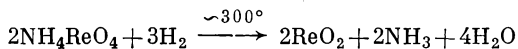
Гидроокись калия удаляется после промывания водой 6 н. HCl и затем спиртом.

Нагревая в токе водорода при 1000° двуокись рения, помещенную в лодочке из SiO_2 , Al_2O_3 или ZrO_2 в трубку для сжигания, получают серовато-черный порошок металлического рения:

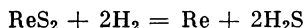
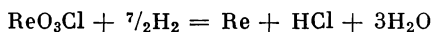
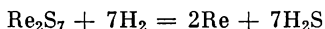
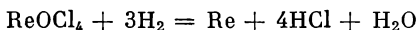
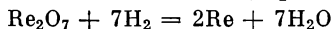


Если ReO_2 содержит KOH , то порошкообразный металлический рений имеет черный цвет и расплывается на воздухе, поскольку он загрязнен окислами рения низших степеней окисления и метаперрениевой кислотой HReO_4 .

Для получения более чистого металлического рения рекомендуется восстановление метаперрената аммония водородом при нагревании:



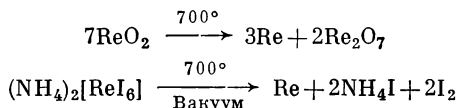
При температуре около 1000° соединения Re_2O_7 , ReS_2 , Re_2S_7 , ReOCl_4 , ReO_3Cl восстанавливаются водородом:



**Термическая диссоциация
тримера трихлорида рения Re_3Cl_9**

При нагревании вольфрамовой нити (диаметр 50 $\mu\text{м}$) до 1800° (или платиновой нити того же диаметра до $1200\text{--}1400^\circ$) в парах Re_3Cl_9 она равномерно покрывается слоем металлического рения. Нагревание проводят в ампуле из стекла пирекс, которая имеет отверстие для подачи Re_3Cl_9 и металлического рения и отверстие для откачивания. В ампулу впаяны два никелевых контакта, соединенных внутри ампулы вольфрамовой или платиновой нитью, которые подсоединяются к электрической цепи. При обогревании ампулы снаружи высвободившийся при термической диссоциации Re_3Cl_9 хлор вновь вступает в реакцию с металлическим рением, образуя Re_3Cl_9 , который в свою очередь подвергается термическому разложению.

При термическом разложении соединений ReO_2 , $(\text{NH}_4)_2[\text{ReI}_6]$, $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ также получают металлический рений:



Разложение димера пентакарбонила рения

Металлический рений получают разложением на нагретом катоде димера пентакарбонила рения $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. При этом $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ предварительно пропускают в потоке газа-носителя (He или CO_2) через ионизационную камеру, содержащую радий или уран.

**Электролитический способ получения
металлического рения**

При электролизе ($25\text{--}45^\circ$) раствора, содержащего 3,3 г/л H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) и 11 г/л KReO_4 , с катодом из Mo, W, Pt, Rh, Cr, Ni при плотности электрического тока $10\text{--}14 \text{ а/дм}^2$ на катоде осаждается блестящий слой металлического рения. Если в электролитическую ванну, которая содержит соли никеля, железа и кобальта, ввести метаперренаты, то происходит электролитическое осаждение сплавов Re — Ni, Re — Fe, Re — Co.

Для удаления примесей окислов рения электролитически полученный металлический рений нагревают при 1000° в токе водорода.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии металлический рений имеет серебристо-белый цвет (в порошкообразном состоянии — черный, в коллоидном — коричневый), для него характерны плотнейшая гекса-

гональная решетка, плотность 20,99 г/см³ (тяжелый металл), т. пл. 3170° (тугоплавкий металл), т. кип. 5630°. Он парамагнитен, обладает высокой электронной эмиссией, является электрическим полупроводником. При 1630° электронная эмиссия рения выше, чем у вольфрама.

Известны природные изотопы ¹⁸⁷Re, ¹⁸⁵Re и искусственные изотопы ¹⁸⁶Re, ¹⁸⁸Re, ¹⁸⁹Re, ¹⁸⁴Re.

Металлический рений обладает превосходными механическими свойствами, он более ковкий и тягуч, чем вольфрам. Обработка рения прессованием сопряжена с трудностями, так как рений допускает лишь холодное прессование, становясь хрупким при нагревании.

Порошок рения превращают в компактный металл теми же методами, которые были описаны для вольфрама и титана.

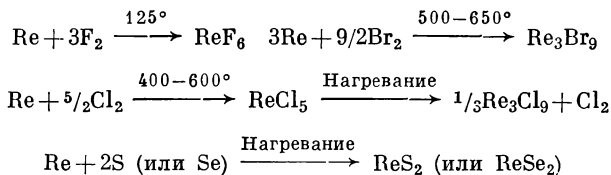
Известны многочисленные сплавы рения с Be, Al, Sn, Cu, Ag, Zn, Hg, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. Сплавы рения получают сплавлением компонентов в вакууме, спеканием порошка металлического рения с порошком другого тугоплавкого металла в инертной (аргон) или в восстановительной атмосфере, нагреванием NH₄ReO₄ с порошком легирующего металла в атмосфере водорода, электролизом раствора, содержащего соли рения и другого металла. В качестве примеров интерметаллических соединений можно указать Be₂Re, Fe₃Re₂, Fe₂Re₃, Ti₃Re₂₄, W₂Re₃, URe₂, U₂Re.

Спектр рения очень богат характеристическими линиями, в частности в видимой области наблюдается синяя линия 4889,15 А, зеленые линии 5275,57 А, 5270,89 А и красные линии 7912,94 А, 7640,93 А.

Металлический рений обладает относительной химической инертностью, и его поведение по отношению к различным химическим реагентам зависит от степени его чистоты и измельчения.

В компактном состоянии при обычной температуре металлический рений не взаимодействует с кислородом воздуха. Тонко измельченный металлический рений окисляется при обычной температуре во влажном кислороде с образованием рениевой кислоты. При нагревании порошка металлического рения выше 150° (или компактного металла до 350°) на воздухе или в токе кислорода образуется летучая окись Re₂O₇. При неполном окислении рения на воздухе или в кислороде образуется ReO₂. Металлический рений значительно более устойчив по отношению к кислороду, чем вольфрам или молибден. Рениевая проволока подвергается действию смеси воздух + азот, содержащей 10% кислорода, только при температурах выше 1600°. При легировании устойчивость рения по отношению к кислороду значительно понижается.

При нагревании металлический рений взаимодействует с фтором, хлором, бромом, серой и селеном:



Нагревание хлора или брома с металлическим рением в присутствии кислорода воздуха приводит к образованию наряду с галогенидами и оксигалогенидов ReOCl_4 , ReO_3Cl , ReO_3Br , ReO_2Br_2 .

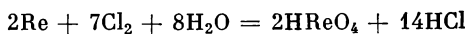
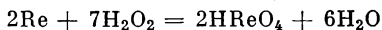
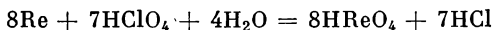
Ниже 1000° азот и аммиак не взаимодействуют с рением, выше 1900° азот, насыщенный парами воды или содержащий 15% CO_2 , действует на проволоку из металлического рения.

При действии фосфора (выше 750°), мышьяка (выше 600°), кремния ($1500-1600^\circ$) и германия (повышенная температура) на металлический рений образуются Re_2P , ReP , ReP_2 , ReP_3 , Re_3As_7 , ReSi_2 , ReSi , Re_3Si , ReGe_2 и др.

В отличие от молибдена или вольфрама рений при высокой температуре не образует карбидов с углеродом, окисью углерода, метаном (или с различными углеводородами). Нагревание рениевой проволоки до белого каления в атмосфере углеводородов делает ее ломкой, при этом электросопротивление проволоки не меняется.

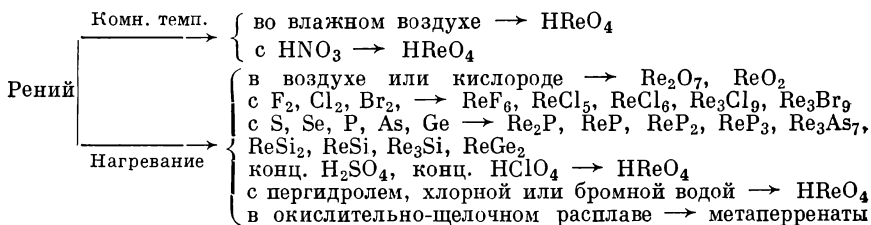
В нормальных условиях рений устойчив к действию воды.

Металлический рений не взаимодействует с галогеноводородами HF , HCl , HBr , растворяется на холоду в HNO_3 (разбавленной или концентрированной), при нагревании — в концентрированных H_2SO_4 , HClO_4 , а также в пергидроле, хлорной или бромной воде.



Водные растворы щелочей на воздухе медленно действуют на металлический рений в компактном состоянии.

Химическая активность металлического рения иллюстрируется следующей схемой:



При высокой температуре в неокислительной атмосфере металлический рений очень устойчив к действию углерода и некоторых расплавленных металлов.

С физиологической точки зрения рений и его соединения не токсичны для человека и животных, но токсичны для растений.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря пониженной летучести, хорошей электропроводности, превосходной термоэлектронной эмиссии металлический рений используют для изготовления различных электродов в электронных рентгеновских трубках и радиолампах.

Металлический рений применяют в качестве добавки при получении многих сплавов: W, Mo, Ta, Ni, Rh, Os, Ir, Pt. Добавка рения к платиновым металлам способствует изменению твердости, ковкости, тягучести и механической прочности. Сплавы рения с W, Mo, Ta, Ir, Pt, Os, Ni тугоплавки, нелетучи, механически прочны, трудно окисляются, устойчивы к действию различных химических реагентов.

Как металлический рений, так и сплавы Re — Pt, Re — Pd, Re — Rh, Re — Ir применяют для изготовления термопар. Из сплавов платиновых металлов с Re делают ювелирные изделия.

Из металлического рения и его сплавов изготавливают контакты мощных электрических переключателей.

Сплавы тройной системы Ir — Rh — Re допускают прокатывание в тонкие листы и протягивание в проволоку очень малого диаметра. Сплавы рения с W, Mo, Cr, Ta, Co обладают значительной твердостью и кислотостойкостью. Благодаря устойчивости рения к кислотам было предложено покрывать им стенки резервуаров и цистерн для хранения и транспортировки кислот.

Осаждением металлического рения получают зеркала с большой отражательной способностью.

В виде порошка (или в коллоидном состоянии) металлический рений может быть использован как катализатор гидрирования (для соединений с этиленовыми связями), дегидрирования (для

спиртов), хлорирования (при превращении метана в хлороформ), в окислительно-восстановительных реакциях (при окислении NH_3 в NHO_3 , SO_2 в H_2SO_4 , нитритов в нитраты, пропана в акролеин и др.), при изотопном обмене (получение тяжелого аммиака обменом с дейтерием).

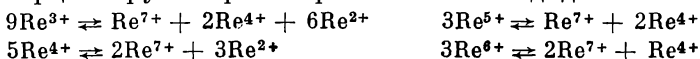
СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно относительно небольшое число соединений одно-, двух-, трех-, пяти- и шестивалентного рения, и все они малоустойчивы. Наиболее устойчивы соединения четырех- и семивалентного рения.

В табл. 51 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений рения, сгруппированных по валентностям.

Соединения одно- и двухвалентного рения можно получить только без доступа воздуха, поскольку они устойчивы в отсутствие воздуха.

Соединения трех-, четырех-, пяти- и шестивалентного рения диспропорционируют при нагревании или под действием воды:



В отличие от марганца соединения семивалентного рения более устойчивы, чем четырехвалентного. Окислительные свойства соединений рения(VII) выражены слабее, чем у соединений марганца (VII): анион ReO_4^- бесцветен, а MnO_4^- фиолетовый. Под действием щелочей метаперренаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ превращаются в мезоперренаты $\text{Me}^{\text{I}}_3\text{ReO}_5$, но не в соединения рения(VI), как в случае превращения аналогичных соединений марганца.

В щелочной или очень слабо кислой среде воздух (в большей или меньшей степени) окисляет все соединения рения низших степеней окисления до соединений рения(VII). Чем меньше pH растворов, в которых находятся соединения рения(VII), тем ниже степень окисления соединений, получаемых в результате восстановления этих соединений.

Растворы соединений одно-, двух- и трехвалентного рения устойчивы только в отсутствие воздуха.

Если соединения рения в низших степенях окисления проявляют основной и восстановительный характер, то соединения шести- и семивалентного рения имеют кислотные неметаллические свойства и ковалентные связи.

Соединения рения могут быть самых разнообразных цветов, причем соединения в низших степенях окисления преимущественно окрашены в черный цвет.

Помимо соединений рения указанных степеней окисления известны металлоорганические производные и соединения включения.

Соединения одновалентного рения

Известно небольшое число соединений электроположительного одновалентного рения. Соединения эти малоустойчивы и получают (соответственно хранятся) без доступа воздуха.

Соединения рения(I) получают восстановлением KReO_4 в слабо сернистой (или солянокислой) среде амальгамой цинка, восстановлением сильно кислых растворов соединений рения(III) и (IV) цинком или амальгамой натрия и термическим разложением ReI_4 при 110° в токе азота.

В качестве примеров соединений рения(I) можно привести $\text{Re}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ReI , $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Re}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+), $\text{DipyH}[\text{ReDipy}_2(\text{CN})_2]$, $\text{H}_3[\text{RePhn}(\text{CN})_4]$ (где $\text{Dipy} = \alpha, \alpha'$ -дипиридил и $\text{Phn} = o$ -фенантролин) и галогенокарбоилы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{X}]_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), $\text{Re}(\text{CO})_3\text{PyCl}$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{PhnX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$ и $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

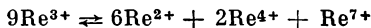
Под действием энергичных окислителей соединения рения(I), окисляются до перренатов. С галогеноводородами HCl , HBr рений(I) образует комплексы $[\text{ReX}_n]^{n-1}$.

Дигидрат окиси рения, $\text{Re}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде черного осадка при восстановлении HReO_4 в 0,2 н. HCl порошкообразным цинком в атмосфере CO_2 .

Моноидрид рения, ReI , представляет собой черные кубические кристаллы, которые при нагревании в вакууме разлагаются на элементы.

Соединения двухвалентного рения

Известно небольшое число соединений электроположительного двухвалентного рения. Эти соединения обладают малой устойчивостью и образуются в отсутствие воздуха как в смеси с соединениями рения(I), так и при диспропорционировании соединений рения(III) и (IV) по уравнениям



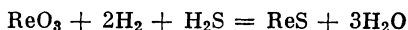
Соединения двухвалентного рения менее устойчивы и более малочисленны по сравнению с аналогичным состоянием марганца.

В качестве примеров соединений рения(II) можно привести $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ReI_2 , ReS , $\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{ReCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{Re}(\text{OH})_3\text{Cl}]$, $\text{ReX}_2 \cdot (\text{AsR}_3)_3$, $\text{ReX}_2 \cdot (\text{AsR}_3)_4$, $\text{ReX}_2 \cdot (\text{PR}_3)_3$.

Моногидрат окиси рения, $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется в отсутствие воздуха в результате восстановления HReO_4 металлическим кадмием в разбавленном солянокислом растворе. Соединение $\text{ReO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой черный порошок; оно плохо растворимо в воде, легко растворяется в HNO_3 и бромной воде, не взаимодействует с HCl или щелочами, окисляется на воздухе.

Диодид рения, ReI_2 , получают термическим разложением ReI_4 . Он представляет собой парамагнитный серовато-черный порошок.

Моносulfид рения, ReS , получают действием смеси водорода и сероводорода на нагретый до 90° ReO_3 :



Соединение ReS представляет собой черный аморфный порошок с плотностью $7,11 \text{ г/см}^3$. Оно превращается в ReS_2 при нагревании до $300\text{—}500^\circ$ с серой, диспропорционирует на ReS_2 и металлический рений при нагревании выше 680° в вакууме или токе азота, окисляется кислородом воздуха в присутствии воды по уравнению



Соединения трехвалентного рения

Известно относительно мало соединений электроположительного трехвалентного рения: $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Re_3Cl_9 , $\text{H}[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$, $\text{Me}^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$, $\text{Me}_2^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$, $\text{Me}_3^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$, $\text{Me}^I[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$, Re_3Br_9 , $\text{H}[\text{Re}_3\text{Br}_{10}]$, $\text{Me}^I[\text{Re}_3\text{Br}_{10}]$, $\text{Me}^I[\text{Re}_4\text{Br}_{13}]$, Re_3I_9 , $\text{Re}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и др.

При обработке тримеров галогенидов рения(III) галогенидами щелочных металлов в присутствии соответствующих галогеноводородов образуются ацидосоли типа $\text{Me}^I[\text{Re}_3\text{X}_{10}]$, $\text{Me}_2^I[\text{Re}_3\text{X}_{11}]$, $\text{Me}_3^I[\text{Re}_3\text{X}_{12}]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-).

Большинство соединений рения(III) интенсивно окрашено и склонно к комплексообразованию.

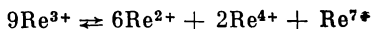
Соединения рения(III) окисляются до соединений рения(IV) и (VII) преимущественно в щелочной среде.

Соединения рения(III) более устойчивы, чем соответствующие соединения марганца, и проявляют меньшую способность к диспропорционированию.

Растворы соединений рения(III), как и растворы соединений железа(III), окрашиваются в интенсивно синий цвет в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и в интенсивно красный цвет в присутствии KSCN .

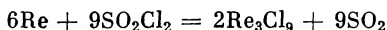
Оксид рения(III), $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получают в отсутствие воздуха путем обработки Re_3Cl_9 щелочами.

$\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой черное твердое вещество, не обладающее кислотными свойствами, мало растворимое в воде, легко окисляющееся до $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в воде и диспропорционирующее в щелочной среде при нагревании по уравнению



Тример трихлорида рения, Re_3Cl_9 , получают в отсутствие воды и кислорода действием хлористого сульфурита SO_2Cl_2 на

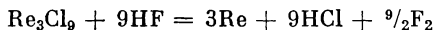
порошкообразный металлический рений и термическим разложением ReCl_5 или $\text{Ag}_2[\text{ReCl}_6]$ в атмосфере азота:



Соединение Re_3Cl_9 представляет собой парамагнитные блестящие красные гексагональные кристаллы, устойчивые в сухом воздухе, растворяющиеся в воде, ацетоне, ледяной уксусной кислоте, спирте, эфире, диоксане; т. пл. 727° , т. кип. 827° . Re_3Cl_9 очищают перегонкой при пониженном давлении, поскольку при атмосферном давлении тример разлагается на металлический рений и хлор. Из водных или спиртовых растворов Re_3Cl_9 выделяют гидраты и сольваты трихлорида рения. Водный раствор трехъядерного комплекса Re_3Cl_9 не дает осадка с AgNO_3 , поскольку в этом соединении хлор связан неионогенно.

При гидролизе Re_3Cl_9 водой (холодной или теплой) образуется $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а при растворении Re_3Cl_9 в HCl — $\text{H}[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$, который можно экстрагировать эфиром из очень сильно солянокислой среды.

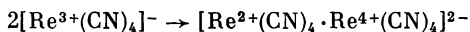
При обычной температуре Re_3Cl_9 очень плохо растворим в плавиковой кислоте, а при 350° Re_3Cl_9 взаимодействует с HF по уравнению



Водород восстанавливает (250 — 300°) Re_3Cl_9 до металлического рения. Нагревание Re_3Cl_9 на воздухе или в кислороде (400°) приводит к образованию оксихлоридов ReOCl_4 , ReO_3Cl .

В нейтральных или щелочных водных растворах в присутствии воздуха Re_3Cl_9 окисляется до соединений рения(IV).

Обработка Re_3Cl_9 растворами, содержащими анион CN^- , дает соединения с комплексным анионом $[\text{Re}^{3+}(\text{CN})_4]^-$, легко диспропорционирующие по уравнению



Трихлорид рения Re_3Cl_9 применяют для покрытия металлов рением путем нагревания при 450 — 500° в атмосфере азота.

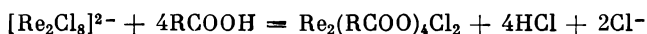
Ацидосоли общей формулы $\text{Me}^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$, $\text{Me}_2^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{11}]$, $\text{Me}_3^I[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+) представляют собой красные ромбоэдрические мало растворимые в воде кристаллы. Они образуются в результате добавления KCl , RbCl , CsCl к солянокислому раствору Re_3Cl_9 (который является кислотой $\text{H}[\text{Re}_3\text{Cl}_{10}]$), восстановлением метаперренатов в 8—9 н. растворе HCl дихлоридом хрома или катодным восстановлением солянокислого раствора $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

При нагревании до 550—600° кислотосили Me^I₃[Re₃Cl₁₂] диспропорционируют по уравнению



Пиридиновая соль, C₅H₅N·H[Re₃Cl₁₀], имеет темно-красный цвет и легко растворяется в воде.

При восстановлении метаперренатов ReO₄⁻ в HCl водородом или H₆P₂O₄ образуются соединения, содержащие анион [Re₂Cl₈]²⁻, т. е. соединения типа Me₂[Re₂Cl₈]. Монокарбоновые органические кислоты взаимодействуют с соединениями, содержащими анион [Re₂Cl₈]²⁻, по уравнению



Пример трибромиды рения, Re₃Br₉, получают в отсутствие воды и кислорода нагреванием до 450° металлического рения в смеси паров брома с азотом или разложением Ag₂[ReBr₆] в вакууме при умеренной температуре:



Соединение Re₃Br₉ представляет собой коричнево-красные кристаллы с т. пл. 627° и т. кип. 727°. Это соединение очищают многократной сублимацией в вакууме при 500°, оно устойчиво на воздухе, гидролизуется водой, растворяется в ацетоне, спирте и эфире с образованием устойчивых красных растворов.

При растворении окиси Re₂O₃·nH₂O в HBr образуется кислота H[Re₃Br₁₀]. Были получены соли этой кислоты: K[Re₃Br₁₀], C₅H₅N·H[Re₃Br₁₀], Me^I[Re₄Br₁₃].

Восстановление метаперренатов ReO₄⁻ в HBr водородом или H₆P₂O₄ приводит к соединениям, содержащим анион [Re₂Br₈]²⁻.

Пример трииодида рения, Re₃I₉, образуется при нагревании ReI₄ до 350° в закрытой трубке. Он представляет собой фиолетово-черные кристаллы, плохо растворимые в воде, спирте, ацетоне, эфире и разбавленных кислотах.

При нагревании в вакууме Re₃I₉ ступенчато разлагается с выделением иода.

Помимо описанных известны и другие соединения рения(III), например K₃[Re(CN)₆], K₃[Re(OH)₃(CN)₃], алкоголяты Re(OR)₃, металлоорганические производные Re(CH₃)₃, Re(C₂H₅)₃, продукты взаимодействия Re₃Cl₉ с (C₆H₅)₃P, (C₆H₅)₃As, с бис-(диметилдиарсином) (CH₃)₄As₂, производные (π-C₅H₅)₂ReH, (π-C₅H₅)₂ReH₂⁺.

Соединения четырехвалентного рения

Известны многочисленные устойчивые соединения электроположительного четырехвалентного рения. Соединения семивалентного рения наиболее устойчивы, однако соединения рения(IV)

немногим уступают им и они гораздо более устойчивы, чем соответствующие соединения марганца.

В табл. 51 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений рения(IV).

В отличие от соединений марганца(IV) соединения рения(IV) легче превращаются в соединения рения(VII). Окисление соединений рения(IV) в соединения рения(VII) проводят в слабо кислой (HCl) или щелочной средах кислородом воздуха, Cl_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , солями Fe^{3+} и Ce^{4+} .

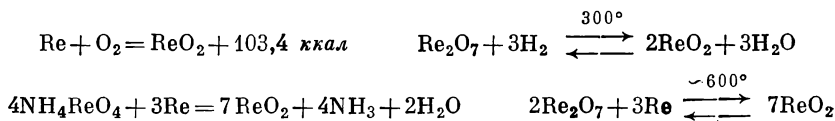
При нагревании ReO_2 на воздухе образуется Re_2O_7 (в отличие от соответствующего соединения MnO_2 , которое отдает кислород и превращается в MnO), а при нагревании в вакууме ReO_2 диспропорционирует на Re_2O_7 и металлический рений.

Нагревая соединения рения(IV) со щелочами, получают $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

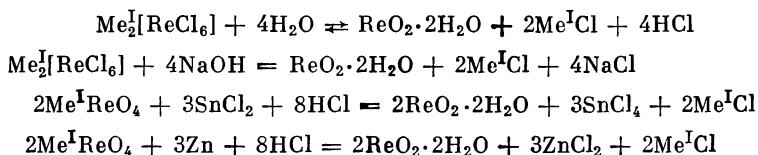
Соединения рения(IV) получают окислением металлического рения кислородом при нагревании или восстановлением метаперенатов сульфатом хрома(II) в H_2SO_4 (концентрация меньше 6 н.). В качестве восстановителей можно применять KI , SnCl_2 , TiCl_3 и CrCl_2 в 3—4 н. растворе HCl.

Рений(IV) входит в состав ряда анионов, например ReO_3^{2-} , $[\text{ReX}_6]^{2-}$, $[\text{Re}(\text{OH})\text{X}_5]^{2-}$ или $[\text{Re}(\text{OH})_n \text{X}_{6-n}]^{2-}$, $[\text{Re}_2\text{OX}_{10}]^{4-}$ (где X = галоген), $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{4-}$.

Двуокись рения, ReO_2 , получают нагреванием металлического рения в небольшом количестве кислорода, восстановлением Re_2O_7 или ReO_3 водородом или металлическим рением при нагревании в тугоплавкой стеклянной трубке и восстановительным пиролизом NH_4ReO_4 с металлическим рением:



Соединение $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают гидролизом при нагревании кислотосоелей типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{ReCl}_6]$, добавлением небольшого количества щелочей к кислотосолям $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{ReCl}_6]$, из соединений рения(V) при растворении их в воде, химическим или электрохимическим восстановлением метарениевой кислоты или метаперенатов в слабо кислых растворах:



Двуокись рения ReO_2 , полученная сухим путем или дегидратацией $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в вакууме при 650° , представляет собой слабо парамагнитный нелетучий коричнево-черный кристаллический порошок с плотностью $11,4 \text{ г/см}^3$; она устойчива в отсутствие кислорода и диспропорционирует на Re_2O_7 и металлический рений при нагревании без доступа воздуха или в вакууме. В присутствии кислорода воздуха нагревание ReO_2 ведет к превращению в Re_2O_7 — соединение желтого цвета.

Под действием окислителей, таких, как HNO_3 , H_2O_2 , хлорная или бромная вода, двуокись рения превращается в метарениевую кислоту HReO_4 . При обработке двуокиси рения без доступа воздуха конц. HCl и растворами хлоридов щелочных металлов (образуются кислотосоль общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$).

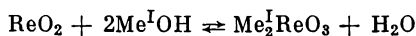
При нагревании двуокиси рения до $100\text{--}150^\circ$ в смеси фтора с азотом образуются ReOF_5 и ReO_2F_3 .

Нагревание ReO_2 в атмосфере хлора, брома, йода или газообразного HCl дает оксигалогениды рения(VII).

При алюмотермическом восстановлении или восстановлении водородом (500°) двуокись рения превращается в металлический рений.

У двуокиси рения кислотные свойства преобладают над основными.

Рениты, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_3$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$), образуются в отсутствие воздуха при сплавлении ReO_2 с гидроокисями или окислами щелочных металлов:



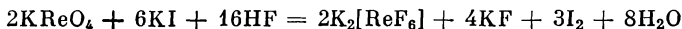
Рениты представляют собой диамагнитные черно-коричневые мелкие кристаллы, плохо растворимые в воде. Рениты превращаются в $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ под действием разбавленных кислот в присутствии воздуха и окисляются до гипоренатов $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_3$, метаперренатов $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ или мезоперренатов $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{ReO}_5$ под действием воздуха, H_2O_2 или HNO_3 .

Тетрафторид рения, ReF_4 , получают восстановлением ReF_6 водородом (200°), металлическим рением (500°) или SO_2 (400°) в платиновой трубке.

Соединение ReF_4 представляет собой синее твердое вещество с плотностью $5,38 \text{ г/см}^3$, т. пл. $124,5^\circ$ и т. кип. 795° . ReF_4 очищается перегонкой при 500° в приборе из платины в токе SO_2 , растворяется в воде с разложением и разъедает стекло при нагревании до $\sim 80^\circ$.

При растворении ReF_4 в 40%-ном растворе HF образуется темно-зеленый раствор, из которого при добавлении KF выпадают зеленые тригональные кристаллы $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$. Гексафтороренат калия обладает той же кристаллической структурой, что и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$,

и также может быть получен восстановлением $KReO_4$ иодистоводородной кислотой (или KI) в присутствии конц. Hf , нагреванием $K_2[ReBr_6]$ с фторидом одновалентного металла $Me^I F$ или $K_2[ReI_6]$ с KHF_2 .



Известны также соединения $Rb_2[ReF_6]$, $Cs_2[ReF_6]$.

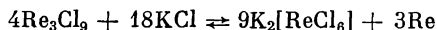
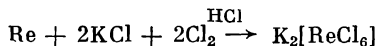
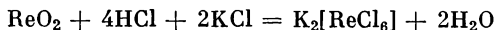
Тример тетрахлорида рения, Re_3Cl_{12} , получают в виде черного вещества обработкой $ReO_2 \cdot 2H_2O$ хлористым тионилем.

Гексахлорорениевая кислота, $H_2[ReCl_6]$, является сильной кислотой, которая образуется в водном растворе при присоединении 2 молей HCl к 1 молю $ReCl_4$, растворении ReO_2 в HCl или восстановлении метаперренатов иодистоводородной кислотой HI в конц. HCl без доступа воздуха.

Гексахлорорениды, $Me_2[ReCl_6]$ (где $Me^I = K^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , $[As(C_6H_5)_4]^+$), являются солями кислоты $H_2[ReCl_6]$. Соединения $K_2[ReCl_6]$, $Rb_2[ReCl_6]$, $Cs_2[ReCl_6]$, $(NH_4)_2[ReCl_6]$ окрашены в зеленый цвет, $Tl_2[ReCl_6]$ — в желтый и $Ag_2[ReCl_6]$ — в оранжевый. При нагревании с растворами щелочей гексахлорорениды диспропорционируют в соединения рения(II) и (VII):



Гексахлороренид калия, $K_2[ReCl_6]$, получают из растворов в результате восстановления $KReO_4$ иодидом калия или $H_6P_2O_4$, $CrCl_2$, $N_2H_4 \cdot HCl$ в присутствии конц. HCl или концентрированного раствора KCl , добавлением KCl к раствору ReO_2 в конц. HCl в отсутствие воздуха, обработкой конц. HCl продукта сплавления KCl с металлическим рением в токе хлора, нагреванием Re_3Cl_9 или $ReCl_5$ с KCl :



Соединение $K_2[ReCl_6]$ представляет собой желтовато-зеленые октаэдрические кристаллы с плотностью $3,34 \text{ г/см}^3$. Это соединение гидролизуются в нейтральных растворах до $ReO_2 \cdot nH_2O$, диспропорционирует в щелочных растворах, перегоняется при 1100° без разложения, восстанавливается нагреванием с металлическим калием до металлического рения, а при обработке избытком KCN

и H_2O_2 превращается в $\text{K}_3[\text{Re}^{5+}\text{O}_2(\text{CN})_4]$, который представляет собой оранжевые кристаллы, содержащие рений(V).

При растворении $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ в воде раствор приобретает интенсивно зеленый цвет благодаря образованию продукта гидролиза $\text{K}_2[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]$ и только спустя некоторое время или при нагревании выпадает $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействие водного раствора KCN с $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ дает серое вещество $\text{K}_4[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$.

Известна также соль $\text{K}_4[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]$ в виде коричневых мелких кристаллов, изоморфных аналогичному соединению рутения, которые растворяются в воде, гидролизуясь.

Общие формулы оксохлороренитов и гидроксохлороренитов — $\text{Me}_4[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]$, $\text{Me}_2[\text{Re}(\text{OH})\text{Cl}_5]$.

Тетрабромид рения, ReBr_4 , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании, термическим разложением кислоты $\text{H}_2[\text{ReBr}_6]$, диспропорционированием ReBr_5 под действием воды и упариванием досуха раствора HReO_4 с избытком HBr .



Существование соединения ReBr_4 не доказано, однако в некоторых работах сообщается, что оно окрашено в темно-красный цвет, под действием кислорода при $100\text{--}120^\circ$ превращается в ReO_3Br , образует аддукты с пиридином или *о*-фенантролином.

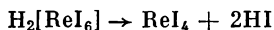
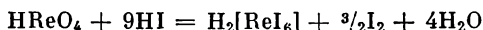
Гексаброморениты, $\text{Me}_2[\text{ReBr}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+), представляют собой темно-красные или кирпично-красные кристаллы.

Гексаброморенит калия, $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$, получают нагреванием металлического рения с KBr в парах брома, добавлением KBr к раствору, полученному путем растворения без доступа воздуха ReO_2 в HBr , восстановлением KReO_4 иодидом калия или $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_4$ в присутствии конц. HBr и концентрированного раствора KBr .

Соединение $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$ представляет собой темно-красные кубические кристаллы с плотностью $4,34 \text{ г/см}^3$; оно менее устойчиво, чем $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

Известны оксидоброморениты типа $\text{Me}_2[\text{Re}(\text{OH})\text{Br}_5]$.

Тетраиодид рения, ReI_4 , получают в результате упаривания досуха раствора, полученного восстановлением HReO_4 иодистой водородной кислотой:

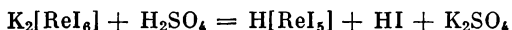


Соединение ReI_4 представляет собой гигроскопичное неустойчивое черное аморфное вещество, которое гидролизуется водой, превращаясь в $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, термически разлагается на Re_3I_9 ,

ReI_2 , ReI и иод при хранении в вакууме при комнатной температуре, растворяется в ацетоне и эфире, образуя коричневый раствор.

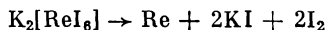
Гексаиодорений калия, $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$, получают восстановлением KReO_4 иодистоводородной кислотой в присутствии KI без доступа воздуха.

Соединение $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ представляет собой черно-коричневые кристаллы. При растворении в воде оно гидролизуется, образует фиолетовый раствор при растворении в ацетоне, реагирует с 20%-ной H_2SO_4 по уравнению



Согласно уравнению этой реакции $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ можно рассматривать как продукт взаимодействия $\text{K}[\text{ReI}_5]$ и KI .

Соединение $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ разлагается при нагревании (300°) в азоте и превращается в $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$ при нагревании (250°) в плавиковой кислоте.



Добавление KCN к раствору $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$ в метаноле приводит к образованию $\text{K}_3[\text{Re}^{5+}(\text{CN})_6]$.

Дисульфид рения, ReS_2 , получают сильным нагреванием порошкообразного металлического рения с избытком серы в атмосфере H_2S , нагреванием при 1000° (18 час) смеси стехиометрически необходимых количеств тонко измельченного рения и серы в закрытой кварцевой трубке, термическим разложением Re_2S_7 при температуре выше 250° в токе азота, нагреванием Re_2S_7 с серой в вакууме.



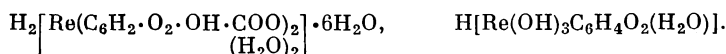
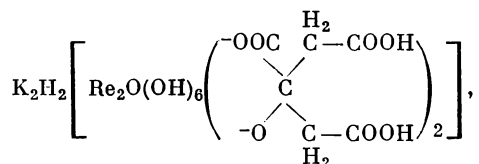
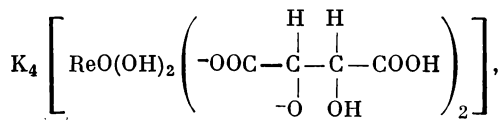
Дисульфид рения получают и в растворе путем пропускания H_2S через 0,1—2 н. солянокислый (0,1—10 н. сернокислый) раствор $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

Соединение ReS_2 сходно с MoS_2 , WS_2 и представляет собой черные гексагональные кристаллы с решеткой типа CdI_2 , плотностью $7,5 \text{ г/см}^3$ (25°), низкой твердостью (кристаллы мягкие). Это соединение устойчиво на воздухе при обычной температуре, легко летуче. При температуре выше 600° в избытке воздуха оно превращается в Re_2O_7 и SO_2 , в растворах NaOH , Na_2S , HCl , H_2SO_4 растворяется с трудом. ReS_2 является катализатором реакции дегидрирования спиртов.

Под действием азотной кислоты дисульфид рения превращается в HReO_4 и серу или серную кислоту. При 1000° ReS_2 восстанавливается водородом до металлического рения.

Хелатные соединения

Кипячение ReO_2 или $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ с щавелевой, винной, лимонной, галловой кислотами или пирокатехином дает различные устойчивые хелатные соединения рения: $\text{H}_2[\text{Re}(\text{OH})_4\text{C}_2\text{O}_4]$,



Эти соединения обладают диамагнитными свойствами и разлагаются щелочами, причем осаждается $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Помимо приведенных известны и другие соединения рения(IV), например диселенид ReSe_2 , гексатиоцианаторенаты(IV) $\text{Me}_2^+[\text{Re}(\text{NCS})_6]$.

Соединения пятивалентного рения

Известно небольшое число соединений рения(V). Эти соединения устойчивы в кислой среде (~ 8 н.), легко диспропорционируют в воде на соединения рения(IV) и (VII):



Большая скорость реакции диспропорционирования определяет малую устойчивость соединений рения(V). Вследствие склонности к диспропорционированию большинство соединений рения(V) легко разлагается в нейтральных щелочных или слабо кислых растворах.

Примеры соединений рения(V): Re_2O_5 , ReF_5 , ReCl_5 , ReBr_5 , соли, содержащие анионы ReO_3^- , $[\text{ReOCl}_4]^-$, $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, $[\text{ReF}_6]^-$, $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{ReO}_2(\text{NCS})_4]^{3-}$, соли, содержащие катионы $[\text{ReO}_2\text{Py}_4]^+$, $[\text{ReO}(\text{OH})\text{Py}_2]^{2+}$, $[\text{ReO}_2\text{En}_2]^+$, $[\text{ReO}(\text{OH})\text{En}_2]^{2+}$, $[\text{Re}(\text{OH})_2\text{En}_2]^{3+}$, соединения типов $\text{ReOX}_3(\text{PR}_3)_2$, $\text{N} \equiv \text{ReX}_2(\text{PR}_3)_2$, $\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{PR}_3)_2$ (где $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{En} =$ этилендиамин, $\text{X} =$ галоген).

Соединения рения(V) образуются путем восстановления соединений рения(VII) в сильно кислой среде. Для восстановления Re^{7+}

в конц. H_2SO_4 применяют Cr^{2+} или амальгаму висмута, а в разб. HCl — SnCl_2 в присутствии оксалат- или тартрат-анионов.

На воздухе соединения рения(V) легко окисляются до соединений рения(VII). Для окисления соединений рения(V) используют KMnO_4 , KIO_3 , HgCl_2 и цериевые соли.

Рений(V) проявляет склонность к образованию окрашенных координационных соединений. Многие из комплексов рения(V) содержат кислород.

Оксид рения(V), Re_2O_5 , получают электролитическим восстановлением метаперренатов (или 0,24 н. раствора HReO_4) в конц. H_2SO_4 или термическим разложением $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$.

Соединение Re_2O_5 представляет собой синее вещество, плохо растворимое в воде, ралагающееся примерно при 200° .

Гиперенаты, Me^IReO_3 (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , $1/2\text{Ba}^{2+}$), мало устойчивы, их получают сплавлением смеси стехиометрически необходимых количеств ReO_2 и Me^IReO_4 с избытком щелочи без доступа воздуха.

Гиперенат натрия, NaReO_3 , получают в результате продолжительного нагревания смеси ReO_2 , NaReO_4 и NaOH при 700° без доступа воздуха.

Соединение NaReO_3 выделяют в виде желтых кристаллов, оно диспропорционирует на Na_2ReO_3 и NaReO_4 в отсутствие щелочей, окисляется на воздухе до NaReO_4 , а в присутствии воды или кислот превращается в ReO_2 и NaReO_4 . В твердом состоянии NaReO_3 хранится в водном или спиртовом растворе NaOH без доступа воздуха.

Пентафторид рения, ReF_5 , представляет собой желтовато-зеленое вещество с т. пл. 48° и т. кип. $221,3^\circ$.

Известен *окситрифторид рения(V)*, ReOF_3 , — нелетучее соединение черного цвета.

Пентахлорид рения, ReCl_5 , получают действием CCl_4 на нагретый до 400° Re_2O_7 в закрытой трубке из тугоплавкого стекла, а также в результате взаимодействия избытка хлора с нагретым до 120 — 200° порошкообразным металлическим рением и последующей перегонкой в вакууме образовавшегося продукта. При хлорировании рения образуются ReOCl_4 (т. кип. 223°), ReCl_5 (т. кип. 327°) и Re_3Cl_9 (т. кип. 827°).

Соединение ReCl_5 представляет собой черное твердое вещество с т. пл. 275° и т. кип. 327° (пары красновато-коричневого цвета); его очищают перегонкой в атмосфере хлора или в вакууме. При перегонке в атмосфере азота ReCl_5 превращается в Re_3Cl_9 и хлор, при нагревании на воздухе окисляется до ReOCl_4 и ReO_3Cl , проявляет склонность к диспропорционированию на соединения рения(IV) и (VII), гидролитически разлагается водой на $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HReO_4 и хлор, растворяется в конц. HCl , образуя зеленый раствор, содержащий HReO_4 , $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$ и хлор, вос-

становливаются при нагревании под действием KCl , превращаясь в $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ с высвобождением хлора.

Оксопентахлорорениевая кислота, $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$, мало устойчива и не была выделена в свободном состоянии; она образуется в водном растворе при восстановлении HReO_4 в конц. HCl .

Оксопентахлороренат калия, $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают обработкой HReO_4 , растворенной в конц. HCl , иодидом калия или добавлением KCl к зеленому раствору, полученному электролитическим восстановлением KReO_4 в конц. HCl .

Соединение $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленовато-желтые кристаллы, устойчивые в твердом состоянии, гидролитически разлагающиеся на $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и метаперренаты под действием воды, легко окисляющиеся на воздухе до KReO_4 , плохо растворимые в конц. HCl .

Оксопентахлороренат аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{ReOCl}_5]$, получают действием NH_4I на HReO_4 , растворенную в конц. HCl ; это зеленовато-желтые кристаллы, растворимые в конц. HCl .

Пентабромид рения, ReBr_5 , получают действием паров брома на нагретый до 650° металлический рений.

Соединение ReBr_5 представляет собой зеленовато-белое твердое вещество, которое очищают перегонкой в токе брома; оно разлагается на Re_2Br_9 и бром при нагревании в вакууме или токе азота и гидролитически разлагается водой на соединения рения(IV) и (VII).

Диоксотетрацианоренаты, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ti}^+$).

Диоксотетрацианоренат калия, $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$, получают обработкой $\text{K}_2[\text{Re}^{4+}\text{Cl}_6]$ избытком KCN и H_2O_2 , действием спиртового раствора KCN на $\text{K}_2[\text{Re}^{5+}\text{OCl}_5]$, окислением $\text{K}_4[\text{Re}^{4+}\text{O}_2(\text{CN})_4]$ в среде KCN или восстановлением KReO_4 в присутствии KCN .

Соединение $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ представляет собой оранжевые кристаллы, которые легко растворимы в воде, устойчивы в щелочах и неустойчивы в кислотах.

Диоксотетрацианоренат натрия, $\text{Na}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают в результате восстановления NaReO_4 гидразином в присутствии NaCN . Это также оранжевые кристаллы.

Диоксотетрацианоренат таллия, $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$, неустойчив в воде при обычной температуре и образуется в результате обработки $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ растворами солей таллия(I).

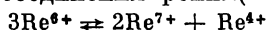
Помимо приведенных, известны и другие соединения рения(V), например: $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{NCS})_4]$, $\text{ReOX}_3 \cdot (\text{PR}_3)_2$, $\text{ReOX}_3 \cdot (\text{AsR}_3)_2$, $\text{ReOX}_3 \cdot (\text{SbR}_3)_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NCS}^-$), нитридокомплексы $\text{N} \equiv \text{ReX}_2(\text{PR}_3)_6$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{ReOCl}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{ReF}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ и т. д.), $[\text{ReO}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}_2\text{En}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}(\text{OH})\text{En}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Re}(\text{OH})_2\text{En}_2]\text{Cl}_3$ (где $\text{En} =$ этилендиамин), $[\text{ReO}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{Cl}_4$, $[\text{ReO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$, $\text{ReO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{X}_2(\text{PR}_3)_2$, оксалато- и тартратокомплексы.

Соединения шестивалентного рения

Известно небольшое число соединений рения(VI), мало устойчивых и, следовательно, химически активных.

Примерами соединений рения(VI) могут служить: ReO_3 , ренаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$), гексагалогениды ReF_6 , ReCl_6 , оксигалогениды ReOF_4 , ReO_2F_2 , ReOCl_4 , ReOBr_4 , ReO_2Br_2 , октацианоренаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Re}(\text{CN})_8]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+$).

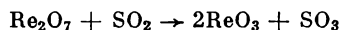
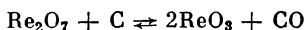
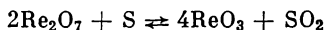
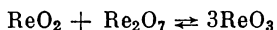
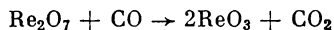
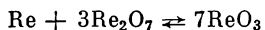
Для соединений рения(VI) характерна склонность к диспропорционированию на соединения рения(IV) и (VII):



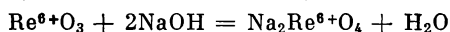
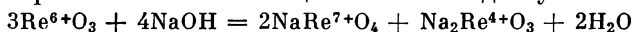
Диспропорционирование происходит в результате нагревания соединений Re^{6+} под действием воды и в некоторых случаях под действием щелочей.

В отличие от соединений марганца(VI) соединения Re^{6+} мало устойчивы в водном растворе. Их получают восстановлением соединений рения(VII) или окислением соединений рения(III), (IV) или (V).

Трехокись рения, ReO_3 , получают окислением без доступа воздуха порошкообразного металлического рения окисью рения(VII) Re_2O_7 при 300° в кварцевой трубке, нагреванием (145°) смеси Re_2O_7 с ReO_2 , восстановлением Re_2O_7 углеродом, окисью углерода, серой или двуокисью серы при нагревании и неполным окислением на воздухе или в кислороде тонко измельченного металлического рения или окислов рения низших степеней окисления:



Соединение ReO_3 представляет собой очень слабо парамагнитные блестящие красные кубические кристаллы с плотностью $6,9 \text{ г/см}^3$; они устойчивы на воздухе при температурах ниже 110° , окисляются до Re_2O_7 на воздухе при повышенной температуре. Это соединение диспропорционирует на ReO_2 и Re_2O_7 при температурах выше 300° в вакууме (в отсутствие воздуха) или на рениты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_3$ и метаперренаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ при кипячении с концентрированными щелочами. Оно не реагирует с водой, разб. HCl или разбавленными растворами щелочей и превращается в ренаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_4$ при сплавлении со щелочами без доступа воздуха:

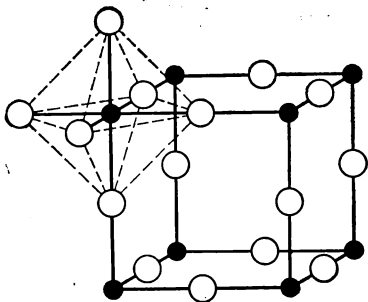


Трехокись рения восстанавливается при нагревании водородом или SnCl_2 , KI в кислой среде и окисляется до HReO_4 азотной кислотой.



ReO_3 имеет кубическую центрированную кристаллическую решетку (рис. 22), в которой каждый атом рения октаэдрически окружен атомами кислорода. Такой же тип решетки у WO_3 и CrO_3 .

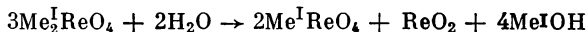
Рениевая кислота, H_2ReO_4 , была получена только в водном растворе восстановлением раствора HReO_4 активным водородом или растворением в азотной кислоте металлического рения, его сульфидов или окислов низших степеней окисления.



● Re
○ O

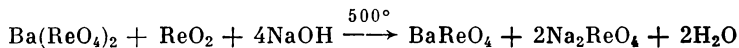
Водный раствор H_2ReO_4 имеет красновато-желтый цвет, он неустойчив из-за склонности Re^{6+} к диспропорционированию.

Ренаты, $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$), соответствуют манганатам. Они окрашены в зеленый цвет, в большей степени являясь окислителями, чем восстановителями, были получены в растворах, но не выделены в свободном виде из-за неустойчивости и склонности к диспропорционированию в воде и спиртах.

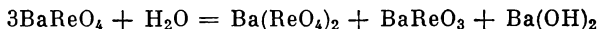


При сплавлении (500°) метаперренатов щелочных металлов с ReO_2 и NaOH (или KOH) образуются гипоренаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{Re}^{5+}\text{O}_3$, которые при охлаждении окисляются в неустойчивые ренаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{ReO}_4$ зеленого цвета.

Ренат бария, BaReO_4 , имеет зеленый цвет, устойчив в присутствии щелочей и выделяется в виде остатка, когда холодный продукт сплавления $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ с ReO_2 и NaOH промывают спиртом.



Спирт удаляет избыток гидроокиси натрия, после чего под действием воды BaReO_4 разлагается по уравнению



Если поддерживать избыток NaOH , то при добавлении малых количеств воды гидролиз и диспропорционирование BaReO_4 не происходят.

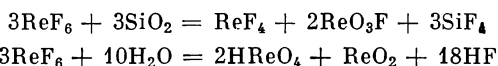
Гексафторид рения, ReF_6 , получают действием фтора (в отсутствие кислорода и хлора) на порошкообразный металлический рений, нагретый до 125° в трубке, сделанной из флюорита. Для

конденсирования паров ReF_6 трубка охлаждается снаружи жидким воздухом.



Светло-желтые кристаллы ReF_6 плавятся при $18,7^\circ$, превращаясь в светло-желтую жидкость с плотностью $3,62 \text{ г/см}^3$ и т. кип. $35,6^\circ$.

Соединение ReF_6 очень реакционноспособно, действует на кремнезем (соответственно на стекло) при $\sim 30^\circ$, реагирует с водой и жирами:



Кислород с ReF_6 образует $\text{Re}^{7+}\text{O}_2\text{F}_3$ и $\text{Re}^{7+}\text{OF}_5$.

Гексафторид рения восстанавливается до ReF_4 водородом (200°), окисью углерода (300°), двуокисью серы ($380\text{—}400^\circ$) или металлическим рением (500°). При еще более высокой температуре ReF_6 может быть восстановлен до металлического рения.

Жидкий ReF_6 с фторидами щелочных металлов образует фторосоли, содержащие анион $[\text{ReF}_8]^{2-}$.

При гидролизе $\text{K}_2[\text{ReF}_8]$ получают синее соединение $\text{K}[\text{ReOF}_5]$; оно растворимо в эфирах и кетонах и гидролитически разлагается водой.

О к с и ф т о р и д ы, Re^6+OF_4 и $\text{Re}^6+\text{O}_2\text{F}_2$. При действии смеси фтора с кислородом на порошкообразный металлический рений, нагретый до $125\text{—}300^\circ$ в трубке из флюорита, образуется смесь ReF_6 с ReOF_4 и FeO_2F_2 .

Компоненты смеси ReF_6 , ReOF_4 , ReO_2F_2 разделяют фракционной перегонкой в вакууме.

Окситетрафторид рения, ReOF_4 , представляет собой синий порошок с т. пл. $39,7^\circ$ и т. кип. $62,7^\circ$.

Диоксидифторид рения, ReO_2F_2 , получают в виде белого порошка, который плавится при 156° без разложения.

Гексахлорид рения, ReCl_6 , получают пропусканием хлора (очищенного от кислорода) над нагретым до 600° в атмосфере азота металлическим рением.

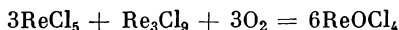
Соединение ReCl_6 представляет собой коричнево-зеленые кристаллы, которые плавятся при $\sim 22^\circ$, переходя в темно-коричневую жидкость, превращающуюся при легком нагревании в зеленые пары. Очищают ReCl_6 перегонкой в токе хлора. Для конденсации используют U-образную стеклянную трубку, охлаждаемую снаружи водой и льдом.

В результате гидролитического разложения ReCl_6 образуются HReO_4 , ReO_2 и HCl :

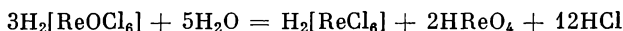
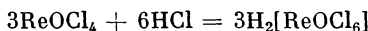


Действием кислорода на ReCl_6 при нагревании получают $\text{Re}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$.

Окситетрахлорид рения, ReOCl_4 , получают нагреванием (150°) смеси ReCl_5 и Re_3Cl_9 в атмосфере кислорода:



Твердое коричнево-зеленое соединение ReOCl_4 имеет т. пл. 28° , т. кип. 223° , растворяется в конц. HCl , образуя коричневый раствор кислоты $\text{H}_2[\text{Re}^{6+}\text{OCl}_6]$, которая в водной среде диспропорционирует:



Была выделена калиевая соль этой кислоты $\text{K}_2[\text{ReOCl}_6]$, которая неустойчива и легко гидролизуеться.

При действии газообразного или жидкого аммиака на ReOCl_4 при 300° образуются хлорид оксидиамидорения(VI) $\text{ReO}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2$ и NH_4Cl :



Окситетрабромид рения, ReOBr_4 , получают действием паров брома на ReO_2 . Он представляет собой синие кристаллы, которые разлагаются при нагревании выше 80° или под действием воды:



Диоксидибромид рения, ReO_2Br_2 , получают действием паров брома на Re_2O_7 . Он представляет собой неустойчивое соединение, которое разлагается при 60 — 70° до начала плавления.

Помимо приведенных соединений известны октацианоренаты типа $\text{Me}_2[\text{Re}(\text{CN})_8]$.

Соединения семивалентного рения

Семивалентное состояние более характерно для рения, чем для марганца. Известны многочисленные соединения рения(VII).

В качестве примеров соединений рения(VII) можно назвать: гидрид $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$, окись рения(VII) Re_2O_7 , метаперренаты с анионом ReO_4^- , мезоперренаты с анионом ReO_5^{3-} , тиоперренаты с анионами ReO_3S^- , ReS_4^- , гептафторид ReF_7 , оксигалогениды ReOF_5 , ReO_2F_3 , ReO_3F , ReO_3Cl , ReO_3Br , гептасульфид Re_2S_7 , гептаселенид Re_2Se_7 . Из этих соединений Re_2O_7 и перренаты (мета- и мезо-) наиболее устойчивы.

При гидролизе оксигалогенидов рения(VII) в воде образуются метарениевая кислота и соответствующий галогеноводород.

При описании различных состояний валентности было показано, что диспропорционирование соединений рения средних степе-

ней окисления приводит в большинстве случаев к образованию соединений рения(VII) и (IV).

Соединения семивалентного рения более устойчивы, чем четырехвалентного, в противоположность аналогичным соединениям марганца. Кроме того, ReO_4^- не фиолетовый, как MnO_4^- , а бесцветный анион. В присутствии щелочей метаперренаты превращаются в мезоперренаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_5$, а не в соединения рения(VI), как можно было бы ожидать по аналогии с соединениями марганца.

Комплексный гидрид рения и калия, $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$. При восстановлении KReO_4 металлическим калием в этиленdiamине с последующей экстракцией изопропиловым спиртом (для удаления гидроокиси калия) было получено диамагнитное белое твердое вещество, соответствующее формуле $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$.

На основании спектров ЯМР, данных рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов было доказано наличие связи $\text{Re} - \text{H}$. Анион $[\text{ReH}_9]^{2-}$ имеет структуру, изображенную на рис. 23. Расстояние $\text{Re} - \text{H}$ равно 1,68 Å.

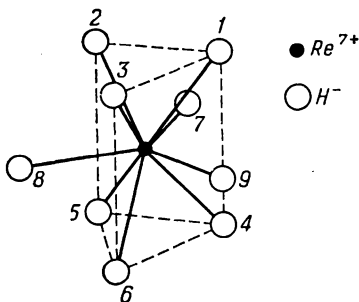


Рис. 23. Структура $[\text{ReH}_9]^{2-}$.

При восстановлении метаперренатов $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ в солянокислом или сернокислом растворе амальгамой цинка или натрия при температуре $\sim 5^\circ$ в атмосфере газообразной CO_2 были получены бесцветные растворы с восстановительными свойствами, которые содержали анион $[\text{ReH}_9]^{2-}$. Наличие связи $\text{Re} - \text{H}$ у этих соединений в растворе было доказано при помощи спектрофотометрических измерений в инфракрасной области.

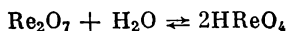
Раньше ошибочно считали (по аналогии с галогенидами), что рений образует рениды, т. е. вместо $\text{K}_2[\text{Re}^{7+}\text{H}_9]$ писали KRe , $\text{K}[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_n]$, соответственно $\text{K}[\text{Re}(\text{H}_2\text{O})_4]$, $\text{K}[\text{HRe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, $\text{K}[\text{H}_2\text{Re}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

Безводная окись рения(VII) (ангидрид метарениевой кислоты), Re_2O_7 , получается нагреванием порошкообразного металлического рения в кислороде или сухом воздухе выше 150° или осторожным выпариванием метарениевой кислоты досуха:



Соединение Re_2O_7 представляет собой слабо диамагнитные желтые (или бесцветные при -80°) гексагональные кристаллы с плотностью примерно $6,2 \text{ г/см}^3$, т. пл. 304° и т. кип. 355° ; оно сублимируется, начиная от 220° , гигроскопично и растворяется в воде, спирте, эфире, хлороформе, ацетоне и уксусной кислоте.

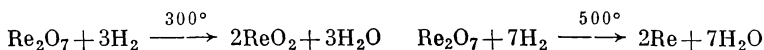
При растворении Re_2O_7 в воде образуется метарениевая кислота:



При действии диоксиана на Re_2O_7 образуется гигроскопичный серый порошок, который плавится при $90-100^\circ$.

Действием сухого H_2S на Re_2O_7 при 80° получают черный Re_2S_7 .

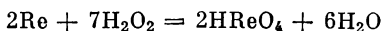
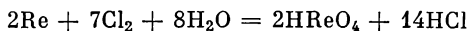
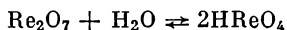
При нагревании Re_2O_7 может быть восстановлен водородом до ReO_2 или до металлического рения, а металлическим рением — до ReO_3 или ReO_2 ; SO_2 и CO восстанавливают Re_2O_7 до ReO_3 .



Перекись рения, ReO_4 или Re_2O_8 , получают нагреванием мелко измельченного металлического рения в кислороде при 150° или нагреванием Re_2O_7 в кислороде.

Соединение ReO_4 представляет собой красновато-желтый кристаллический порошок с плотностью $\sim 8,4 \text{ г/см}^3$, который под действием ультрафиолетового облучения или при нагревании превращается в Re_2O_7 с выделением кислорода; ReO_4 восстанавливается при нагревании водородом или SO_2 до металлического рения, растворяется в воде, образуя раствор, из которого выделяется кислород и остается HReO_4 , окисляет H_2S , титановые и ванадиевые кислоты.

Метарениевая кислота (часто называемая *рениевой кислотой*), HReO_4 , образуется при растворении Re_2O_7 в воде, нагревании водной суспензии порошкообразного металлического рения с хлорной водой или перекисью водорода (избыток окислителя разрушают кипячением), растворении порошка металлического рения в 30%-ной HNO_3 на холоду или в конц. H_2SO_4 при нагревании (уравнения реакций приведены на стр. 446), пропускании водного раствора метаперренатов щелочных металлов через катионообменную смолу типа R — H.



Для разрушения избытка H_2O_2 водный раствор HReO_4 кипятят с платиновой чернью.

Водный раствор HReO_4 — сильная кислота. Она бесцветна, может быть экстрагирована амиловым спиртом, не выделяется в свободном состоянии, растворима в органических основаниях, растворяет металлы, обладающие восстановительными свойствами, и образует соли, именуемые метаперренатами.

Анион ReO_4^- может быть экстрагирован из кислой среды три-*n*-бутилфосфатом $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, а из щелочной среды — циклическими аминами.

М е т а п е р р е н а т ы (соли метарениевой кислоты) образуются при сплавлении порошка металлического рения с щелочами в токе кислорода, действием HReO_4 на окислы, гидроокиси или карбонаты многих металлов или на различные органические основания. Получение трудно растворимых метаперренатов основано на обработке растворов, содержащих анион ReO_4^- , растворами солей многих катионов. Для промышленного получения NH_4ReO_4 метаперренат калия пропускают через анионообменную смолу, а затем элюируют анион водным раствором аммиака.

В зависимости от природы катиона могут существовать следующие метаперренаты: $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Cu}^+$ и $1/2 \text{Hg}_2^{2+}$), $\text{Me}^{\text{I}}\text{ReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$), $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ и Ni^{2+}), $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$), $\text{Me}^{\text{II}}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$), $\text{Me}^{\text{III}}(\text{ReO}_4)_3 \cdot (2 \text{ или } 4)\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}$), $[\text{Me}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3$ (где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), $[\text{Me}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_2]\text{ReO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ag}^+$).

Известны также метаперренаты, в состав катионов которых входят различные органические основания, например метаперренаты нитрона $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{H}]\text{ReO}_4$, 2,2'-дипиридила $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{H}]\text{ReO}_4$, 2,2',2''-трипиридила $[\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{H}]\text{ReO}_4$, бруцина, стрихнина, пиридина, тетрафенилфосфония $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$, тетрафениларсония $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{ReO}_4$.

Известны основные метаперренаты, например $\text{Hg}_2(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$

Как правило, метаперренаты имеют более низкую растворимость и большую термическую устойчивость, чем соответствующие перхлораты и перманганаты. Если проследить за поведением при нагревании KReO_4 , KMnO_4 , KClO_4 и KIO_4 , можно установить, что KReO_4 плавится при 518° и кипит при 1370° , в то время как KMnO_4 разлагается при 200° , KClO_4 — при 400° и KIO_4 — при 600° . Примерами соединений рения с низкой растворимостью являются метаперренаты калия, рубидия, цезия, таллия, серебра, нитрона и стрихнина.

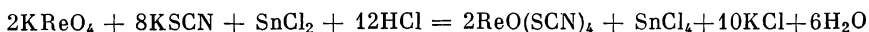
Метаперренаты щелочных металлов и аммония бесцветны, плавятся без разложения, за исключением NH_4ReO_4 , кристаллизуются без воды, за исключением $\text{LiReO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, восстанавливаются при 1000° водородом до металлического рения, восстанавливаются до $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Re}^{4+}\text{Cl}_6]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Re}^{3+}\text{Cl}_6]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Re}^{2+}\text{Cl}_4]$ при нагревании под давлением в автоклавах с водородом и конц. HCl , превращаются в оксигалогениды Re^{7+} под действием галогенов.

В табл. 52 приведены значения плотностей и температур плавления метаперренатов щелочных металлов.

Таблица 52

Метаперренаты	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °C
LiReO ₄ ·2H ₂ O	3,69	87,5
NaReO ₄	5,24	414
KReO ₄	4,38	518
RbReO ₄	4,73	598
CsReO ₄	4,76	616

При обработке метаперренатов в кислой среде смесью KSCN с SnCl₂ образуется оранжево-желтое соединение ReO(SCN)₄, которое может быть экстрагировано эфиром, бутилацетатом или циклогексаном.



Анион ReO₄⁻ обладает меньшей окислительной способностью, чем анион MnO₄⁻, более устойчив и труднее восстанавливается.

В общем случае, чем в более кислой среде осуществляется восстановление метаперренатов (или HReO₄), тем больше валентность рения в восстановленном соединении.

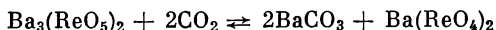
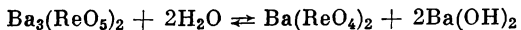
В щелочной среде анион ReO₄⁻ может быть восстановлен электролитически до металлического рения или до соединений рения(I) с помощью металлов Na, K, Cs и др. Цинк и кадмий восстанавливают анион ReO₄⁻ в 0,2 н. солянокислом растворе до ReO₂; как побочные продукты реакции образуются ReO и Re₂O. В 3—4 н. солянокислом растворе анион ReO₄⁻ восстанавливают с помощью Sn²⁺, Cr²⁺, Ti³⁺, V²⁺ и других металлов до ReCl₄. В сильно солянокислой среде ReO₄⁻ восстанавливается SnCl₂ только до ReCl₅. Дихлорид хрома может восстановить ReO₄⁻ в солянокислой среде до Re₃Cl₉. При описании получения металлического рения были приведены реакции восстановления KReO₄ и NH₄ReO₄ водородом при нагревании.

Мезоперренаты, Me^{II}(ReO₅)₂ (где Me^{II} = Ba²⁺, Sr²⁺, 2Na⁺, 2K⁺), являются солями гипотетической кислоты H₃ReO₅, которая не была выделена в свободном состоянии.

При нагревании металлического рения или ReO₂ с расплавленной щелочью в присутствии воздуха, перекиси водорода, KNO₃ или KClO₃ образуется мезоперренат красного цвета Me^IReO₅ (где Me^I = K⁺, Na⁺).

При сплавлении Ba(ReO₄)₂ с NaOH или при смешивании насыщенных растворов Ba(OH)₂ (или концентрированного раствора

NaOH) с $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ при 100° в отсутствие двуокиси углерода образуется $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$. Мезоперренат бария $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ представляет собой зеленовато-желтые кристаллы, устойчивые на воздухе и разлагающиеся под действием воды и двуокиси углерода:



Гептафторид рения, ReF_7 , получают пропусканием фтора под давлением ~ 250 мм рт. ст. над порошком металлического рения, нагретого до $300\text{--}400^\circ$.

ReF_7 представляет собой светло-желтое твердое вещество с т. пл. $48,3^\circ$.

Оксипентафторид рения, ReOF_5 , получают при обработке ReO_2 или KReO_4 смесью фтора с азотом при 150° .

ReOF_5 представляет собой кристаллы кремового цвета с т. пл. $34,5^\circ$, т. кип. 55° ; они дымят во влажном воздухе, гидролизуются в воде с образованием HReO_4 и HF и действуют на влажное стекло.

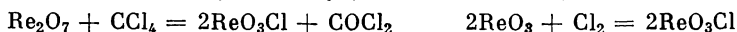
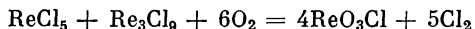
Диокситрифторид рения, ReO_2F_3 , образуется наряду с ReOF_5 по способу, описанному выше, и отделяется от последнего фракционной перегонкой. Соединение ReO_2F_3 представляет собой желтый порошок, дымящий во влажном воздухе, с т. пл. 95° , т. кип. 200° ; он гидролизуется водой с образованием HReO_4 и HF и действует на влажное стекло.

При взаимодействии трифторида брома с KReO_4 получают гигроскопичные желтые кристаллы диоксотетрафтороперрената калия $\text{K}[\text{ReO}_2\text{F}_4]$, которые гидролизуются водой.

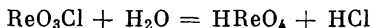
Были получены соли общей формулы $\text{Me}^I[\text{ReO}_2\text{F}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}$).

Триоксифторид рения (фторид перренила), ReO_3F , получают действием IF_5 на KReO_4 или плавиковой кислоты на ReO_3Cl . Он представляет собой желтый порошок с т. пл. 147° и т. кип. 164° .

Триоксихлорид рения (хлорид перренила), ReO_3Cl , получают окислением воздухом (или кислородом) или окисью рения Re_2O_7 смеси ReCl_5 с Re_3Cl_9 , действием CCl_4 на Re_2O_7 и прямым хлорированием ReO_3 при $160\text{--}190^\circ$.



ReO_3Cl представляет собой бесцветную двупреломляющую жидкость, которая кипит при 131° , затвердевает при $4,5^\circ$, становится пурпурной под действием солнечного света, превращается в HReO_4 и HCl при гидролитическом разложении во влажном воздухе.

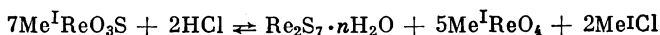
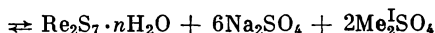
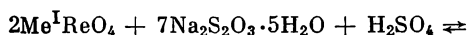


Триоксидбромид рения (бромид перренила), ReO_3Br , получают действием кислорода на ReBr_4 при $100\text{--}120^\circ$ или перегонкой над Re_2O_7 продукта, полученного нагреванием порошкообразного металлического рения в смеси кислорода и паров брома.

ReO_3Br представляет собой белое твердое вещество с т. пл. $39,5^\circ$ и т. кип. 163° , которое гидролизуется водой, превращаясь в HReO_4 и HBr .

Сульфид рения, Re_2S_7 , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании или нагреванием газообразного H_2S с Re_2O_7 .

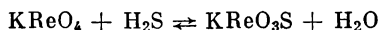
$\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образуется при насыщении сероводородом 2—6 н. растворов HCl , содержащих перренат-ион ReO_4^- , при добавлении $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ к горячему раствору 2—7 н. H_2SO_4 или 1—4 н. HCl , содержащих перренат-ионы ReO_4^- , и при подкислении растворов тиоперренатов $\text{Me}^I\text{ReO}_3\text{S}$:



Соединение Re_2S_7 представляет собой черно-коричневый порошок (или тетраэдрические кристаллы) с плотностью $4,87 \text{ г/см}^3$; разлагается на ReS_2 и серу при нагревании (600°) в вакууме, восстанавливается при нагревании в токе водорода до металлического рения, превращается в Re_2O_7 и SO_2 при сжигании на воздухе, окисляется до HReO_4 азотной кислотой, бромной водой или H_2O_2 , превращается в тиоперренаты при растворении в растворах сульфидов щелочных металлов и обладает каталитическими свойствами.

Тиоперренаты $\text{Me}^I\text{ReO}_3\text{S}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$).

При длительном пропускании H_2S через нейтральный концентрированный холодный раствор метаперрената калия образуется зеленовато-желтый раствор, который содержит *тиоперренат калия*, KReO_3S :



При обработке раствора KReO_3S нитратом таллия выпадает желтая соль TiReO_3S , которая мало растворима в воде и спирте.

Перекись водорода, бромная вода и HNO_3 окисляют анион ReO_3S^- до перренат-аниона ReO_4^- .

Водные растворы тиоперренатов при подкислении разлагаются с образованием Re_2S_7 .

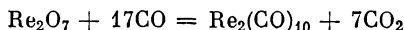
Тиорениевая кислота, HReO_3S , не выделена в свободном состоянии. Она получена только в водном растворе и является сильной кислотой.

При действии H_2S на перренаты в щелочной среде можно получить анионы, содержащие больше серы, например ReS_4^{2-} .

Селенид рения, Re_2Se_7 , получают действием H_2Se на раствор KReO_4 в присутствии KOH . Он представляет собой черный порошок, который при нагревании восстанавливается водородом до металлического рения и разлагается на ReSe_2 и элементный селен при 330° .

Помимо приведенных известны и другие соединения рения(VII), например, $\text{ReO}_2(\text{SO}_3\text{F})_3$, $\text{ReO}_3(\text{SO}_3\text{F})$, $\text{ReO}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}_2$, $\text{NH}_4[\text{ReO}_2\text{Cl}_4]\text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Карбонилы рения. *Димер пентакарбонила рения*, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, получают действием окиси углерода на Re_2O_7 при 250° в автоклаве под давлением 200 ат:



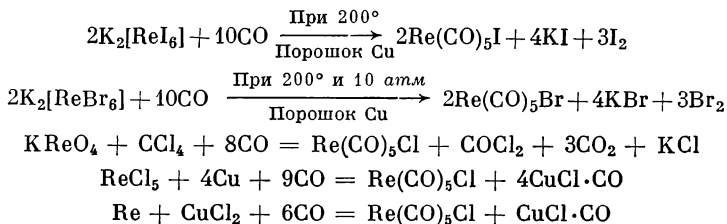
Вместо Re_2O_7 можно использовать ReO_2 , ReO_3 и метаперренаты. Сульфид рения Re_2S_7 превращается в $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ под действием окиси углерода в присутствии водорода или влаги.

Ковалентное соединение $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ представляет собой бесцветные мелкие кристаллы, которые плавятся при 177° в закрытой трубке, разлагаются при нагревании выше этой температуры (а именно при 400°), сублимируются при нагревании выше 140° и растворяются в гексане или диоксане. Это соединение превращается в галогенид карбонила $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ под действием галогенов, разлагается концентрированными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4) при нагревании, не взаимодействует с разбавленными растворами кислот или щелочей и взаимодействует с аминами, превращаясь в аминоксиды, например $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Pu}_2$, $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Phen}$ (где $\text{Pu} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, и Phen — фенантролин).

В соединении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ атомы рения расположены в центрах двух октаэдров, соединенных общей вершиной, в остальных вершинах которых расположены группы CO . Октаэдрические группы молекулы $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ повернуты на 45° . В соединении $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ расстояние $\text{Re} - \text{Re}$ равно 3,02 А, а ковалентная связь $\text{Re} - \text{CO}$ равна 2,56 А.

Галогенокарбонилы рения, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$, представляют собой бесцветные (или светло-желтые) кристаллы, не имеющие запаха, устойчивые на воздухе, сублимирующиеся без разложения в атмосфере CO , трудно растворимые в воде и растворяющиеся в бензоле и лигроине.

Галогенокарбонилы могут быть получены по следующим реакциям:

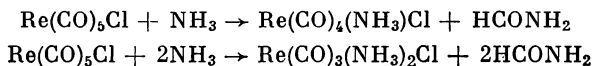


С избытком цианидов щелочных металлов галогенокарбонил $Re(CO)_5X$ образует очень хорошо растворимые соли общей формулы $MeI[Re(CO)_4(CN)_2]$. При нагревании галогенокарбонил $Re(CO)_5X$ в инертном растворителе образуются галогенокарбонилы типа $[Re(CO)_4X]_2$:



Известны также галогенотетракарбонильные производные $Re(CO)_4X_2$.

Аминозамещенные карбонильные производные. При действии жидкого аммиака или различных органических аминов на растворенные в бензоле или лигроине галогенокарбонилы рения образуются аминозамещенные карбонильные производные:



С анилином было получено соединение $Re(CO)_3(C_6H_5NH_2)_2Cl$ в виде кристаллов, которые сублимируются при 200° .

С ароматическими фосфинами и изонитрилами были получены производные $Re(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2Cl$, $Re(CO)_4(RCN)_2Cl$.

Известны также карбонильные производные $C_5H_5Re(CO)_3$, $C_5H_5Re(CO)_2H$.

Соединения включения

При действии аммиака ($300-350^\circ$) на NH_4ReO_4 или на Re_3Cl_9 образуются серые кубические кристаллы *нитрида рения*, состав которых колеблется между Re_2N и Re_3N . Поскольку нитрид рения разлагается при 280° , получить его прямым синтезом невозможно. Эта особенность приближает рений к платиновым металлам.

Фосфиды Re_2P , ReP , ReP_2 и ReP_3 получают прямым взаимодействием фосфора с металлическим рением при температуре выше 750° . Самым устойчивым фосфидом является ReP , который представляет собой синие кристаллы.

Известны также **бориды** Re_3B , Re_7B_3 и ReB_3 , **силициды** $ReSi_2$, $ReSi$, Re_3Si , *арсенид* Re_3As_7 и *германид* $ReGe_2$.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VIII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В побочной подгруппе VIII группы периодической системы химических элементов находятся переходные металлы железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt), которые расположены в трех триадах.

Эти переходные металлы могут быть сгруппированы по общим химическим свойствам в подгруппу железа (Fe, Co, Ni) и в подгруппу платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

В подгруппе (триаде) железа находятся переходные металлы железо (Fe), кобальт (Co) и никель (Ni).

В табл. 53 показано электронное строение атомов железа, кобальта и никеля.

Таблица 53

	K		L			M			N			
Элемент	Z	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2	—	—	—	$3d^6 \cdot 4s^2$
Co	27	2	2	6	2	6	7	2	—	—	—	$3d^7 \cdot 4s^2$
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2	—	—	—	$3d^8 \cdot 4s^2$

Атомы элементов железа, кобальта, никеля имеют на последнем электронном уровне по два электрона, которые они легко отдают в химических реакциях с образованием соединений, где эти элементы электроположительны двухвалентны. Для того чтобы образовать соединения, в которых эти элементы обладают

Таблица 54

Элемент		Железо Fe	Кобальт Co	Никель Ni
Цвет	в компактном состоянии	Серебристо-серый	Серебристо-серый	Серебристо-серый
	в порошке	Серый	Серый	Серый
Кристаллическая структура		α - β - δ -Fe кубическая объемноцентрированная γ -Fe кубическая гранецентрированная	α -Co плотнейшая гексагональная (ниже 492°) β -Co кубическая гранецентрированная (выше 482°)	α -Ni кубическая гранецентрированная β -Ni плотнейшая гексагональная
Атомный номер		26	27	28
Атомный вес		55,847	58,9332	58,71
Атомный радиус, А (по Полингу)		1,26	1,257	1,25
Радиус иона, А (по Гольдшмидту, Полингу, Аренсу)		Fe ²⁺ 0,82; 0,80; 0,74 Fe ³⁺ 0,67; —; 0,64	Co ²⁺ 0,82; 0,72; 0,72 Co ³⁺ 0,64; —; 0,63	Ni ²⁺ 0,78; 0,69; 0,69
Атомный объем (при 20°), см ³ /г-атом		7,40	6,82	6,59
Плотность (при 20°), г/см ³		7,876	8,83	8,907
Прочность по Бринеллю, кг/мм ²		60—77	132	85

Твердость по шкале Мооса	4—5	5,5	5
Температура плавления, °С	1536	1492	1455
Скрытая теплота плавления, <i>кал/град</i>	65,65	63,6	72,1
Температура кипения, °С	3250	3185	3075
Удельная теплоемкость (при 20°), <i>кал/г·град</i>	0,1077	0,1001	0,1050
Коэффициент линейной теплопроводности λ , <i>кал·см⁻¹·сек⁻¹·град⁻¹</i> (при 0°)	0,21	—	0,142
Сопротивление $\rho \cdot 10^6$ (при 0°), <i>ом·см</i>	8,8	5,60	6,14
Электропроводность ($Hg = 1$)	9,6	16,6	15,3
Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^6$ эл.-магн. ед. (при 18°)	Ферромагнитные металлы		
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, <i>кал</i> (при 25°)	96,68	105	101,61

Потенциал ионизации, эв	$Me \rightarrow Me^+ + e^-$	7,90	7,86	7,63
	$Me^+ \rightarrow Me^{2+} + e^-$	16,18	17,05	18,15
	$Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e^-$	30,64	33,49	35,16
	$Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + e^-$	55,90	53,20	56,00
	$Me^{4+} \rightarrow Me^{5+} + e^-$	79,00	82,20	79,10
	$[Me^{5+} \rightarrow Me^{6+} + e^-]$	104,90	108,90	112,90
Потенциал ионизации, ккал/моль	$Me \rightarrow Me^+ + e^-$	180,5	180,5	175,8
Нормальный потенциал, в (при 25°)	Me/Me^{2+}	-0,44	-0,277	-0,25
	Me/Me^{3+}	-0,036	+0,4	—
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем Me^{2+}/Me^{3+} , в	$Fe^{2+}/Fe^{3+} + 0,771$	$Co^{2+}/Co^{3+} + 1,843$	—	
Валентность	(I), II, III, (IV), (VI)	(I), II, III, (IV)	(I), II, (III), (IV)	
Массовые числа природных изотопов	56, 54, 57, 58	59	58, 60, 62, 61, 64	
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	4,7	4,0·10 ⁻³	1,8·10 ⁻²	

валентностью выше двух, их атомы отдают электроны неполностью укомплектованной $3d$ -орбитали.

В табл. 54 приведены наиболее важные константы элементов подгруппы железа.

В компактном состоянии железо, кобальт и никель представляют собой ферромагнитные серебристо-серые металлы с плотностью от 7,87 до 8,90 г/см³ (тяжелые металлы), с т. пл. от 1455 до 1536° и т. кип. от 3075 до 3250° (тугоплавкие металлы). Они имеют твердость 4—5,5 по шкале Мооса и теряют пластичность при загрязнении углеродом, кремнием, фосфором, серой и бором. Металлы подгруппы железа обладают превосходными механическими свойствами, большой механической прочностью и могут прокатываться, протягиваться и штамповаться.

По значению атомных весов в триаде железа существует аномалия Co — Ni, которую можно объяснить как тем фактом, что свойства элементов меняются периодически в зависимости от зарядов их ядер, так и изменением свойств металлов побочной подгруппы VIII группы по вертикали, поскольку кобальт сходен с родием и иридием, а никель — с палладием и платиной.

Для железа известны четыре аллотропные модификации: α -, β -, γ - и δ -Fe, а для кобальта и никеля — по две аллотропные модификации: α - и β -Co, α - и β -Ni.

Помимо сходства, существующего между металлами подгруппы железа, существует некоторое сходство между железом и марганцем, а также никелем и медью.

Известны многочисленные сплавы железа с металлами — Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Ti, Cu и с неметаллами — углеродом, кремнием, азотом, фосфором, бором, серой.

Для элементов триады железа характерна склонность к связыванию окиси углерода, закиси азота или других нейтральных молекул.

С химической точки зрения кобальт и никель менее реакционноспособны, чем железо, и проявляют стойкость к коррозии (при обычной температуре) на воздухе, в воде и в различных растворах.

Разбавленные кислоты (HCl, HNO₃, H₂SO₄) растворяют железо и кобальт при обычной температуре, а никель — при нагревании.

Металлы подгруппы железа пассивируются конц. HNO₃ при обычной температуре и реагируют при нагревании с кислородом, парами воды, галогенами, серой, фосфором, мышьяком, кремнием, углеродом и бором.

В природе железо, кобальт и никель редко встречаются в свободном состоянии и очень распространены в виде соединений (окислы, сульфиды, арсениды, тиаарсениды, сульфаты, арсенаты, силикаты и карбонаты) в различных минералах. По распространенности в природе за железом следует никель, а затем кобальт.

Таблица 55

Соединение	FeO	CoO	NiO	FeS	CoS	β -NiS	FeSO ₄	CoSO ₄	NiSO ₄
Вид	Черные кубические кристаллы	Серо-зеленые кубические кристаллы	Серо-зеленые кубические кристаллы	Коричневые гексагональные кристаллы	Черные гексагональные кристаллы	Черные или желтые гексагональные кристаллы	Белые орторомбические кристаллы	Розовые гексагональные кристаллы	Желтые орторомбические кристаллы
Молекулярный вес	71,8464	74,9326	74,794	87,911	90,9972	90,774	151,9086	154,9948	154,7716
Плотность (при 20°), г/см ³	—	6,45	6,827	4,84	5,45	4,60	3,14	3,666	3,64
Температура плавления, °C	~ 1360	1935	1957	1193	В атмосфере азота 1100	797	Разлагаются при нагревании		
Температура кипения, °C	—	Разлагается при 2860	—	Разлагается	—	—	—	—	—
Теплота образования, ккал/моль	63,8	57,20	57,30	22,80	22,77	20,4	224,30	216,7	216,0

Металлические железо, кобальт и никель получают восстановлением окислов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , NiO , Ni_2O_3 , NiO_2 , Ni_3O_4 водородом, окисью углерода, углеродом, алюминием, кремнием, бором или другими восстановителями при нагревании. В промышленности металлические железо, кобальт и никель не получают в чистом виде, а только в виде сплавов.

В чистом виде металлические железо, кобальт и никель получают термическим разложением карбониллов $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ или электролитическим путем.

Для очистки металлов подгруппы железа применяют плавление в высоком вакууме, зонную плавку и электролитическое рафинирование.

Железо, кобальт, никель и их сплавы (чугуны, стали и др.) — очень важные конструкционные материалы современной техники.

Наиболее устойчивыми являются соединения железа(III), кобальта(II) и никеля(II). Железо менее склонно к образованию координационных соединений, чем кобальт и никель. Однако координационные соединения железа(II) и (III), кобальта(III) и никеля(II) достаточно устойчивы, а простые соединения железа(II), кобальта(I) и никеля(I) гораздо менее устойчивы и имеют восстановительный характер.

В состоянии высших степеней окисления соединения металлов подгруппы железа проявляют окислительные свойства.

В табл. 55 и 56 приведены основные константы галогенидов двухвалентных железа, кобальта и никеля.

По состояниям валентности соединения двухвалентных железа, кобальта и никеля проявляют большое сходство.

Такие соединения, как гемоглобин и витамин B_{12} , в состав которых входят двухвалентные железо и кобальт, обеспечивают нормальную жизнедеятельность человека и животных.

Помимо соединений, отвечающих различным состояниям окисления, известны многочисленные нестехиометрические соединения.

Известно довольно большое число металлоорганических производных металлов подгруппы железа.

По всем приведенным выше характеристикам элементы подгруппы железа относятся к переходным металлам.

ЖЕЛЕЗО Fe

$Z = 26$; ат. вес = 55,847

Валентность (I), II, III, (IV) и (VI)

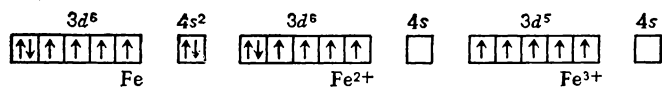
Массовые числа основных природных изотопов 56, 54, 57, 58

Электронная структура атома железа: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^6 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома железа и катионов Fe^{2+} , Fe^{3+}

Соединение	FeF ₂	CoF ₂	NiF ₂	FeCl ₂	CoCl ₂
Вид	Белые тетрагональные кристаллы	Розовые тетрагональные кристаллы	Зеленые тетрагональные кристаллы	Бесцветные ромбоэдрические кристаллы	Синие гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	93,8438	96,9300	96,7068	126,753	129,8392
Плотность (при 20°), г/см ³	3,95—4,09	4,43	—	2,988	3,36
Температура плавления, °C	1102	1202	1027	672	727
Температура кипения, °C	1827	1727	1627	1026	1049
Теплота образования, ккал/моль	154	158	158	82,05	74,8
Гидраты (число молекул H ₂ O)	4, 8	2, 3, 4	2, 3, 4	1, 2, 4, 6	1, 1,5, 2, 4, 6

для 3d- и 4s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Железо было известно еще до нашей эры. Древние египтяне и индейцы Северной Америки пользовались предметами, сделанными из метеоритного железа. В те времена изделия из железа были наиболее распространенными после изделий из бронзы.

Таблица 56

NiCl_2	FeBr_2	CoBr_2	NiBr_2	FeI_2	$\alpha\text{-CoI}_2$	NiI_2
Золотисто-желтые ромбоэдрические кристаллы	Желтые гексагональные кристаллы	Зеленые гексагональные кристаллы	Коричневые ромбоэдрические кристаллы	Желтые гексагональные кристаллы	Черные гексагональные кристаллы	Серые ромбоэдрические кристаллы
129,616	215,665	218,7512	218,528	309,6558	312,7420	312,5188
3,53	4,636	4,91	4,6	5,315	5,584	5,80
987	684	678	963	587	520	—
—	927	927	—	827	570	747
73	60	58	59	40	36	38
1, 2, 4, 6, 7	2, 4, 6, 9	1, 2, 4, 6	2, 3, 6, 9	2, 4, 6, 9	2, 4, 6, 9	6

Впервые металлическое железо было получено из минералов (время точно не установлено) народами, населявшими Кавказ и Туркестан. Позже железо распространилось в Вавилон, Египет, Грецию и затем Рим. Железо, полученное примитивным способом (который состоял в нагревании железной руды с древесным углем в ямах или печах из камня или глины), было загрязнено шлаком и очищалось продолжительной ковкой.

На древнем Востоке железо выплавляли в печах, оснащенных мехами для вдувания воздуха. В XV в. удалось поднять температуру плавки за счет усиления тока воздуха и получить чугуны, который ломался под ударами молотка. Позднее нагреванием

чугуна с древесным углем в горне в токе воздуха было получено ковкое железо.

Качественным скачком в металлургии железа оказалась замена древесного угля коксом, являющимся одновременно горючим материалом, восстановителем и источником углерода. В XIX в. были разработаны технологические процессы получения стали и построены электропечи для производства легированных (специальных) сталей.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе железо редко встречается в свободном состоянии. Обычно оно входит в виде соединений (окислы, карбонаты, сульфиды, сульфаты, арсениды, тиаарсениды, фосфаты, силикаты и др.) в состав различных минералов. Содержание железа в земной коре составляет 4,7 вес. %, а в космических телах железа еще больше.

В свободном состоянии железо встречается либо в метеоритах (представляющих собой сплавы железа с 5—20% никеля), либо в теллургических образованиях, в которых железо (α -Fe, феррит) почти чистое и содержит максимум 2% Ni, 0,3% Co, 0,4% Cu и 0,1% Pt. Природное железо представляет собой серые объемно-центрированные кубические кристаллы с плотностью 7—7,8 г/см³, твердостью 4—5 по шкале Мооса и ярко выраженными магнитными свойствами.

Наиболее типичными минералами железа являются следующие:

Магнетит, Fe₃O₄, содержит до 72% железа и представляет собой черные кубические кристаллы со слабым металлическим блеском, плотностью 4,9—5,2 г/см³, твердостью 5,6—6 по шкале Мооса и магнитными свойствами.

Гематит, α -Fe₂O₃ (от греческого слова hematikos, что означает «кровавый»), содержит до 65% железа и представляет собой красно-черные ромбоэдрические кристаллы с плотностью 5—5,3 г/см³, твердостью 5,5—6 по шкале Мооса. α -Fe₂O₃ легко восстанавливается при нагревании под действием H₂, C, CO, Al, Si и др.

Лимонит (гетит), Fe₂O₃·H₂O или HFeO₂, содержит до 60% железа и представляет собой кристаллы, гранулы, оолиты или конкреции черно-коричневого цвета. Плотность лимонита 3,3—4 г/см³, твердость 1—4 по шкале Мооса. Плотность гетита 4—4,4 г/см³, твердость 4,5—5,5 по шкале Мооса. В отличие от других железосодержащих руд лимонит и гетит легче всех восстанавливаются до металлического железа.

Сидерит, FeCO₃, содержит примерно 35% железа, обладает желтовато-белым (с серым или коричневым оттенком в случае

загрязнения) цветом, плотностью $3,9 \text{ г/см}^3$ и твердостью $3,5—4,5$ по шкале Мооса.

Пирит, FeS_2 или $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$, содержит 46,6% железа и встре-

чается в виде кубических кристаллов, желтых, как латунь, с металлическим блеском (желтовато-коричневым оттенком), плотностью $4,9—5,2 \text{ г/см}^3$, твердостью $6—6,5$ по шкале Мооса. Он содержит в небольшом количестве Co, Ni, As, Sb и иногда Cu, Ag, Au.

Марказит, FeS_2 , также содержит 46,6% железа, но встречается в виде желтых, как латунь, бипирамидальных ромбических кристаллов с плотностью $4,6—4,9 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5—6$ по шкале Мооса. При температуре 450° он превращается в пирит.

Тёллингит, FeAs_2 , содержит 27,2% железа и встречается в виде серебристо-белых бипирамидальных ромбических кристаллов с плотностью $7,0—7,40 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5—5,5$ по шкале Мооса.

Миспикель, FeAsS , содержит 34,3% железа и встречается в виде белых моноклинных призм с плотностью $5,6—6,2 \text{ г/см}^3$ и твердостью $5,5—6$ по шкале Мооса.

Мелантерит, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, реже встречается в природе и представляет собой зеленые (или серые из-за примесей) моноклинные кристаллы, обладающие стекляннным блеском, хрупкие, с плотностью $1,8—1,9 \text{ г/см}^3$.

Вивинит, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде сине-серых или зелено-серых моноклинных кристаллов с плотностью $2,95 \text{ г/см}^3$ и твердостью $1,5—2$ по шкале Мооса.

Помимо описанных, известны и другие минералы, например: ильменит FeTiO_3 (см. минералы титана), магнетит $(\text{Fe}, \text{Mg})[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, фиброферрит $\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, кокимбит $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ремерит $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, графтонит $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{PO}_4)_2$, скородит $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, штрентит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фаялит Fe_2SiO_4 , альмандит $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]_3$, гиперстен $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, геденбергит $(\text{Ca}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, эгирин $(\text{Na}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$, шамозит $\text{Fe}_4^{2+}\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нонтронит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{16}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Помимо этих минералов, многие алюмосиликаты, какими являются глины, загрязнены соединениями железа.

Залежи полезных ископаемых, богатые минералами железа, находятся в СССР, Швеции, Норвегии, Финляндии, ГДР, ФРГ, Австрии, Швейцарии, Чехословакии, Франции, Греции, Италии, Югославии, Люксембурге, Англии, Польше, Румынии, Испании, Венгрии, Афганистане, Китае, на Кипре, в КНДР, Индии, Японии, МНР, Таиланде, Турции, ДРВ, Гвинее, Марокко, Сьерра-Леоне, Тунисе, Канаде, Кубе, Мексике, США, Аргентине, Бразилии, Чили, Колумбии, Перу, Венесуэле, Австралии.

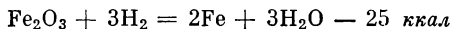
Содержание железа в минералах колеблется от 25 до 70%. К бедным рудам относятся руды, содержащие менее 45% железа, в промышленных целях они не используются. Обогащают руды главным образом магнитным способом. Руды, содержащие гематит или лимонит, превращают в магнетит Fe_3O_4 термической обработкой в восстановительной атмосфере, а затем их пропускают через магнитное поле для отделения от пустой породы.

Железо входит в состав гемоглобина, который является компонентом эритроцитов крови.

Существуют организмы, у которых вместо железа в молекуле гемоглобина содержится медь.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

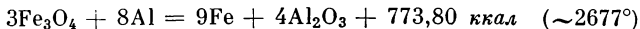
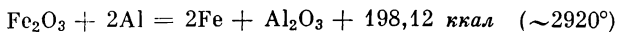
Чистое мало окисляемое металлическое железо может быть получено восстановлением окиси железа(III) Fe_2O_3 (которую получают прокаливанием $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ на воздухе) водородом при нагревании:



Восстанавливая Fe_2O_3 водородом при $278\text{--}340^\circ$, получают пирофорное железо, при $550\text{--}650^\circ$ — железо, которое только частично окисляется с поверхности, и выше 700° — спекшуюся массу губчатого металлического железа.

Чистое железо получают также термическим разложением пентакарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$ без доступа воздуха при температуре выше 140° и электролизом при 30° водного раствора $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с добавкой NH_4Cl (в 1 л раствора содержится 30 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 100 г NH_4Cl). При этом используют анод из электролитического железа и катод из нержавеющей стали; плотность тока на катоде 10 а/дм².

Загрязненное металлическое железо получают алюмо- или кремнетермическим восстановлением окислов железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4 :



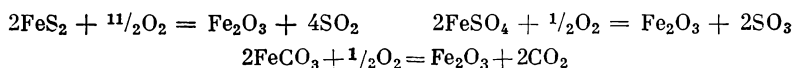
Для получения феррохрома, ферровольфрама, ферромолибдена, феррониобия, ферротитана, ферроциркония или других ферросплавов применяют алюмо- или кремнетермическое восстановление смеси Fe_2O_3 с окислами соответствующих металлов, например Cr_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 и ZrO_2 . При кремнетермическом восстановлении в качестве восстановителя используют элементарный кремний или ферросилиций.

Сверхчистое железо, содержащее $10\text{--}6\%$ примесей, получают методом **зонной** плавки.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧУГУНА ИЛИ СЫРОГО ЖЕЛЕЗА

Для получения чугуна или сырого железа (которое является сплавом железа — углерод с сопутствующими элементами: серой, фосфором, кремнием, марганцем) используют гематит, магнетит, лимонит, сидерит и не применяют минералы, содержащие серу (пирит FeS_2 или марказит FeS_2), мышьяк (лёллингит FeAs_2 или миспикель FeAsS) и фосфор (вивианит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Минералы с содержанием серы больше 0,3—0,4 вес. % не пригодны для доменных процессов. Известно, что пирит, который является самым распространенным минералом железа в природе, используют для производства серной кислоты.

Для получения сырого железа можно применять Fe_2O_3 , образовавшийся при прокаливании на воздухе пирита, мелантерита или сидерита:



Сырое железо, помимо углерода и сопутствующих элементов (S, P, As и Si), которые имеются в рудах, содержит ряд элементов, специально добавляемых в процессе производства.

Промышленное получение железа включает следующие процессы: восстановление железных руд до металла (производство чугуна), окисление для удаления вредных примесей и добавление компонентов, необходимых для получения ковкого железа и стали.

Процесс получения чугуна восстановлением железных руд осуществляется в доменных печах.

Процесс превращения чугуна (сырого железа) в ковкое железо и сталь осуществляется путем аффинажа (т. е. окисления и частичного удаления примесей — S, P, As, Si и др.) по процессу Пудделя, Бессемера, Томаса или Мартена.

На рис. 24 изображена доменная печь в разрезе, а также пылеуловительная камера и установка для предварительного нагрева воздуха (каупер). Доменная печь имеет форму двух усеченных конусов, соединенных основаниями, высота ее 65 м, диаметр 5—11 м. Рабочий объем печи в самой широкой части 200—2000 м³, производительность ~2000 т чугуна в сутки. Верхний усеченный конус, называемый шахтой, сделан из огнеупорных кирпичей и имеет в верхней части, называемой колошником, автоматическое загрузочное устройство и приспособление для удаления доменных газов. Снаружи печь имеет стальную оболочку или стянута обручами. Печь поддерживается металлоконструкциями, так как сама по себе обладает большим весом.

Нижний усеченный конус (заплевки) сделан из огнеупорного силикатного кирпича, он уже и короче верхнего. В его нижней части находится горн, который имеет цилиндрическую форму.

В нижней части горна (металлосборнике) накапливаются чугун и шлак, которые удаляются через отверстия с желобами (через верхнее отверстие выпускают шлак, а через нижнее — чугун). В верхней части горна находятся отверстия для вдувания воздуха (фурмы). Воздух вводят под давлением 0,5—1,5 ат и температуре 800—900°. Горн сделан из огнеупорного кирпича и снабжен специальным охлаждающим устройством. Снаружи он опирается на толстую стальную плиту (20—30 мм). Опора домны должна быть

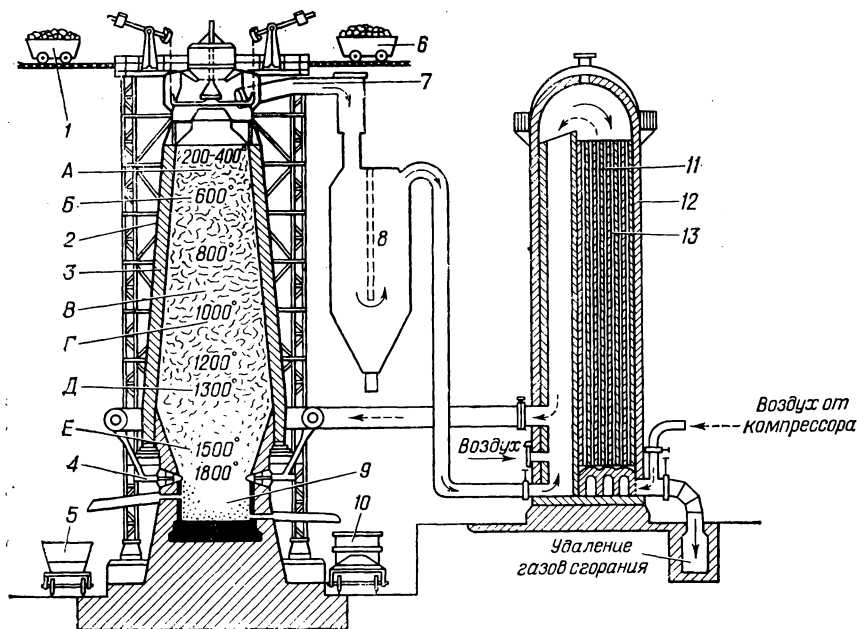


Рис. 24. Схема домны с воздушным обогревателем.

А — зона предварительного обжига; Б — зона восстановления I; В — зона прокаливания флюсов и восстановления II; Г — зона карбидизации железа; Д — зона плавления чугуна и образования шлака; Е — зона горения кокса; 1 — железная руда и флюсы; 2 — стальной кожух; 3 — стенка из огнеупорного кирпича; 4 — отверстие для вдувания воздуха; 5 — шлак; 6 — металлургический кокс; 7 — отверстие для удаления газов; 8 — пылеуловительная камера; 9 — тигель; 10 — чугун; 11 — обогреватель воздуха; 12 — кожух из листовой стали; 13 — огнеупорный кирпич.

очень прочной, чтобы выдержать ее огромную тяжесть. Внутренний объем домны между верхним загрузочным уровнем и фурмами составляет ее полезный объем.

Отношение между полезным объемом домны (в кубических метрах) и суточной производительностью (в тоннах) есть коэффициент использования полезного объема домны.

Через загрузочное отверстие в домну последовательно подают слой кокса и слой железной руды (куски размером 10—15 см или

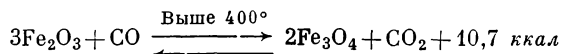
брикеты), смешанной с флюсом. Первый и последний слои загруженной домны должны состоять из кокса.

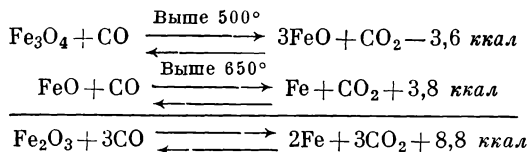
В процессе работы загружаемый материал постепенно опускается в домну и по пути нагревается газами, поднимающимися снизу. Эти газы образуются при горении кокса в нижней части заплечиков в среде нагретого в воздухонагревателе до $800\text{—}900^\circ$ воздуха, который поступает в домну под давлением $0,5\text{—}1,5\text{ ат}$. В процессе прохождения газов через домну они охлаждаются от 1800° (температура газов в нижней части заплечиков) до $200\text{—}400^\circ$ (температура газов при выходе из домны).

Выходящие из домны через колошник газы являются горючими газами, они имеют температуру $200\text{—}400^\circ$, теплотворную способность примерно 800 ккал/м^3 и содержат примерно 25% CO, остальное CO_2 , H_2 и N_2 . Водород образуется в результате разложения паров воды из воздуха, вводимого в домну. Азот — тоже из воздуха. Выходящие из домны газы проходят через пылеуловительную камеру и сжигаются в воздухонагревательном аппарате. Каждая домна имеет 3—4 обогревателя воздуха (каупера), которые действуют последовательно: когда один отдает тепло, остальные нагреваются. Каупер имеет высоту $25\text{—}35\text{ м}$, диаметр $6\text{—}8\text{ м}$, сделан из огнеупорного кирпича и покрыт снаружи толстой стальной оболочкой. Сначала нагревают каупер в течение 2 час (сжиганием очищенных доменных газов), затем через него пропускают воздух, который нагнетается компрессором или другими устройствами. Нагретый до $800\text{—}900^\circ$ воздух поступает через фурмы в домну. Воздух и доменные газы движутся через каупер противотоком. В доменной печи происходят следующие процессы: термическое разложение некоторых соединений (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 и др.), восстановление окислов железа Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO до твердого металлического железа, введение углерода в металлическое железо (или образование эвтектического чугуна), образование шлака и горение кокса. В соответствии с этими превращениями объем домны делится на различные зоны, как это показано на рис. 24.

В верхних зонах домны при нагревании до 500° загруженное сырье полностью теряет влагу и химически связанную воду. При температуре выше 400° FeCO_3 термически разлагается на FeO и CO_2 , а выше 850° CaCO_3 (введенный в качестве флюса) термически разлагается на CaO и CO_2 .

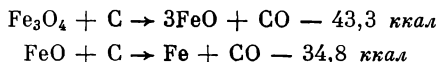
Восстановление окислов железа начинается в верхних зонах домны и заканчивается в заплечиках. Окислы железа восстанавливаются окисью углерода по уравнениям



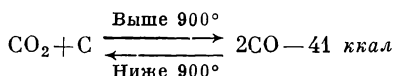


В результате этих реакций образуется пористое твердое железо и CO_2 .

Во второй восстановительной зоне при температурах выше $900\text{--}950^\circ$ окислы железа Fe_3O_4 и FeO эндотермически восстанавливаются коксом до металлического железа и CO :

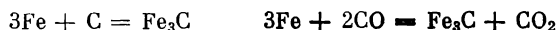


По этим реакциям CO_2 не образуется, поскольку выше 900° двуокись углерода в присутствии углерода полностью переходит в окись углерода:



Для того чтобы восстановление окислов железа осуществлялось с наименьшей затратой горючего, необходимо, чтобы первоначально прошел процесс восстановления окислов Fe_2O_3 , Fe_3O_4 окисью углерода до FeO , а затем процесс образования металлического железа в результате восстановления половины FeO окисью углерода и половины — металлургическим коксом.

В средней зоне домы пористое твердое железо поглощает углерод и науглероживается. При науглероживании железа в области температур $1000\text{--}1200^\circ$ получают эвтектический чугуны, который плавится при 1145° и является сплавом железа — углерод, содержащим 4,3% углерода. Когда железу в минералах сопутствует марганец, науглероживание приводит к образованию чугуна с большим содержанием углерода, а когда железу сопутствуют кремний или фосфор, науглероживание осуществляется меньшим количеством углерода. Содержащийся в чугуне углерод может быть в виде цементита Fe_3C (карбид железа) или графита. Карбидизация металлического железа до цементита осуществляется по уравнениям



При науглероживании пористого железа образуется жидкий эвтектический чугуны, стекающий в металлотворный горна; его периодически выпускают через выпускное отверстие в нижней части горна.

После восстановления окислов железа и стекания жидкого чугуна на дно горна флюсы взаимодействуют с пустой породой, сопутствующей окислам железа, и коксовой золой, образуя жидкий шлак (менее подвижный, чем чугун), который скапливается в горне поверх чугуна, откуда периодически выпускается через отверстие для выпуска шлака.

Если порода имеет кислый характер (т. е. содержит SiO_2 и Al_2O_3), то для образования шлака железная руда перемешивается с основными флюсами — CaCO_3 (известковый камень) или $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (доломит), а если порода имеет основной характер (т. е. содержит CaCO_3 и MgCO_3) — с кислыми флюсами (песок или гранит).

Нагревая до $1000\text{--}1300^\circ$ смесь кислых окислов (SiO_2 , Al_2O_3) с основными окислами (CaO , MgO , образовавшимися при термическом разложении известкового камня или доломита), получают расплавленный шлак, который стекает в горн и плавает на поверхности расплавленного чугуна. Шлак состоит из силикатов и алюминатов или из алюмосиликатов кальция и магния и используется для получения цемента, бетона, кирпичей и панелей. Эти материалы применяют в строительном и дорожном деле. Температура плавления и вязкость зависят от соотношения окислов (SiO_2 , Al_2O_3 и CaO) в шлаке. Кислый или основной характер шлака зависит от отношения $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

В нижней части заплечиков на уровне фурм находится зона горения кокса, где образуется CO_2 и выделяется большое количество тепла. Двуокись углерода, проходя через слои кокса при температуре 900° , восстанавливается до окиси углерода.

При обогащении вдуваемого в домну воздуха кислородом увеличивается производительность печи и улучшается качество шлака и состав доменных газов.

Чугун представляет собой сплав железа с углеродом (углерода более 1,7%) и сопутствующими элементами — серой, фосфором, мышьяком, кремнием и марганцем. Чугун отличается хрупкостью, его нельзя перерабатывать такими методами, как прокатка и ковка.

Чугуны классифицируют по характеру применения на серые, белые и специальные, а по содержанию кремния и марганца — на сырые обычные (с содержанием кремния и марганца менее 5%) и сырые легированные (в которых содержание одного или обоих элементов выше 5%). Из общего количества доменного чугуна 15—20% составляет серый чугун, небольшое количество — специальный чугун, остальное — белый чугун. Получение чугуна определенного типа зависит от состава и качества исходных материалов, расхода горючего, температуры зон в домне, количества и температуры вводимого воздуха и состава шлака.

Серые чугуны (литые) образуются при большом расходе горючего. Они содержат 1,7—4,3% углерода в виде графита, 1,25—4% кремния, 0,5—1,3% марганца, менее 0,6% серы и 0,2—0,6% фосфора. Большое количество кремния уменьшает растворимость углерода в железе, увеличивает подвижность расплавленного чугуна, уменьшает усадку чугуна при охлаждении (следовательно, улучшает его литейные свойства) и способствует получению мягкого чугуна, который легче поддается переработке. Кремний благоприятствует выделению углерода в виде графита. В изломе эти чугуны обладают серым цветом, так как содержат углерод в виде графита. Чем меньше размер частиц графита и чем равномернее их распределение в чугуне, тем лучше механические свойства последнего.

Серые чугуны применяются для отливки различных деталей, поскольку в расплавленном состоянии они очень подвижны, хорошо льются и обладают малой усадкой при охлаждении.

Белые чугуны образуются при малом расходе горючего. Они содержат 1,7—4,3% углерода в виде цементита Fe_3C , более 4% марганца, 0,9—1,6% кремния и 0,08% серы.

Марганец способствует образованию цементита, препятствует образованию графита, способствует удалению серы в виде сульфида MnS и помогает раскислению железа. В изломе эти чугуны имеют белый цвет благодаря цементиту (Fe_3C), обладающему белым цветом и блеском.

Белые чугуны — твердые и хрупкие, они трудно поддаются механической обработке и служат для изготовления некоторых деталей или в качестве исходного сырья для получения сталей.

Специальные, или легированные чугуны являются ферросплавами с большим содержанием кремния, марганца и др. Они применяются как раскислители при получении сталей. Примерами специальных чугунов служат ферросилиций с 12—14% кремния, ферромарганец с 60—80% марганца, зеркальный чугун с 12% кремния и 20% марганца. Сера, фосфор и мышьяк — вредные для чугунов примеси. Сера благоприятствует образованию цементита, уменьшает подвижность чугуна и способствует увеличению вязкости и ломкости при высокой температуре. Фосфор уменьшает усадку чугуна, увеличивает твердость и ломкость и понижает температуру плавления чугуна. Мышьяк вызывает также увеличение твердости и хрупкости чугуна.

СТАЛЬ

Сталь является сплавом железа — углерод, содержащим кремний, марганец, фосфор и серу в следующих максимально возможных количествах: 0,1—1,7% С, 0,3% Si, 0,6% Mn, 0,05% P и 0,05% S.

Сталь получают аффинажем белых чугунов. Под аффинажем чугунов понимают частичное окисление и частичное же удаление углерода, кремния, марганца, серы и иногда фосфора. Продукты окисления CO , CO_2 , SO_2 и др. выделяются в виде газов, а SiO_2 и MnO_2 накапливаются в шлаке. Сталь отличается от чистого железа своими механическими и физико-химическими свойствами, такими, как твердость, эластичность, сопротивление разрыву, химической стойкостью и т. п.

Стали можно классифицировать по способам получения, по химическому составу, по свойствам и областям применения.

Для получения сталей из белого чугуна применяют процессы окисления Пудделя, Бессемера, Томаса или Мартена. Эти процессы позволяют получать сталь в жидком состоянии.

Процесс Пудделя имеет только историческое значение и давно уже не применяется, поскольку позволяет получать сталь в смеси со шлаком, из которой последний удаляется ковкой. Чугун помещают в печь, футерованную окислами железа, в которой пламя отдельно сжигаемого угля соприкасается с поверхностью чугуна. Окисление углерода и остальных примесей чугуна осуществляется пламенем печи и кислородом из окислов железа, составляющих обкладку печи.

Процесс Бессемера, называемый кислым процессом (по кислому характеру внутренней обкладки конверторов), состоит в продувании холодного воздуха под давлением 2—2,5 ат через жидкий чугун, который находится в специальном сосуде (конверторе). При получении сталей в конверторах нет необходимости в дополнительном обогреве, поскольку в результате окисления примесей S, P и особенно Si кислородом воздуха выделяется много тепла и температура расплавленного металла поднимается от 1250 до 1750°.

Конвертор (рис. 25) представляет собой большой грушевидный металлический сосуд (емкостью 20—60 т), изготовленный из стальных листов толщиной ~30 мм. Он может вращаться вокруг горизонтальной оси. Днище конвертора снабжено отверстиями, через которые вдувается воздух, а корпус его футерован изнутри силикатным кирпичом.

Для аффинажа по этому процессу применяют чугун, который содержит 0,9—1,6% Si, меньше 0,06% S и меньше 0,06% P, т. е. чугун с малым содержанием серы и фосфора. При окислении кремния и марганца и частично железа и углерода получается кислый шлак, который содержит силикаты железа и марганца, и выделяются CO и CO_2 . Для снижения температуры в конвертор часто добавляют небольшое количество железного лома, а для охлаждения расплавленного металлического материала в конвертор подают водяной пар.

За процессом аффинажа можно следить по виду пламени над конвертором или по шуму в нем, по дыму, выходящему из конвертора, и по пробам, которые отбирают из расплавленного металла. Процесс аффинажа длится 10—15 мин и заканчивается, когда пламя над конвертором становится коричневым (что указывает на начавшееся окисление марганца), а в самом конверторе слышен глухой шум.

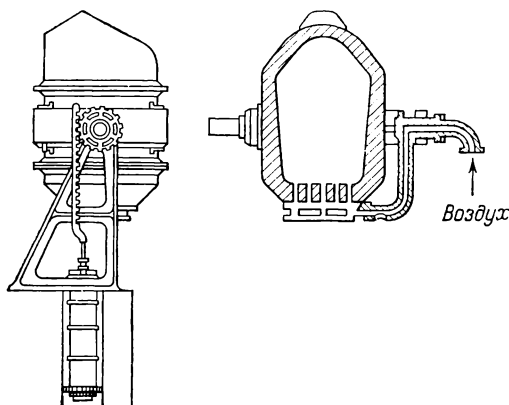


Рис. 25. Конвертор.

По окончании аффинажа в конвертор вводят марганец, кремний или алюминий (соответственно ферромарганец, ферросилиций или металлический алюминий), чтобы восстановить образовавшуюся в процессе окислитель железа. Марганец служит как для восстановления окиси железа, так и для удаления серы в виде MnS .

После полного сгорания углерода и окисления кремния и марганца в конверторе остается мягкое железо.

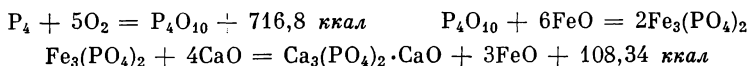
Для получения стали вдувание воздуха в конвертор прекращают до полного сгорания углерода или к мягкому железу в конверторе добавляют углеродистый чугун, освобожденный от вредных примесей.

Преимущество бессемеровского процесса состоит в том, что он не требует дополнительного нагревания, и сталь, полученная по этому способу, хорошо сваривается, прокатывается и протягивается на холоду.

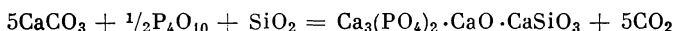
К недостаткам бессемеровского способа следует отнести потери как за счет частичного окисления железа и перехода его в шлак, так и за счет частичного выбрызгивания стали; кроме того, сера и фосфор удаляются неполностью, вследствие чего получаемая сталь уступает по качеству мартеновской и электростали.

Бессемеровская сталь служит для изготовления проволоки, гвоздей, труб, сельскохозяйственных орудий и машин.

Процесс Томаса называют основным процессом (так как вещества, из которых состоит внутренняя обкладка конверторов, имеют основной характер); он используется для получения стали аффинажем фосфористых чугунов, которые содержат 1,8—2,5% фосфора и 0,15% серы. Аффинаж фосфористого чугуна осуществляют в конверторе Томаса, который в отличие от конвертора Бессемера футерован доломитным кирпичом основного характера. В процессе аффинажа чугуна в конвертор добавляют негашеную известь CaO . При аффинаже фосфористого чугуна выделяется большое количество тепла (благодаря окислению фосфора окисью железа, растворенной в расплавленном металле) и образуется основной томас-шлак состава $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$:



Томасова мука, представляющая собой размолотый шлак, служит в качестве химического удобрения в сельском хозяйстве; она образуется по уравнению



Управление процессом аффинажа фосфористого чугуна осуществляется по тем же критериям, что и управление процессом Бессемера.

В отличие от бессемеровской томасова сталь содержит больше окиси железа и шлака.

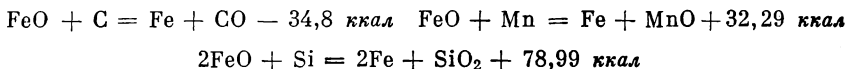
К недостаткам томасовского процесса относится высокая стоимость доломита, используемого при футеровке конвертора. Томасова сталь применяется для тех же целей, что и бессемеровская.

Процесс Мартена состоит в окислении примесей (таких, как Si, Mn, C, S и P) доменных чугунов кислородом воздуха (который пропускают над расплавленным металлом) и кислородом, выделяющимся из окислов железа; последние добавляют при аффинаже чугуна в виде металлолома или гематита. Этот процесс получения стали осуществляется в пламенных печах, в которых при сжигании горючего газа в кислороде (воздухе) достигаются высокие температуры (1700—1750°). Воздух и горючий газ предварительно нагреваются в так называемых регенераторах, сделанных из огнеупорного кирпича, соответственно до 1100—1200° и 1200—1350°. Мартеновская печь имеет четыре таких регенератора. Два из них предназначены для нагрева воздуха и два других — для нагрева горючего газа. Через каждый регенератор поочередно пропускают газы, отводимые из мартеновской печи, и затем, в обратном направлении, — воздух или горючий газ. Когда два

регенератора нагреваются, другие два отдают накопленное тепло. При получении мартеновской стали применяют чугуны различного качества (главным образом те, которые не пригодны для конверторной переработки), а также железный и стальной лом. По этому процессу можно получить стали высокого качества и желаемого состава, поскольку процесс аффинажа длится несколько часов и хорошо контролируется и управляется.

Существуют два типа мартеновских печей: неподвижные и качающиеся. В зависимости от характера примесей в чугуне используют мартеновские печи с кислой или основной футеровкой. В мартеновских печах с кислой футеровкой перерабатывают чугуны с малым содержанием фосфора и серы, а в мартеновских печах с основной футеровкой — чугуны с большим содержанием фосфора и серы, которые дешевле и доступнее.

Углерод, кремний и марганец удаляются из чугуна с помощью окиси железа(II) под слоем шлака, который предохраняет расплавленный металл от окисления:



При аффинаже чугуна в печь добавляют CaO, который в случае основного процесса способствует удалению фосфора и серы, а в случае кислого процесса превращает SiO₂ в CaSiO₃. При кислом процессе получающиеся FeO и MnO взаимодействуют с SiO₂ футеровкой печи, образуя FeSiO₃ и MnSiO₃, которые выделяются в виде шлака.

При завершении процесса аффинажа чугуна для раскисления стали в печь добавляют ферросилиций или ферромарганец. В производстве стали мартеновский процесс используется шире, чем бессемеровский и томасовский, поскольку он позволяет получать более вязкую и ударопрочную сталь. Производство стали количественно превосходит производство чугуна, так как мартеновским способом перерабатывают большие количества железного и стального лома.

Для получения легированных (специальных) сталей, обладающих превосходными свойствами, применяют электродуговые или индукционные печи, в которых нет прямого контакта стали с пламенем. Для получения легированных сталей используют мягкое железо, а также бессемеровские или мартеновские стали, к которым для раскисления добавляют углерод и остальные компоненты в виде железа или чугуна, ферросилиция, ферромарганца, феррохрома и ферроалюминия.

Легированные стали содержат железо, углерод, сопутствующие (Si, Mn, P, S) и элементы, которые специально добавляют

например: Cr, Ni, Mn, V, Nb, Zr, Mo, W, Ti, Al, Cu, B, Si, N₂, H₂ и др. Поскольку специально добавляемые элементы реагируют с железом, углеродом и остальными компонентами стали, образуются легированные стали с различными механическими и химическими свойствами. Многообразие свойств сталей, полученных легированием, обусловлено количеством легирующего элемента и отношением легирующей добавки к основным элементам сплава железо — углерод. Элементы Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Ti, Al, Be, добавляемые при получении легированных сталей, могут образовывать с железом твердые растворы или интерметаллические соединения. Элементы B, N₂, O₂, H₂ образуют с железом твердые растворы включения. Когда железо с легирующими добавками дает интерметаллические соединения, меняются главным образом механические свойства сталей, в случае же образования твердых растворов меняются главным образом химические свойства сталей. Элементы Mn, Cr, Mo, W, V, Zr, Nb, Ti образуют с углеродом карбиды (простые, комплексные или легированные цементиты), устойчивые в стали. Элементы Ni, Co, Al, Cu, Si, N₂ образуют с железом не карбиды, а только твердые растворы. На свойства стали оказывают существенное влияние добавки различных элементов. Например, кремний приводит к увеличению эластичности и прочности, марганец способствует увеличению вязкости и понижает пластичность, вольфрам способствует увеличению твердости, хром — увеличению прочности.

Для придания стальным деталям поверхностной твердости и большей стойкости по отношению к действию вызывающих коррозию химических реагентов или к истиранию часто применяют термохимическую обработку (цементацию и азотирование). Вязкая и эластичная сталь с низким содержанием углерода цементируется путем насыщения поверхности углеродом при нагревании (900°) в присутствии угля, цианидов или окиси углерода. Для образования нитридов железа в поверхностном слое сталь нагревают продолжительное время в атмосфере аммиака при 600—700° или в атмосфере азота при высоком давлении. Известны нитриды феррита, аустенита и мартенсита.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистое железо в компактном состоянии представляет собой серебристо-серый металл с синеватым отливом, имеющий плотность 7,867 г/см³, твердость 4—5 по шкале Мооса, т. пл. 1536° и т. кип. 3250°. Железо существует в виде четырех аллотропных модификаций, а именно: α -Fe, устойчивое до 768°, β -Fe, устойчивое в интервале 768—906°, γ -Fe, устойчивое в интервале 906—1401°,

и δ -Fe, устойчивое в интервале 1401—1536°.

α -Fe
 $\uparrow \downarrow$ 768°
 β -Fe
 $\uparrow \downarrow$ 906°
 γ -Fe
 $\downarrow \uparrow$ 1401°
 δ -Fe
 $\uparrow \downarrow$ 1536°
 Fe
 (Расплав)

Модификации α , β , δ имеют кубическую объемноцентрированную кристаллическую структуру, а модификация γ — гранецентрированную кубическую структуру решетки. Модификации α и δ — ферромагнитны, а β и γ — диамагнитны. Ферромагнетизм исчезает, когда железо нагрето до точки Кюри 768°.

В тонко измельченном состоянии металлическое железо обладает пиррофорными свойствами и образуется в результате перегонки амальгамы железа или восстановления Fe_2O_3 водородом примерно при 270°.

Горячее пиррофорное железо самопроизвольно загорается на воздухе, поскольку, будучи тонкоизмельченным и имея водород включения, энергично взаимодействует с кислородом воздуха.

Известно очень большое число сплавов (чугуны, стали и др.), образуемых железом с различными металлами (Co, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Zr, Sb, Ti, Sn, Pb, Al, Be, Mg, Zn и Cu), а также с неметаллами — углеродом, кремнием, азотом, фосфором, серой, водородом.

Было замечено, что железо в легированных сталях образует твердые растворы, эвтектические твердые сплавы и интерметаллические соединения с многочисленными элементами. Примеры интерметаллических соединений: Fe_3Mo_2 , Fe_5Nb_3 , FeCr , FeZn_7 , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, Fe_2Sn , FeSn , FeSn_2 , Fe_2W , Fe_3W_2 , Fe_3Zr_2 , Fe_3Ti , FeAl_3 , Fe_2N , Fe_4N , Fe_3P , Fe_3C , Fe_2C , Fe_3Si_2 , FeSi , FeSi_2 и Fe_2Si .

Основным легирующим элементом железа является углерод. Введенный в относительно небольших количествах углерод существенно изменяет характер и свойства железа. Уже говорилось о том, что сплавы железа с другими элементами, содержащие 0—1,7% углерода, относятся к сталям, а содержащие 1,7—6,7% углерода, — к чугунам. Углерод может находиться в железе в виде графита (элементный углерод) или в форме цементита.

На рис. 26 приведена диаграмма термического равновесия неустойчивой легированной системы Fe — Fe_3C (сплошные линии) и устойчивой легированной системы Fe—C (пунктирные линии). На этой диаграмме чистое железо расположено в левой части, а цементит — в правой части. Цементит Fe_3C содержит 6,67% C, обладает сложной кристаллической структурой (появляется в виде независимого структурного составляющего в форме первичного, вторичного, третичного цементита), большой твердостью, плотностью 7,86 г/см³, магнитными свойствами при комнатной температуре, которые теряет при 215°. Отклонения на этой диаграмме появляются из-за существования различных

аллотропных модификаций железа и различной растворимости углерода в этих аллотропных модификациях.

В сплавах железо — углерод существуют твердый раствор δ (δ -феррит), твердый раствор γ (аустенит) и твердый раствор α (феррит). Растворимость углерода в γ -твердом растворе, который обладает гранецентрированной кубической структурой, больше, чем в α - и δ -твердых растворах с объемноцентрированной кубической структурой.

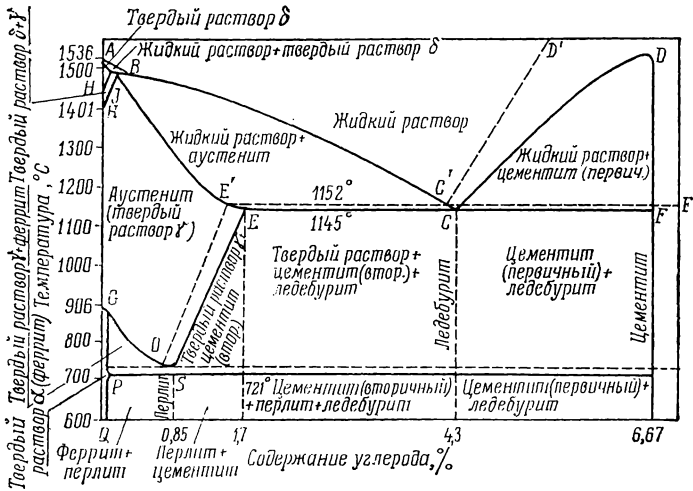


Рис. 26. Диаграмма термического равновесия Fe — C и Fe — Fe₃C.

В сплавах железо — углерод появляются гомогенные кристаллы α -Fe, γ -Fe, δ -Fe, Fe₃C и гетерогенные составляющие, такие, как перлит, ледебурит I и II. Перлит представляет собой эвтектоидную смесь 86,5% феррита и 13,5% цементита с т. пл. 721°. Ледебурит I является эвтектической смесью 48% аустенита и 52% цементита с т. пл. 1145°. Ледебурит II является эвтектической смесью 48% перлита и 52% цементита с т. пл. 721°.

Выше линии ликвидуса ABCD сплавы железо — углерод жидкие; ниже линии солидуса ANJESF все сплавы железо — углерод полностью кристаллизованы. Между кривыми ликвидуса и солидуса сплавы пастообразны и представляют собой гетерогенную смесь расплава и твердых кристаллов δ -Fe, γ -Fe, Fe₃C различного состава. Из расплавов с 1,7—6,67% C вдоль линии BC выделяется твердый раствор γ и вдоль линий CD — первичные кристаллы Fe₃C. При закаливании аустенит превращается в мартенсит.

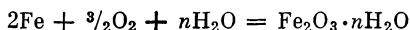
В зависимости от положения сплавов железо — углерод (на диаграмме термического равновесия) относительно эвтектической

точки *C* и эвтектоидной точки *S* различаются доэвтектоидные стали, эвтектоидная сталь, заэвтектоидные стали, доэвтектические чугуны, эвтектические чугуны и заэвтектические чугуны.

Системы железо — углерод с содержанием углерода более 6,67% не рассматриваются, поскольку в технике используются только сплавы, содержащие примерно до 5% углерода. Углерод способствует увеличению прочности, твердости, сопротивления и уменьшению пластичности.

Механические свойства железа зависят от степени его чистоты. В чистом состоянии железо достаточно мягко, ковко, тягуче, вязко, оно хорошо проводит тепло и электричество. При загрязнении железа различными неметаллами или металлами механические свойства его в значительной степени меняются.

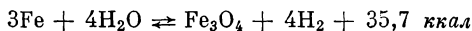
В компактном состоянии чистое железо устойчиво в сухом воздухе и ржавеет во влажном воздухе, превращаясь в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где *n* имеет значение, близкое к единице) — ржавчину; последняя образует пористую, рыхлую пленку, которая не предохраняет железо от действия кислорода.



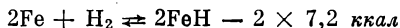
Когда загрязненное железо соприкасается с влагой и двуокисью углерода из атмосферы, на поверхности металла образуются гальванические пары, в которых железо, являясь отрицательным элементом, разрушается. Из-за электрохимической коррозии поверхность загрязненного железа во влажном воздухе за короткое время покрывается ржавчиной. Ионы Fe^{2+} с анионами OH^- (из воды) или CO_3^{2-} (образовавшимися при растворении CO_2 в воде) образуют $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или FeCO_3 , которые в водной среде и в присутствии кислорода превращаются в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (или в $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Для предохранения железа от действия коррозионных агентов его покрывают слоем масляной краски, эмали или другого металла: Zn (цинкование), Sn (лужение), Cr (хромирование), Ni (никелирование), Cd (кадмирование), Pb (свинцевание) — либо проводят поверхностное окисление расплавленным NaNO_3 или KNO_3 .

Пары воды разлагаются нагретым докрасна железом выше 700° по обратному уравнению



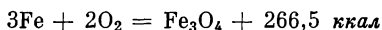
При комнатной температуре железо растворяет примерно 0,005% водорода. При этом образуется гидрид включения FeH , который способствует увеличению твердости железа:



Один грамм железа растворяет при 1530° $0,272 \text{ см}^3$ водорода, при 1550° — $0,279 \text{ см}^3$ водорода и при 1650° — $0,310 \text{ см}^3$ водорода.

Насыщенное водородом железо при нагревании на воздухе до 900° теряет значительную часть этого газа.

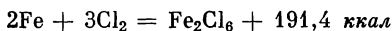
При обычной температуре сухой кислород не взаимодействует с железом. При нагревании полированной железной пластинки в кислороде выше 150° наблюдается потемнение ее поверхности, а при нагревании до белого каления образуется магнетит:



При 1900° в присутствии кислорода железо полностью превращается в окислы.

При $\sim 900^\circ$ растворимость кислорода в α -Fe равна 0,18%, а в β -Fe и γ -Fe она больше. Железо с небольшим содержанием кислорода образует твердые и хрупкие сплавы.

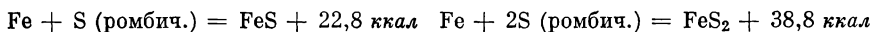
При нагревании железо взаимодействует с газообразным хлором, превращаясь в Fe_2Cl_6 , но не вступает в реакцию с жидким хлором. При действии паров брома или йода на порошкообразное кристаллическое железо получают Fe_3Br_8 (или $2\text{FeBr}_3 \cdot \text{FeBr}_2$) и Fe_3I_8 (или $2\text{FeI}_3 \cdot \text{FeI}_2$):



Нагреванием порошкообразного металлического железа в парах брома при 190° получают Fe_2Br_6 :

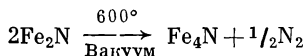


Тонко измельченное железо взаимодействует при нагревании с серой, образуя сульфиды FeS , FeS_2 :



Сера плохо растворима в железе, но сульфид железа FeS (из сплавов системы железо — сера) образует с железом эвтектику, которая содержит 30% серы, плавится при 985° , обладает ломкостью при красном калении и ухудшает качество железа (чугуна или стали).

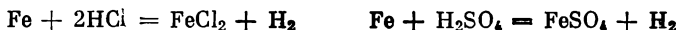
При нагревании железного порошка в токе аммиака образуются нитриды Fe_2N , Fe_4N :



Фосфор, мышьяк и кремний образуют с железом при нагревании интерметаллические соединения, например Fe_3P , Fe_2P , FeP , Fe_3As_2 , Fe_2As , Fe_3As_4 , Fe_3Si_2 , FeSi , FeSi_2 , Fe_2Si .

Поскольку нормальный потенциал системы Fe/Fe^{2+} равен $-0,44 \text{ в}$, железо относится к легко окисляемым металлам. Под действием разбавленных неорганических кислот (HCl , H_2SO_4 и др.)

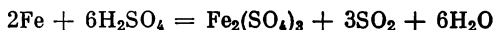
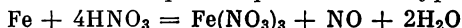
оно превращается в соответствующие соли железа(II) с выделением водорода:



Разбавленная азотная кислота, взятая в избытке, взаимодействует с железом по уравнению



Концентрированные кислоты, такие, как HNO_3 и H_2SO_4 , взаимодействуют с железом при нагревании по уравнениям



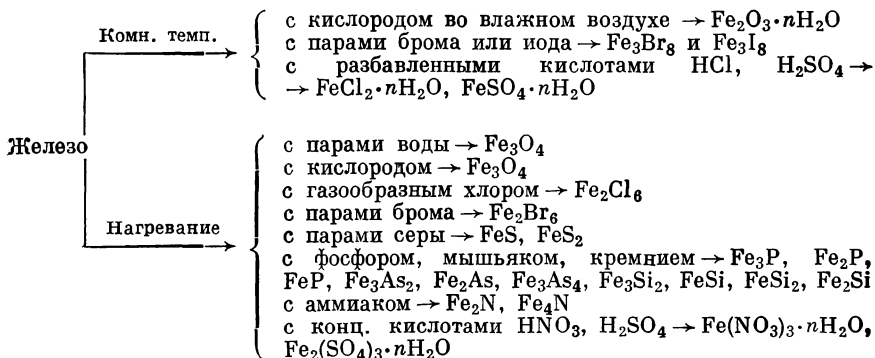
Нормальный потенциал системы Fe/Fe^{3+} равен $-0,036$ в.

Под действием концентрированных кислот HNO_3 , H_2SO_4 , H_2CrO_4 на холоду железо становится пассивным благодаря образованию плотной защитной пленки на поверхности металла, меняющей значение электрохимического потенциала.

Железо подвергается действию концентрированных растворов щелочей. Разбавленные растворы щелочей действуют на железо только в присутствии двуокиси углерода.

Железо вытесняет металлы Bi, Sb, Pb, Sn, Cu, Ag, Hg, и Au из растворов их солей.

Химическая активность железа иллюстрируется следующей схемой:



С физиологической точки зрения железо имеет особое значение для организма человека и животных, поскольку является катализатором процесса дыхания. Как уже упоминалось, железо входит в состав молекулы гемоглобина. Молекула гемоглобина состоит из интерциклического соединения гема, которое содержит двухвалентное железо, и белка глобина. В легких человека гемоглобин присоединяет кислород, превращаясь в оксигемоглобин, который разносится кровью, снабжая кислородом все клетки организма.

ПРИМЕНЕНИЕ

Железо и его сплавы широко применяются во всех отраслях промышленности благодаря сохранению хороших механических и физико-химических свойств при высоких температурах (до 900°). Сплавы железа (стали) бывают различных типов: магнитные, немагнитные, кислотостойкие, твердые, нержавеющие, жаропрочные (устойчивые при высоких температурах) и др. Не перечисляя всех областей применения сталей, достаточно сказать, что они используются в производстве электровозов, вагонов, железнодорожных рельсов, автомашин, тракторов, экскаваторов, буровых установок, железнодорожных мостов и подъемных кранов.

Помимо сплавов, в которых преобладает железо (чугуны и стали) известны такие сплавы, как латуни и бронзы, в которых содержится 4—6,5% железа. В этих сплавах железо служит добавкой для модификации прочности, пластичности, твердости, ковкости, антифрикционных свойств, скорости старения и т. д.

Для современной техники железо и его сплавы имеют огромное значение. Мировой расход железа превышает 100 млн. тонн в год.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно небольшое число соединений одно-, четырех- и шестивалентного железа и очень много соединений двух- и трехвалентного железа.

В табл. 57 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений железа, сгруппированных по состояниям валентности.

Для одновалентного железа известны только карбонильные и нитрозильные производные.

Самыми устойчивыми являются соединения трехвалентного железа. Склонность к образованию координационных соединений у железа выражена слабее, чем у кобальта, платины, хрома и других металлов VIII группы, и проявляется как в двух-, так и в трехвалентном состояниях. Известны главным образом ацидокомплексы (галогено-, циано-, тиоцианато-, сульфато-, нитрато-, фосфато-, формiato-, оксалато-, тартрато- и цитратокомплексы), а также ряд хелатных соединений.

Двухвалентное железо проявляет в соединениях металлический характер (оно образует основания и имеет восстановительные свойства); в соединениях высших степеней окисления железо проявляет неметаллический характер (образует ковалентные соединения и имеет окислительные свойства). Нормальный потенциал окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ равен 0,771 в.

По многим свойствам катион Fe^{2+} похож на катионы Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , катион Fe^{3+} — на Al^{3+} , анион FeO_4^{2-} — на MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} .

Помимо соединений железа, отвечающих пяти состояниям валентности, известны металлоорганические соединения и соединения включения.

Соединения двухвалентного железа

Известны многочисленные соединения, в которых электроположительное двухвалентное железо находится в виде катионов Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ или анионов $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{FeF}_3]^-$, $[\text{FeF}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{FeCl}_6]^{4-}$, $[\text{FeBr}_3]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$ и $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$.

Катион Fe^{2+} (с электронной структурой $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^6$) бесцветен, парамагнитен, неустойчив в щелочной среде и очень легко окисляется кислородом воздуха. Он склонен образовывать устойчивые координационные соединения с о-фенантролином, α, α' -дипиридилем и цианидами щелочных металлов.

Катион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет зеленый цвет, находится в гидратированных солях железа(II) и их водных растворах.

Соли железа(II) получают растворением металлического железа, окиси, гидроокиси, карбоната или сульфида железа(II) в различных кислотах без доступа воздуха.

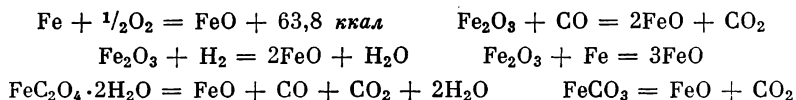
Соединения железа(II) обладают восстановительным характером и малой устойчивостью из-за склонности к переходу в соединения железа(III). Соединения железа(II) проявляют восстановительные свойства в щелочной среде, так как в щелочах образуется $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который легко окисляется до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В кислой среде соединения железа(II) могут быть окислены до соединений железа(III) только энергичными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 и Cl_2), как это показано дальше. Окисление соединений железа(II) в водных растворах до соединений железа(III) сопровождается изменением зеленой окраски на желтую или коричневою.

Многие безводные соли железа(II) присоединяют аммиак с образованием аминокомплексов, которые мало устойчивы и разлагаются водой.

Соединения железа(II) похожи на аналогичные соединения марганца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка с точки зрения устойчивости в кислой среде, легкости окисления в щелочной среде и склонности к образованию координационных соединений, содержащих, например, координированную CN-группу.

Окись железа, FeO , получают окислением металлического железа, термическим разложением $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без доступа воздуха, восстановлением окиси железа(III) Fe_2O_3 окисью углерода при 500° или водородом при $700\text{--}800^\circ$, прокаливанием ($650\text{--}700^\circ$ в отсутствие воздуха) смеси стехиометрически необходимых коли-

честв Fe_2O_3 и порошка металлического железа, нагреванием FeCO_3 при 490—581°:

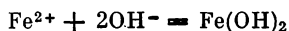


Соединение FeO представляет собой диамагнитный черный неустойчивый кристаллический порошок (структура типа NaCl). Оно превращается в Fe_2O_3 при нагревании до 200—250° на воздухе, диспропорционирует на Fe_3O_4 и металлическое железо при 570°, плавится примерно при 1360°, трудно растворимо в воде и щелочах, легко растворяется в кислотах с образованием солей железа(II), восстанавливается до металлического железа под действием H_2 или CO при нагревании, разлагает при нагревании воду с образованием Fe_2O_3 и выделением H_2 .

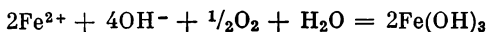
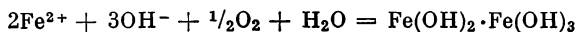


Оксид железа(II) образует с многочисленными оксидами металлов соединения типа шпинелей $\text{Fe}^{2+}[\text{Me}_2^{3+}\text{O}_4]$ или перовскита $\text{Fe}^{2+}\text{Me}^{4+}\text{O}_3$.

Гидроокись железа, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, образуется в виде хлопьевидного желтовато-белого осадка при обработке растворов солей железа(II) щелочами без доступа воздуха, начиная с $\text{pH} = 7,7$:



В присутствии воздуха образуется коричнево-зеленый осадок, который содержит $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$. Последний превращается в красновато-коричневый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



В присутствии перекиси водорода, хлора или гипохлоритов окисление $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходит мгновенно.

В кристаллическом состоянии $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеет такую же слоистую структуру, как и CdCl_2 .

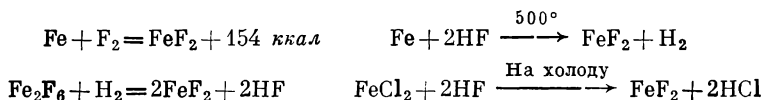
Поскольку $\text{Fe}(\text{OH})_2$ проявляет основные свойства, соли железа(II) гидролизуются незначительно.

Соединение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ плохо растворимо в щелочах и легко растворяется в минеральных кислотах с образованием солей.

При кипячении тонкого железного порошка с 50%-ным раствором NaOH без доступа воздуха получают раствор, из которого выпадают голубовато-зеленые кристаллы $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$. При обработке $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ растворами солей бария выпадает гексагидроксоферрат(II) бария $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ в виде бесцветных кристаллов.

Дифторид железа, FeF_2 , получают действием фтора на металлическое железо, действием газообразного HF на металлическое

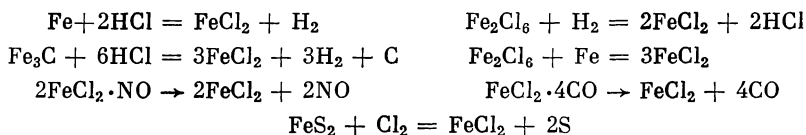
железо или FeCl_2 , восстановлением Fe_2F_6 металлическим железом, NH_3 или водородом, нагреванием кристаллогидратов $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в токе газообразного HF :



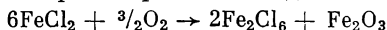
Соединение FeF_2 представляет собой белые (слегка желтоватые) тетрагональные кристаллы с решеткой типа рутила, плотностью 3,95—4,09 г/см³, плавящиеся при 1102°, легко растворимые в воде, восстанавливающиеся до металлического железа под действием водорода при высокой температуре, превращающиеся в FeCl_2 под действием газообразного HCl и в FeS под действием H_2S . Известны кристаллогидраты $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде ромбоэдрических белых кристаллов с плотностью 2,095 г/см³ и $\text{FeF}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в виде зеленых призм.

Известны кислотосоль $\text{K}[\text{FeF}_3]$, $\text{K}_2[\text{FeF}_4]$, $\text{NH}_4[\text{FeF}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, смешанный фторокомплекс $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}^{3+}\text{F}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и аквопентаммин $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]\text{F}_2$.

Дихлорид железа, FeCl_2 , получают действием газообразного HCl на стружку металлического железа (500°), на цементит (600°) или на Fe_2O_3 (1000°), обработкой железа водным раствором HCl , восстановлением безводного Fe_2Cl_6 избытком водорода при 550—630° или порошкообразным металлическим железом при нагревании, действием порошкообразного железа на раствор Fe_2Cl_6 , разложением $2\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$ при нагревании или $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{CO}$ под действием света, действием смеси паров SiCl_4 с газообразным HCl на тонкий порошок железа, действием хлора на пирит FeS_2 при 250—1000°, нагреванием кристаллогидратов $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2$) в токе газообразного HCl :



Соединение FeCl_2 представляет собой парамагнитные бесцветные ромбоэдрические кристаллы с кристаллической решеткой типа CdCl_2 , плотностью 2,988 г/см³, т. пл. 672° и т. кип. 1026°, которые сублимируются без разложения при нагревании в токе азота. Это соединение превращается в Fe_2Cl_6 и Fe_2O_3 при нагревании в сухом воздухе или кислороде, растворяется в метаноле, ацетоне, ацетонитриле и плохо растворяется в воде:



Известны кристаллогидраты $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$), ацидоаквосоль $\text{Me}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ (где $\text{Me}^+ = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$),

$\text{Me}_2^I[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), ацидосоли $\text{K}_3\text{Na}[\text{FeCl}_6]$, $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{FeCl}_6]$ и координационные соединения с α, α' -дипиридилем $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трипиридилем $[\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_3]\text{Cl}_2$, с *o*-фенантролином $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$.

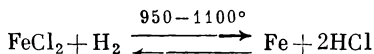
Гексагидрат, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется в отсутствие воздуха (в атмосфере CO_2) в виде зеленых кристаллов из насыщенного водного раствора дихлорида железа в интервалах температур от $-36,5$ до $12,3^\circ$.

По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит транс-октаэдры $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, соединенные между собой, и не содержит гексаксоионов.

Тетрагидрат, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяется в отсутствие воздуха (в атмосфере CO_2) из насыщенного раствора дихлорида железа при температуре выше $12,3^\circ$ (соответственно при $30-40^\circ$); представляет собой зеленовато-синие моноклинные кристаллы с плотностью $1,937 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2 по шкале Мооса.

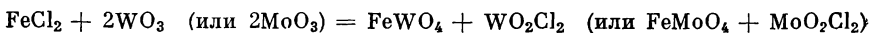
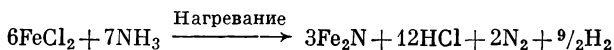
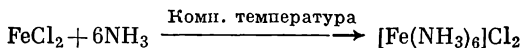
Дигидрат, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают дегидратацией $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $70-90^\circ$. Он представляет собой гигроскопичные бесцветные моноклинные кристаллы с плотностью $2,358 \text{ г/см}^3$. *Моногидрат*, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, был получен термическим путем при температуре выше 120° .

При высокой температуре FeCl_2 реагирует с водородом:



При действии хлора на FeCl_2 образуется Fe_2Cl_6 .

Дихлорид железа реагирует с аммиаком и WO_3 или MoO_3 в токе CO_2 :



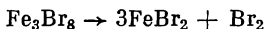
Известны координационные соединения, например $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_2$, и аддукты $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$, $\text{FeCl}_6 \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $10\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$, $12\text{FeCl}_2 \cdot \text{NO}$, имеющие малую устойчивость.

Дихлорид железа применяется как лечебное средство при анемии, также в качестве тонизирующего средства и ускорителя образования эритроцитов.

В реакциях Фриделя — Крафта хлорид железа(II) применяют в качестве катализатора.

Дибромид железа, FeBr_2 , получают действием брома, HBr или NH_4Br на тонкие железные пластинки, нагреванием Fe_3Br_8 при

400—500°, нагреванием NaBr с железным порошком без доступа воздуха, дегидратацией кристаллогидратов $\text{FeBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кварцевой трубке в токе газообразного HBr:



Соединение FeBr_2 представляет собой желтые гексагональные кристаллы с кристаллической структурой типа CdI_2 , плотностью 4,636 г/см³, т. пл. 684°, т. кип. 927°, растворимые в воде, спирте, эфире, уксусной кислоте, бензоле, ацетонитриле, хлористом этилене, пиридине и т. п., трудно растворимые в феноле на холоду, неустойчивые на воздухе и превращающиеся в Fe_2O_3 и Br_2 при нагревании до 300° на воздухе.

При нагревании FeBr_2 восстанавливается водородом до металлического железа.

Известны кристаллогидраты $\text{FeBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ зеленого цвета (где $n = 9, 6, 4, 2$), ацидосоли, например $\text{NH}_4[\text{FeBr}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, и многочисленные аддукты, например $\text{FeBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 2, 1$), $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3 - \text{NH}_2$, $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$, $\text{FeBr}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{FeBr}_2 \cdot \text{CNBr}$.

Соединения бромиды железа с шестью молекулами аммиака или пиридина, с тремя молекулами α, α' -дипиридила или *o*-фенантролина могут быть представлены следующими формулами: $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{Br}_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Br}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Водные растворы бромиды железа образуются при растворении железа в водном растворе бромистоводородной кислоты.

Диiodид железа, FeI_2 , получают взаимодействием порошкообразного железа с NaI при нагревании, термической диссоциацией $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$, действием иода на различные сульфиды железа и прямым взаимодействием элементов при нагревании.

Соединение FeI_2 представляет собой красновато-коричневую (часто черную) массу или парамагнитные желтые гексагональные кристаллы с плотностью 5,315 г/см³, т. пл. 587°, т. кип. 827°. Оно превращается в Fe_2O_3 и I_2 при нагревании на воздухе, устойчиво в присутствии восстановителей и растворимо в воде.

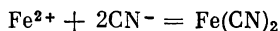
Известны кристаллогидраты $\text{FeI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 9, 6, 4, 2$) и аддукты $\text{FeI}_2 \cdot 6\text{CH}_3 - \text{NH}_2$, $\text{FeI}_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$, $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Соединения иодида железа с 6NH_3 , $6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридином), $3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (α, α' -дипиридилом) и $3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (*o*-фенантролином) могут быть выражены формулами $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{I}_2$, $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{I}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{I}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Водный раствор иодида железа образуется при обработке водной суспензии железа иодом или водным раствором HI.

Иодид железа применяется для лечения анемии.

Цианид железа, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, образуется в виде коричнево-желтого осадка при обработке растворов солей железа(II) растворами цианидов щелочных металлов по уравнению



При действии избытком KCN на $\text{Fe}(\text{CN})_2$ образуется гексацианоферрат(II) калия (ферроцианид калия):



Гексацианоферраты(II) (ферроцианиды), $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_4^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_4^{\text{IV}}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (и их безводные производные) (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ , Hg_2^{2+} ; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , V^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , MoO_4^{2+} , UO_2^{2+} ; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+}) представляют собой красиво кристаллизующиеся координационные соединения, окрашенные в желтый, белый, красновато-коричневый, синий, серый и другие цвета и обладающие диамагнитными свойствами.

Гексацианоферраты(II) щелочных и щелочноземельных (за исключением бария) металлов растворимы в воде, устойчивы в обычных условиях, разлагаются при высокой температуре или под действием серной кислоты и легко окисляются в кислой или нейтральной среде.

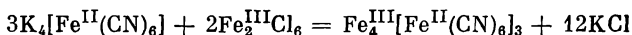
При обработке растворов гексацианоферратов(II) щелочных металлов растворами солей тяжелых металлов, таких, как $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, образуются полностью или частично замещенные катионами тяжелых металлов окрашенные и трудно растворимые соединения.

Примеры растворимых в воде гексацианоферратов(II): $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3$ и $6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Cs}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{LiCs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9$ или $12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaK}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.

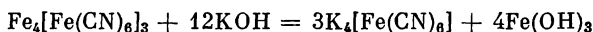
Примеры мало растворимых в воде гексацианоферратов(II): $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7$ и $12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ga}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (3 \text{ или } 5) \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Li}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{MgCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Cs^+ , NH_4^+), $\text{Na}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+)

$\text{KIn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$, $\text{Sb}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5$, $\text{KBi}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4$
и $7\text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_1$, $\text{V}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{MoO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$,
 $[\text{CrEn}_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5 \cdot$
 $\cdot \text{Cl}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

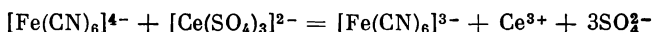
При обработке концентрированных растворов гексацианоферратов(II) концентрированным раствором хлорида железа(III) образуется синий осадок, отвечающий формуле $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ и названный берлинской или прусской лазурью:



Берлинская лазурь обладает малой растворимостью в воде и кислотах и разлагается при кипячении с концентрированными растворами щелочей с выделением $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

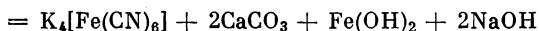
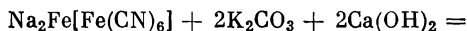
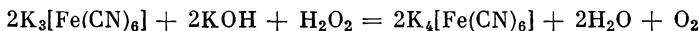
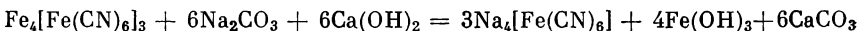
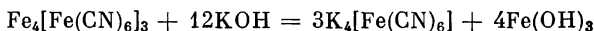
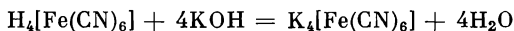


Анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в солянокислой (12 н.) или сернокислой (10 н.) средах окисляется анионом $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ по уравнению



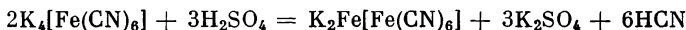
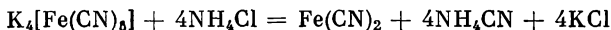
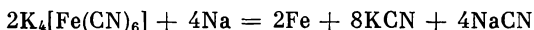
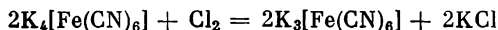
Анион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ можно окислять иодом при $\text{pH} = 8$ в присутствии большого избытка NaHCO_3 или KMnO_4 .

Гексацианоферрат калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора $\text{Fe}(\text{CN})_2$ в KCN, при нейтрализации кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ едким кали, выделяется при электролизе KCN (железные электроды и переменный ток) или разложении берлинской лазури под действием KOH, K_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при действии KCN на FeS, восстановлении $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в щелочной среде перекисью водорода, действии K_2CO_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

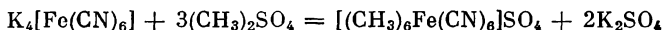


Соединение $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой диамагнитные желтые моноклинные кристаллы, нетоксичные, соленые и горькие на вкус; плотность $1,94 \text{ г/см}^3$ при 25° , растворимы в этиламине, ацетоне. Оно дегидратируется при $87-90^\circ$, меняя окраску на белую, разлагается при 100° на $\text{Fe}(\text{CN})_2$ и KCN, устойчиво по отношению к кислороду воздуха и щелочам, реагирует с хлором,

металлическим натрием, NH_4Cl и разб. H_2SO_4 .

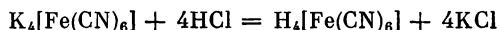
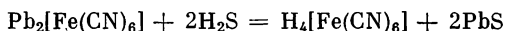
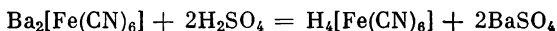


При обработке $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ диметилсульфатом $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ образуется $[(\text{CH}_3)_6\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{SO}_4$:



$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ применяют в процессе изготовления фотографической бумаги, как химический реактив при определении железа, цинка, меди, урана, метиленовой сини и в производстве минеральных красителей.

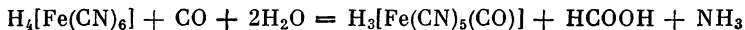
Железистосинеродистая кислота, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образуется при обработке $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ серной кислотой, действии H_2S на $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (3 \text{ или } 5) \text{H}_2\text{O}$, обработке концентрированного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ конц. HCl :



$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ является сильной кислотой с восстановительными свойствами и представляет собой белые (или светло-желтые) кубические кристаллы с плотностью $1,536 \text{ г/см}^3$, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в конц. H_2SO_4 (без разложения), устойчивые в сухом состоянии и разлагающиеся в присутствии влаги, а также при температуре 100° по уравнению



Кислород, озон, хлор, бром и иод окисляют $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. С окисью углерода $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реагирует по уравнению



Известны аддукты: $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{CH}_3 - \text{OH}$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$.

Пруссидные соединения, $\text{Me}_n^I[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5\text{X}]$, являются координационными соединениями железа(II); окрашены в желтый или оранжево-желтый цвет и содержат пять координированных цианогрупп и одну группу из нижеприведенных: NO , CO , NH_3 , H_2O , N_2H_4 , NO_2 , NOS , SCN , SO_3 , AsO_2 и др.

Примеры пруссидных соединений: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $(\text{UO}_2)_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]_2$, $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{SCN})]$, $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]_3$, $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Тиоцианат железа, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора, приготовленного без доступа воздуха при обработке $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ сульфатом железа(II) FeSO_4 , нейтрализации HSCN гидроокисью железа(II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, восстановлении $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ железом в виде чешуек в спирте или солями катионов Hg_2^{2+} , Sn^{2+} , сульфитами и арсенитами.

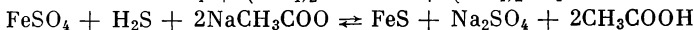
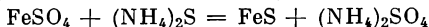
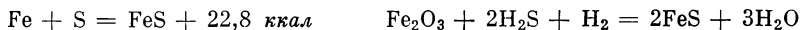
Соединение $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленые клиноромбические призмы, которые становятся красноватыми на воздухе: оно растворимо в воде, спирте, эфире, аммиаке и образует координационные соединения типа $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с тиоцианатами некоторых металлов.

Примеры гексатиоцианатоферратов(II): $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Известны аддукты: $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, $\text{Fe}(\text{SCN})_2 \cdot 6\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2$.

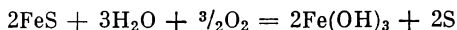
Сульфид железа, FeS , встречается в природе в виде минерала пирротина, представляющего собой желтые гексагональные кристаллы с магнитными свойствами, плотностью 4,58 — 4,70 г/см³, твердость 4 по шкале Мооса; иногда сопутствует природным сульфидам меди, никеля, кобальта и др.

Сульфид железа(II) получают в результате нагревания железного порошка с серой, пропусканием смеси H_2S и H_2 над нагретым до 750—1000° Fe_2O_3 , действием сульфида аммония (или раствора H_2S , забуференного ацетатом натрия или ацетатом аммония) на растворы солей железа(II) при $\text{pH} > 4,5$:

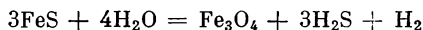


Соединение FeS представляет собой темно-коричневые гексагональные кристаллы, которые обладают кристаллической структурой типа арсенида никеля, плавятся при 1193°, трудно растворимы в воде, растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей железа(II) и выделением H_2S .

Влажный осадок FeS черного цвета окисляется на воздухе, превращаясь в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



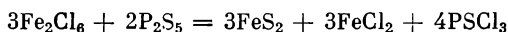
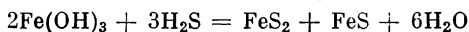
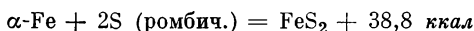
При нагревании сульфид железа(II) взаимодействует с парами воды:



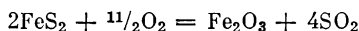
Дисульфид железа, $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ | \end{smallmatrix}$, встречается в природе в виде мине-

рала пирита или марказита. Пирит обладает блестящим желтым (как латунь) цветом, кристаллической структурой типа NaCl и является самым распространенным минералом железа в природе.

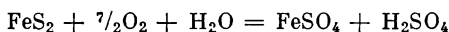
Дисульфид железа получается нагреванием порошкообразного железа с серой, пропусканием H_2S через суспензию гидроокиси железа(III) и действием Fe_2Cl_6 на P_2S_5 :



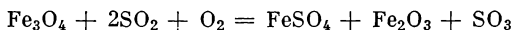
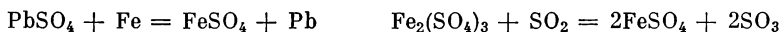
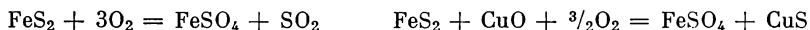
Прокаливанием пирита при $400\text{--}500^\circ$ получают Fe_2O_3 и SO_2 , которую применяют в промышленном производстве серной кислоты.



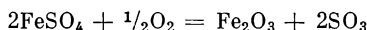
В присутствии влаги марказит окисляется по уравнению:



Сульфат железа, FeSO_4 , получают прокаливанием пирита ($250\text{--}290^\circ$), нагреванием PbSO_4 , с металлическим железом (540°), нагреванием пирита FeS_2 и халькопирита FeCuS_2 с окисью меди CuO при температуре выше 300° на воздухе, дегидратацией $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в вакууме (280°), в токе CO_2 (300°) или H_2 (350°), дегидратацией $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в вакууме ($540\text{--}550^\circ$) или в водороде (320°), нагреванием Fe_3O_4 с SO_2 на воздухе, восстановлением $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ двуокисью серы SO_2 при нагревании, обработкой $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ конц. H_2SO_4 при комнатной температуре:



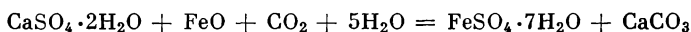
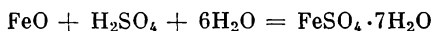
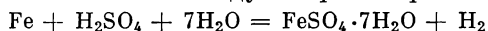
Безводная соль FeSO_4 токсична. Она представляет собой парамагнитный, очень гигроскопичный орторомбический кристаллический порошок белого цвета с плотностью $3,14 \text{ г/см}^3$. FeSO_4 превращается в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в атмосфере кислорода под действием ультразвука и в Fe_2O_3 и SO_3 при нагревании на воздухе:



Известны кристаллогидраты $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 7, 4, 1$). Гептагидрат, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, называемый железным купоросом,

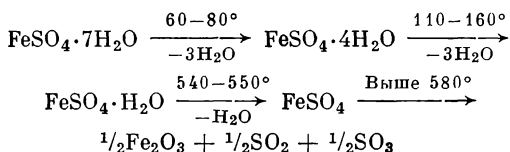
известен очень давно и встречается в природе в виде минерала мелантерита.

Кристаллогидрат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выпадает в интервале температур от $-1,82$ до $-56,7^\circ$ из раствора, полученного (без доступа воздуха) в результате растворения железа (в виде порошка, проволоки, опилок, пластинок) в H_2SO_4 (1 : 4 или 1 : 5) при нагревании, растворения окиси, гидроокиси или карбоната железа (II) в разб. H_2SO_4 , пропускания CO_2 через суспензию гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и окиси железа(II) FeO , окисления пирита или марказита во влажном воздухе при нагревании:

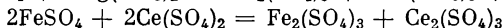
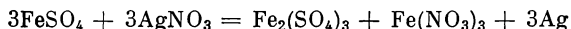
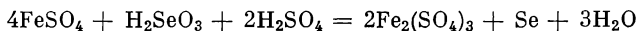
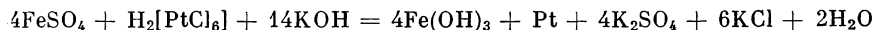
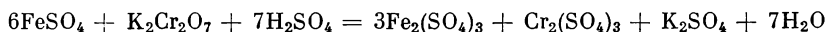
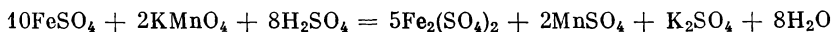


$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляет собой парамагнитные зеленоватосиние моноклинные кристаллы с плотностью $1,898 \text{ г/см}^3$ при 18° , т. пл. $\sim 64^\circ$, т. кип. $118,3^\circ$; кристаллогидрат растворяется в CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и глицерине, плохо растворяется в жидком NH_3 , уксусной кислоте, метилацетате и полностью дегидратируется при 280° в вакууме.

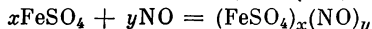
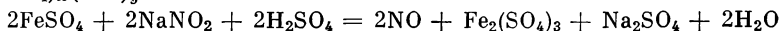
При нагревании $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ претерпевает следующие превращения:



Соединение $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ хранится в склянках из коричневого стекла с герметической пробкой для предотвращения окисления воздухом. Водный раствор сульфата железа устойчив в присутствии серной кислоты (на воздухе окисляется до FeSO_4OH) и служит восстановителем в очень многих реакциях:



При добавлении концентрированного раствора сульфата железа к слабо кислому раствору нитрита образуется коричневый аддукт $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$:



Известны и другие аддукты: $\text{FeSO}_4 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Известны также координационные соединения, образуемые сульфатом железа с α, α' -дипиридилем, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -трипиридилем и *o*-фенантролином $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$, $[\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_3]\text{SO}_4$, $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{SO}_4$.

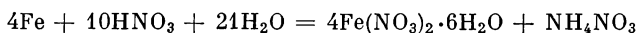
Сульфат железа служит для получения черных чернил (которые после высыхания с трудом растворяются водой), для приготовления многочисленных синих, зеленых, красных, фиолетовых, черных и других пигментов, в качестве химического реагента при получении элементов Pt, Au, Ag, Hg, Se, Te и др., а также в объемном анализе.

Двойной сульфат железа(II) и аммония (соль Мора), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется из раствора, полученного растворением 139 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 66 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в минимальном количестве воды, подкисленной несколькими каплями H_2SO_4 .

Соединение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой парамагнитные синие-зеленые моноклинные кристаллы, растворимые в воде, устойчивые на воздухе и окисляющиеся труднее, чем сульфат железа(II).

Соль Мора применяют в объемном анализе для приготовления стандартных растворов железа(II) и для калибровки веществ при магнитных измерениях.

Нитрат железа, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде кристаллов в интервале температур между -12 и $60,5^\circ$ в атмосфере инертного газа (например, CO_2) из раствора, полученного либо растворением металлического железа (в виде порошка, стружки или проволоки) в разб. HNO_3 ($d = 1,034 \text{ г/см}^3$), либо обработкой раствора сульфата железа(II) раствором нитрата бария.

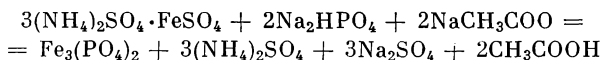


При концентрировании этих же растворов выпадает кристаллогидрат $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (в интервале температур -28 и -12°).

Под действием HNO_3 ($d = 1,073 \text{ г/см}^3$) металлическое железо образует смесь нитратов железа(II) и железа(III).

Известны гексанитроферраты(II) общей формулы $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$, например $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2\text{Sr}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Tl^+), $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Me}_6^{\text{I}}\text{Hg}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+).

Ортофосфат железа, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, встречается в природе в виде минерала вивианита и образуется путем концентрирования раствора, состоящего из 12 ч. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 ч. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 2 ч. $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 150 ч. дистиллированной воды:

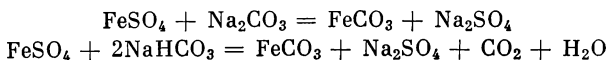


Соединение $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представляет собой голубовато-белые моноклинные кристаллы с плотностью $2,58 \text{ г/см}^3$, трудно растворимые в воде и уксусной кислоте, растворимые в минеральных кислотах. Вещество хранят в герметически закрытых склянках, поскольку оно легко окисляется на воздухе. При восстановлении ортофосфата железа(II) водородом при нагревании образуется Fe_3P_2 .

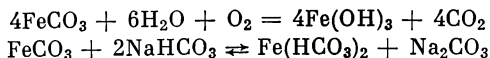
Известны кристаллогидраты $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроортофосфаты $\text{FeHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и гидроксиртофосфаты, например $2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

При действии ортофосфорной кислоты на ортофосфат железа(II) получают дигидроортофосфат железа (II) $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

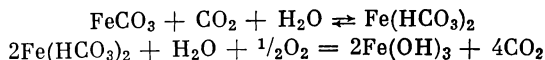
Карбонат железа, FeCO_3 , встречается в природе в виде минерала сидерита или железного шпата. FeCO_3 может быть приготовлен обработкой растворов солей железа(II) растворами карбоната (или бикарбоната) натрия без доступа воздуха при 80° или нагреванием до 150° смеси FeSO_4 с Na_2CO_3 в предварительно вакуумированной закрытой трубке:



Соединение FeCO_3 представляет собой парамагнитный блестящий белый порошок с плотностью $3,82\text{—}3,90 \text{ г/см}^3$, трудно растворимый в воде. Оно окисляется во влажном воздухе (или в водной суспензии в присутствии воздуха), разлагается на FeO и CO_2 нагреванием при $490\text{—}581^\circ$, восстанавливается до металлического железа под действием водорода при нагревании, превращается в Fe_3O_4 под действием KOH при высокой температуре в отсутствие воздуха, растворяется в минеральных кислотах (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) и в растворах бикарбоната натрия.



Карбонат железа растворяется в воде, содержащей двуокись углерода, благодаря образованию растворимого бикарбоната железа $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который на воздухе превращается в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Учитывая это свойство, бутылки с железосодержащими (бикарбонат железа) минеральными водами заполняются до отказа, чтобы исключить присутствие воздуха и, следовательно, возможность образования гидроокиси железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

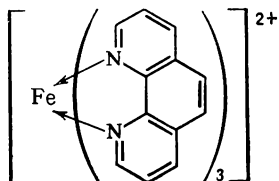
Известна ацидоаквосоль $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_3)_5]$.

Оксалат железа, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде желтовато-белого осадка при обработке растворов солей железа(II) раствором оксалата щелочного металла.

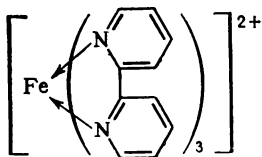
Известны комплексные оксалаты $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Sr}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Хелатные соединения

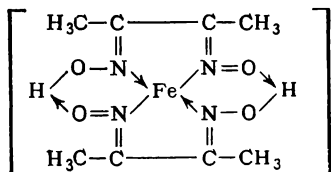
При обработке слабо кислых растворов солей железа(II) 0,5%-ными водными растворами *о*-фенантролина образуются окрашенные в интенсивно-красный цвет комплексы, которые содержат катион:



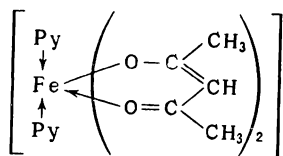
При действии 2%-ного раствора α, α' -дипиридила в 3 н. HCl на растворы солей железа(II) ($\text{pH} \sim 4,5$) образуются растворимые комплексы красного цвета, которые содержат катион:



При обработке растворов солей железа(II) в аммиачной среде (и в присутствии тартратов для связывания катиона Fe^{3+} при возможном его появлении) 1%-ным спиртовым раствором α -диметилглиоксима образуется растворимый красный комплекс:



При действии ацетилаcetона на соединения железа(II) в присутствии пиридина образуется соединение:



Помимо перечисленных, известны и другие соединения Fe(II): двойные хлориды $2\text{RbCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{BiCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, хлорат $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_2$, известный только в растворе, перхлорат $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, двойные и тройные бромиды $\text{FeBr}_2 \cdot \text{HgBr}_2$, $\text{FeBr}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$, $\text{RbBr} \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 2\text{FeBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бромат $\text{Fe}(\text{BrO}_3)_2$, двойные иодиды $2\text{FeI}_2 \cdot \text{PbI}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeI}_2 \cdot 2\text{HgI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, периодаты $\text{Fe}_5(\text{IO}_6)_2$, FeH_3IO_6 , сульфиты $\text{FeSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_3$, двойные сульфаты $\text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $4\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, тиосульфаты $\text{FeS}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeS}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, дитионаты $\text{FeS}_2\text{O}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{FeS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тетратионат FeS_4O_6 , пиросульфат FeS_2O_7 , селенит FeSeO_3 , селенаты $\text{FeSeO}_4 \cdot 5$ или $7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{FeSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гипофосфит $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, гипофосфат $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, тиогипофосфат $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, метафосфат $\text{FeP}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ортофосфат $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, тиортофосфат $\text{Fe}_3(\text{PS}_4)_2$, пирофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{FeP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тиопирофосфат $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_7$, арсенит $\text{Fe}(\text{AsO}_2)_2$, ортоарсенаты $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $5\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$, пироарсенат $\text{Na}_2\text{FeAs}_2\text{O}_7$, антимонит $\text{Fe}(\text{SbO}_2)_2$, метаванадат FeV_2O_6 , фторосоли $\text{Fe}[\text{VF}_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, метаниобат FeNb_2O_6 , метатанталат FeTa_2O_6 , тетрафтороборат $\text{Fe}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тиакарбонат FeCS_3 , селеноцианат $\text{Fe}(\text{SeCN})_2$, силикаты Fe_2SiO_4 , $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, титанаты Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 , галогеносоли $\{[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SiF}_6], [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{TiF}_6], [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6], [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnBr}_6], \text{молибдат } \text{FeMoO}_4, \text{тиомолибдат } \text{FeMoS}_4, \text{вольфрамат } \text{FeWO}_4, \text{перренат } \text{Fe}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{формиат } \text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{ацетаты } \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, (\text{UO}_2)_2\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}, \text{Na}(\text{Li})(\text{UO}_2)_3\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{оксалат } \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{тарtrato } \text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{цитраты } \text{FeC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7.$

Соединения трехвалентного железа

Известны многочисленные соединения, в которых электроположительное трехвалентное железо находится в виде катионов Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2)_6]^{3+}$ или анионов FeO_2^- , $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$, FeS_2^- , $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_4]^-$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]^{2-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]^{3-}$, $[\text{FeBr}_4]^-$, $[\text{FeBr}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]^{n-}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$.

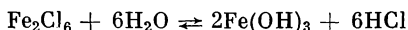
Катион Fe^{3+} (с электронной структурой $1s^2 \cdot 2s^2 2p^6 \cdot 3s^2 3p^6 3d^5$) имеет 5 электронов на 3d-орбиталях, устойчив, бесцветен, парамагнитен, является слабым окислителем и образует с анионом SCN^- интенсивно окрашенное кроваво-красное соединение.

Чем выше концентрация ионов водорода в растворе, тем сильнее выражены окислительные свойства соединений железа(III).

Соли железа(III) могут быть получены окислением порошкообразного металлического железа галогенами, окислением солей железа(II), растворением окиси или гидроокиси железа(III) в кислотах.

Для галогенидов железа(III) характерна склонность к образованию димеров Fe_2F_6 , Fe_2Cl_6 , Fe_2Br_6 , смешанных галогенидов $\text{Fe}_3\text{Cl}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Fe_3I_8 и галогенокомплексов.

Соли железа(III) устойчивы на воздухе, гидролизуются водой, и их водные растворы имеют кислую реакцию:



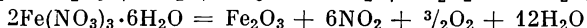
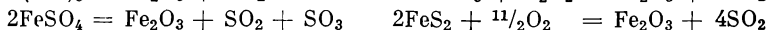
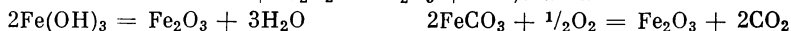
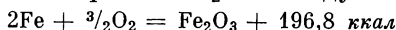
При гидролизе солей железа(III) могут образоваться основные соли, которые выделяются в коллоидном состоянии и окрашены в коричнево-желтый цвет.

При восстановлении соединений железа(III) H_2S , HI , N_2H_4 , NH_2OH , SO_2 , водородом в момент выделения ($\text{Zn} + 2\text{HCl}$) образуются соединения железа(II).

Окись железа, Fe_2O_3 , является самым устойчивым природным кислородсодержащим соединением железа, которое встречается в форме минералов гематита или красного железняка.

Известны три модификации окиси железа(III), а именно: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Модификация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (соответствующая гематиту) парамагнитна и образуется окислением железа на воздухе при температуре выше 200° , а также нагреванием $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в течение 3 час при 110° или сжиганием пирофорного железа на воздухе при комнатной температуре и давлении меньше 760 мм рт. ст. Модификация $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнитна и образуется окислением железа на воздухе при температуре ниже 200° , а также окислением Fe_3O_4 или нагреванием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 300° . Модификация $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ферромагнитна и образуется окислением растворов солей железа(II) в щелочах.

Модификации окиси железа(III) могут также быть получены прокаливанием гидроокиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при 700° , нитрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $600\text{--}800^\circ$, карбоната FeCO_3 при 500° на воздухе, сульфата FeSO_4 или пирита FeS_2 на воздухе:



Нагревание порошкообразного железа или трихлорида железа в водном паре также дает Fe_2O_3 .

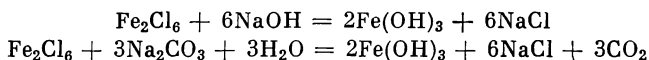
Соединение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой красный порошок с плотностью $5,24 \text{ г/см}^3$, который плавится примерно при 1550° , трудно растворим в воде и может быть восстановлен до Fe_3O_4 ,

FeO или металлического железа водородом, углеродом, окисью углерода, металлическим алюминием или элементарным кремнием. При восстановлении α -, γ -, δ -Fe₂O₃ водородом (280—340°) образуется пиррофорное металлическое железо, а при алюмо- или кремнетермическом восстановлении модификаций α -, γ -, δ -Fe₂O₃ образуется загрязненное металлическое железо.

Растворимость α -, γ -, δ -Fe₂O₃ модификаций в кислотах зависит от температуры и продолжительности прокаливания окиси перед растворением. Если окись железа была слегка прокалена, она растворяется в кислотах.

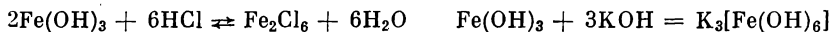
Окись железа под названием железный сурик, охра, мумия, применяется как пигмент приготовления для красок.

Гидроокись железа, Fe(OH)₃ или Fe₂O₃·3H₂O, образуется в виде красновато-коричневого осадка при обработке растворов солей железа(III) гидроокисями или карбонатами щелочных металлов (или аммиака) при нагревании:



Соединение Fe(OH)₃ начинает осаждаться при pH = 2,2 и остается в коллоидном состоянии до pH ~ 7.

Гидроокись железа трудно растворима в воде, легко образует коллоидные растворы, является слабым основанием почти амфотерного характера, поскольку растворяется в разбавленных кислотах и теплых концентрированных растворах сильных оснований (но не аммиака) с образованием солей.



Fe(OH)₃ применяют для очистки газов от H₂S, а также в случае отравлений соединениями мышьяка, поскольку он образует с ними трудно растворимые соединения.

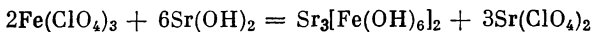
При частичной дегидратации Fe(OH)₃ образуется *железистая кислота*, HFeO₂, которая встречается в природе в виде двух кристаллических модификаций: α -HFeO₂ (гетит) и γ -HFeO₂ (лепидокрокит). Гидрогетит или лимонит HFeO₂·nH₂O имеет плотность 3,3—4 г/см³ и окраску, меняющуюся от желтой до темно-коричневой или черной.

Ферриты (соли железистой кислоты), Me^IFeO₂ или Me^{II}[Fe₂O₄] (где Me^I = Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺ и Me^{II} = Mg²⁺, Zn²⁺), получают сплавлением Fe₂O₃ с окислами, гидроокисями или карбонатами соответствующих металлов:



Гидроксоферриты, Me^I₃[Fe(OH)₆] или Me^{II}₃[Fe(OH)₆]₂ (где Me^I = Na⁺, K⁺ и Me^{II} = Sr²⁺, Ba²⁺), получают действием избытка NaOH, KOH, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ на соли железа(III)

при нагревании:



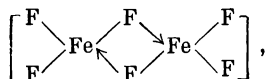
Соединения $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ желтого, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ красного, $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$ белого цвета. Последние два — кристаллические порошки.

Окись железа(II, III), Fe_3O_4 , со структурой шпинели $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}_3^{3+}\text{O}_4]$ встречается в природе в виде минерала магнетита.

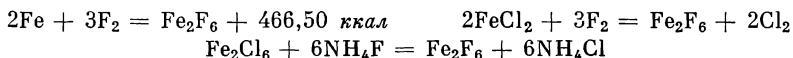
Соединение Fe_3O_4 можно получить прокаливанием других окислов железа или восстановлением Fe_2O_3 (400—500°) водородом, насыщенным парами воды, или окисью углерода (800°).

Fe_3O_4 представляет собой ферромагнитные ломкие (твердость 5,6—6,5 по шкале Мооса) черные кубические кристаллы с металлическим блеском; они трудно растворимы в воде и кислотах, имеют т. пл. 1538° и разлагаются при 1787°. Окись железа(II, III) устойчива в сухом воздухе и служит для изготовления электродов, поскольку является хорошим проводником электрического тока и устойчива к действию химических реагентов.

Димер трифторида железа, Fe_2F_6 или



получают взаимодействием фтора с порошкообразным металлическим железом, FeCl_2 или Fe_2Cl_6 , а также нагреванием Fe_2O_3 в атмосфере HF и нагреванием Fe_2Cl_6 с NH_4F :



Соединение Fe_2F_6 представляет собой зеленые триклинные кристаллы с кристаллической решеткой типа ReO_3 , плотностью 3,87 г/см³, т. пл. 1027°, т. кип. 1327°, трудно растворимые в спирте и эфире. Это соединение гидролизуется водой, восстанавливается до FeF_2 , а затем до металлического железа при нагревании в токе водорода и превращается в Fe_2O_3 с высвобождением фтора при нагревании на воздухе.

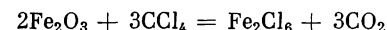
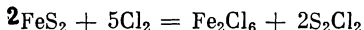
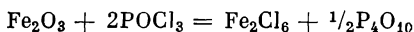
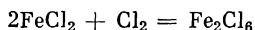
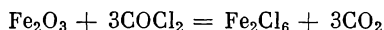
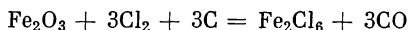
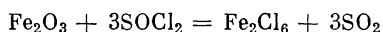
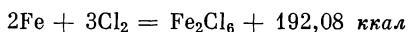
Водный раствор Fe_2F_6 получают действием плавиковой кислоты на гидроокись железа(III).

Известны кристаллогидраты $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 9; 6; 4,5; 3$) в виде красноватых ($\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), розовых ($\text{FeF}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$) и почти бесцветных ($\text{FeF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) кристаллов.

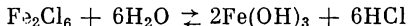
Известны ацидосоли общей формулы $\text{Me}^I[\text{FeF}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_3^I[\text{FeF}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{FeF}_6]_2$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$), $\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{FeF}_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cu}^{2+}$), $\text{Me}_2^I[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^I[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

(где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Ti}^+, \text{Ag}^+$), $\text{Me}^{\text{II}} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) и $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$).

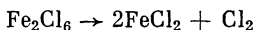
Димер трихлорида железа, Fe_2Cl_6 или $\text{Fe}[\text{FeCl}_6]$, получают действием сухого хлора на металлическое железо (в виде порошка, проволоки, стружки и др.) при $400-500^\circ$, на смесь Fe_2O_3 с углем ($400-450^\circ$), на расплав FeCl_2 (500°), на пирит (900°), действием S_2Cl_2 , SOCl_2 , CCl_4 , COCl_2 , NH_4Cl , MgCl_2 или POCl_3 на Fe_2O_3 при нагревании, действием SOCl_2 , SO_2Cl_2 на металлическое железо при нагревании, нагреванием пирита (марказита) FeS_2 или мисpickеля FeAsS с хлористым тионилом при 150° в закрытой трубке:



Соединение Fe_2Cl_6 представляет собой парамагнитные гигроскопичные гексагональные темно-красные с зеленоватым оттенком кристаллы с плотностью $2,898 \text{ г/см}^3$ при 25° , т. пл. 306° , т. кип. 316° . Оно гидролизуется водой, растворимо в жидком SO_2 , жидком хлоре, AsCl_3 , PBr_3 , CS_2 , превращается в Fe_2O_3 с выделением хлора при нагревании на воздухе. В результате гидролиза Fe_2Cl_6 образуется коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



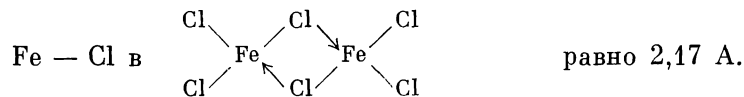
При сильном нагревании Fe_2Cl_6 разлагается:



При действии газообразного NH_3 на Fe_2Cl_6 образуется гексамин $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, который разлагается водой.

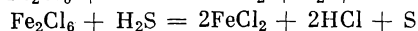
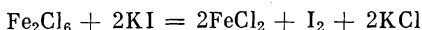
По значению плотности паров хлорида железа(III) при $400-446^\circ$ ему соответствует формула Fe_2Cl_6 , а при 750° в избытке хлора — формула мономера FeCl_3 .

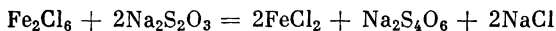
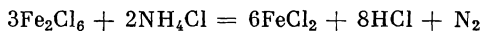
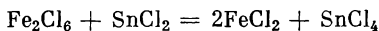
Методом дифракции электронов установлено, что расстояние



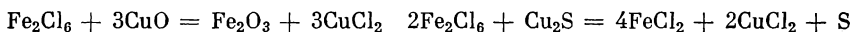
Fe_2Cl_6 экстрагируется из 7 н. HCl амилацетатом или из < 8 н. раствора изопропиловым эфиром. Для экстракции Fe_2Cl_6 можно использовать также амиловый спирт, бутилацетат и смесь эфира с бутанолом.

Хлорид железа(III) является окислителем по отношению к KI , SnCl_2 , H_2S , NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, N_2H_4 , NH_2OH , водороду, фосфору, теллуру, магнию, кальцию, алюминию, железу и др.





Оксид CuO и сульфид Cu_2S (которые часто встречаются в природе) взаимодействуют с Fe_2Cl_6 по уравнениям



Известны кристаллогидраты $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 12, 7, 5, 4$), ацидосоли общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{FeCl}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{FeCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$), $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Fe}_2\text{Cl}_9]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) и многочисленные аддукты, например, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{FeCl}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $2\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (с антипирином), $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (с пиридином), $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (с бензидином), $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (с анилином), $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ (с бензофеном), $\text{FeCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COCl}$ (с хлористым бензоилом).

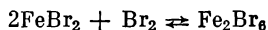
С увеличением содержания кристаллизационной воды цвет кристаллогидратов хлорида железа(III) меняется от красного до лимонно-желтого и температура плавления понижается.

Известна кислота $\text{H}[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая представляет собой расплывающиеся на воздухе желтовато-коричневые пластинчатые кристаллы. Получено также соединение $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}_2)_6]\text{Cl}_3$.

Соль Fe_2Cl_6 обладает кровоостанавливающим действием и используется как катализатор (подобно Al_2Cl_6) в реакциях Фриделя — Крафта. Она применяется также в качестве химического реактива, а также при лечении анемии, для коагуляции коллоидов в сточных водах и при получении некоторых органических красителей.

Смешанный хлорид железа(II) и железа(III), $\text{Fe}_3\text{Cl}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{FeCl}_3 \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, представляет собой желтые гексагональные кристаллы с т. пл. 45° .

Димер трибромид железа, Fe_2Br_6 , получают прямым взаимодействием элементов при $170-200^\circ$ в закрытой трубке или действием брома на FeBr_2 :



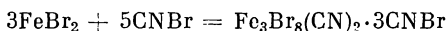
Бромид железа представляет собой сильно расплывающиеся на воздухе темно-красные гексагональные кристаллы с т. пл. 227° и т. кип. 627° (их очищают сублимацией в токе паров брома). Fe_2Br_6 используют как бромлирующий агент, легко высвобождающий бром. Соединение Fe_2Br_6 растворяется в спирте, эфире и уксусной кислоте, имеет окислительные свойства.

Известен аддукт с антипирином $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ и гексагидрат $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (т. пл. 27°), растворимый в спирте и эфире.

Известны кислотосили общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{FeBr}_4]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{FeBr}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}^+$, Cs^+). Также известны кислосили общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3\text{Cl}_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2\text{Cl}_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}^+$, Cs^+).

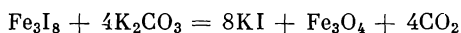
При действии газообразного NH_3 на Fe_2Br_6 образуется $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, разлагающийся водой.

Смешанный бромид железа(II) и железа(III), $\text{Fe}_3\text{Br}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{FeBr}_3 \cdot \text{FeBr}_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, получают прямым бромированием железа в виде чешуек в присутствии паров воды или термической диссоциацией соединения $\text{Fe}_3\text{Br}_8(\text{CN})_2 \cdot 3\text{CNBr}$, которое получают по уравнению



Безводная соль Fe_3Br_8 представляет собой коричневые моноклинные кристаллы, которые плавятся при $107\text{--}109^\circ$ с разложением.

Смешанный иодид железа(II) и железа(III), Fe_3I_8 (или $2\text{FeI}_3 \cdot \text{FeI}_2$), получают обработкой порошка металлического железа иодом; представляет собой черно-коричневое твердое вещество, которое с K_2CO_3 образует KI по уравнению



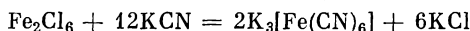
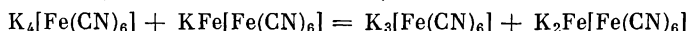
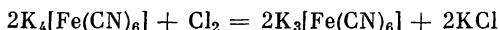
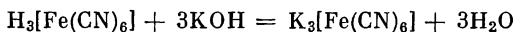
Гексацианоферраты(III) (ферроцианиды), $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или безводные), $\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или безводные), $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Be}^{2+}$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Bi}^{3+}$, Fe^{3+}).

Известно также несколько гексацианоферратов(III) общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}_4^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или безводные) (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+}), $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{Me}_6^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_5$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}$) и аддукты гексаметилентетрамина и гексацианоферратов(III) общей формулы $\text{Me}_3^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot (3\text{--}4)\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot (18\text{--}20)\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}$, Ba^{2+}) и $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (3\text{--}4)\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot (4\text{ или } 5)\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+}). В общем случае гексацианоферраты(III) имеют красивую окраску и меньшую растворимость, чем гексацианоферраты(II).

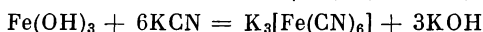
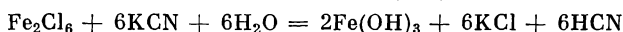
Гексацианоферраты(III) щелочных или щелочноземельных металлов легко растворимы в воде, а ферроцианиды остальных элементов мало растворимы в воде и имеют характерные цвета.

Гексацианоферрат калия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, выделяют из концентрированных растворов, полученных в результате нейтрализации $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гидроокисью калия, окислением $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или $\text{K}_3\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ хлором, взаимодействием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с избытком

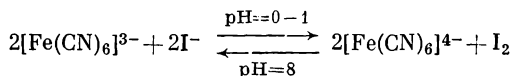
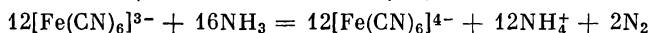
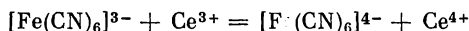
$KFe[Fe(CN)_6]$, обработкой растворов солей железа(III) избытком раствора KCN:



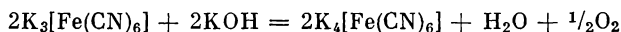
При обработке растворов солей железа(III) небольшим количеством KCN в результате гидролиза выпадает $Fe(OH)_3$, который в избытке KCN превращается в $K_3[Fe(CN)_6]$:



Соединение $K_3[Fe(CN)_6]$ представляет собой токсичные парамагнитные оранжево-красные (или желтые при -190°) моноклинные призмы с плотностью $1,85 \text{ г/см}^3$ при 25° , твердостью 1—2 по шкале Мооса; оно растворяется в воде и мало растворимо в жидком SO_2 , гидразине и спирте. Это соединение окисляет соли церия(III), аммиак, иодиды, щавелевую кислоту, гипофосфиты, фосфиты, сульфиты, селеноводород, теллуридоводород, арсин, стибин и элементы As, Sb, Bi, Pb, Cu, Ag, Cd и Hg:

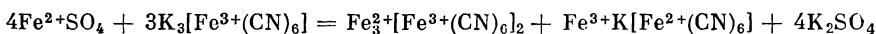


В щелочной среде $K_3[Fe(CN)_6]$ восстанавливается до $K_4[Fe(CN)_6]$:



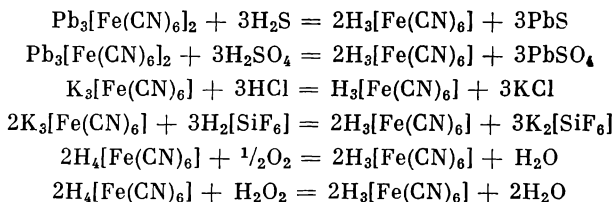
На основе этой реакции можно получить непрерывный ток кислорода, обрабатывая твердый гексацианоферрат(III) калия 15—20%-ным раствором KOH или NaOH.

При обработке растворов солей железа(II) раствором $K_3[Fe(CN)_6]$ получают осадок, окрашенный в интенсивно-синий цвет (соответствует формуле $Fe_3^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]_2$), называемый турнбуллевой синью.



Железосинеродистая кислота, $H_3[Fe(CN)_6]$, получается действием H_2S или разб. H_2SO_4 на $Pb_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 4H_2O$, действием конц. HCl , $H_2[SiF_6]$ или винной кислоты $HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH$ на $K_3[Fe(CN)_6]$, количественным окислением $H_4[Fe(CN)_6]$ кислородом, озоном, хлором, конц. HNO_3 , $CaOCl_2$,

BaO₂, H₂O₂, Me^IOC_l, Me₂S₂O₈, солями церия(IV) или анодным окислением:



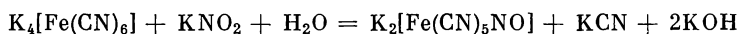
Железосинеродистая кислота представляет собой парамагнитные коричнево-желтые блестящие игольчатые кристаллы, которые очень хорошо растворимы в воде и спирте, трудно растворимы в эфире. Это соединение превращается в берлинскую лазурь под действием света или в зеленую массу при нагревании.

H₃[Fe(CN)₆] сильно диссоциирует в воде (будучи сильной кислотой) и легко разлагается с выделением HCN, поскольку она менее устойчива, чем H₄[Fe(CN)₆].

Известны следующие производные кислоты H₃[Fe(CN)₆]: CH₃·H₃[Fe(CN)₅NO₂]·H₂O, C₂H₅·H₃[Fe(CN)₅NO₂]·2H₂O, C₃H₇·H₃[Fe(CN)₅NO₂]·2H₂O.

П р у с с и д н ы е с о е д и н е н и я, Me_n[Fe³⁺(CN)₅X], являются координационными соединениями железа(III); они окрашены в фиолетово-красный или рубиново-красный цвет и содержат пять координированных цианогрупп, в то время как шестое координационное место занято другой группой, например NO, NH₃, H₂O, NO₂, SO₃ и др. Примеры пруссидных соединений: Na₂[Fe(CN)₅NO]·2H₂O, Ag₂[Fe(CN)₅NO], (NH₄)₂[Fe(CN)₅NO], K₂[Fe(CN)₅NO]·H₂O, Ca[Fe(CN)₅NO], Ba[Fe(CN)₅NO]·3 или 6H₂O, Zn[Fe(CN)₅NO]·8H₂O, Cd[Fe(CN)₅NO], Fe[Fe(CN)₅NO]·nH₂O, Na₂[Fe(CN)₅NH₃]·H₂O, Na₂[Fe(CN)₅H₂O], K₂[Fe(CN)₅H₂O], Na₃[Fe(CN)₅NO₂]·2H₂O, (CH₃)₃[Fe(CN)₅NO₂], NaK₂[Fe(CN)₅NO₂], K₃[Fe(CN)₅NO₂].

Нитропруссид калия, K₂[Fe(CN)₅NO], получают действием 30%-ной HNO₃ на гексацианоферрат(III) или (II) или действием NaNO₂ на растворы K₄[Fe(CN)₆].



Соединение K₂[Fe(CN)₅NO] представляет собой гигроскопичные токсичные красные кристаллы, устойчивые на воздухе; окисляется в щелочном растворе под действием KMnO₄, не окисляется в нейтральной или кислой среде и реагирует (как и нитропруссид натрия) с анионами S²⁻, HS⁻, окрашиваясь в фиолетово-красный цвет.



Нитропруссиды щелочных и щелочноземельных металлов растворяются в воде.

Тиоцианат железа, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает при упаривании в вакууме (над H_2SO_4) раствора, полученного нейтрализацией HSCN свежееосажденной гидроокисью железа(III), или при обработке $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ раствором сульфата железа(III).

Раствор тиоцианата железа получают обработкой растворов солей железа(III) раствором тиоцианата в отсутствие комплексирующих с железом компонентов, таких, как фториды, метафосфаты, пирофосфаты, фенолы, лимонная, винная, молочная и щавелевая кислоты.

Соединение $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой парамагнитные красные с зеленым оттенком кубические кристаллы, которые обладают неприятным металлическим вкусом, очень гигроскопичны, легко растворяются в воде, эфире, спиртах (этиловом, амилловом, бензиловом) и жидком SO_2 и трудно растворимы в CS_2 , C_6H_6 , CHCl_3 , CHBr_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

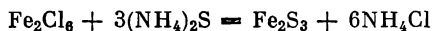
Для экстрагирования тиоцианата железа(III) из водного раствора используют смесь амиллового спирта с эфиром или смесь спирта, ацетона или этилацетата.

По значению молекулярного веса, определенного эбуллиоскопическим методом, для тиоцианата железа(III) была установлена формула $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

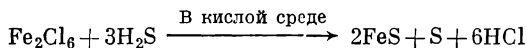
Известны аддукты $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot (3 \text{ или } 4)\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (уротропин), $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ (антипирин) и др.

Известны ацидосоли $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

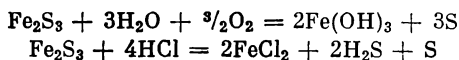
Сульфид железа, Fe_2S_3 , получают действием сульфида аммония на растворы солей железа(III) в щелочной среде, действием H_2S на водную суспензию $\text{Fe}(\text{OH})_3$ без доступа воздуха, нагреванием Fe_2O_3 не выше 100° в атмосфере H_2S .



Fe_2S_3 не образуется при пропускании H_2S через кислые растворы солей железа(III), поскольку в этих условиях образуется FeS :

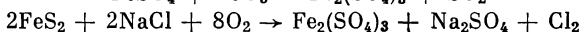
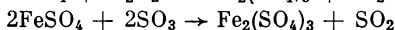
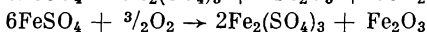
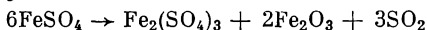


Fe_2S_3 представляет собой ферромагнитное серовато-черное аморфное вещество, которое при нагревании превращается в магнитный пирит, при высушивании над P_4O_{10} становится пирофорным, во влажном состоянии разлагается на воздухе и растворяется в разб. HCl :

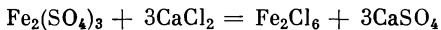
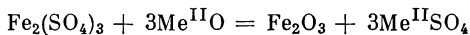
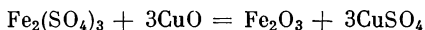


Известны двойные сульфиды общей формулы $\text{Me}^{\text{I}}\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ или $\text{Me}^{\text{I}}\text{FeS}_2$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$).

Сульфат железа, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, получают прокаливанием (окислением или сульфированием) FeSO_4 , прокаливанием пирита (или марказита), имеющего формулу FeS_2 , с NaCl на воздухе, дегидратацией $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при температуре выше 175° , термическим разложением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, окислением FeSO_4 азотной кислотой при $120\text{--}150^\circ$, нагреванием диметилсульфата с Fe_2O_3 .



Соединение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ представляет собой парамагнитный очень гигроскопичный желтовато-белый кристаллический порошок с плотностью $3,097 \text{ г/см}^3$ при 18° , который растворяется в воде или разб. H_2SO_4 и трудно растворим в спирте. Это соединение разлагается на Fe_2O_3 и SO_3 при $600\text{--}773^\circ$ и взаимодействует при нагревании с различными окислами металлов (CuO , Cu_2O , $\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, где Me^{II} = щелочноземельные металлы), с безводным CaCl_2 , серой и др.

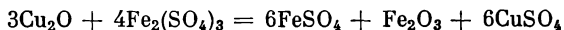
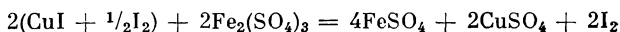
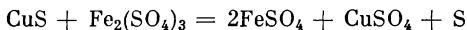
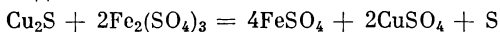


Безводная соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, будучи диморфным соединением, может существовать в виде белых орторомбических или желтых гексагональных кристаллов.

При растворении $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в воде образуются растворы, которые меняют окраску от желтой до красновато-коричневой вследствие гидролиза и разрушения под действием света. Водные растворы сульфата железа(III) можно получить растворением Fe_2O_3 или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в конц. H_2SO_4 при нагревании или окислением сульфата железа(II) азотной кислотой.

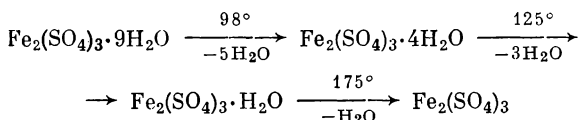
Насыщенный водородом палладий, платиновая чернь, металлы Mg , Al , Sn , Hg и фосфорноватистая кислота $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_4$ действуют как восстановители по отношению к сульфату железа(III) в водном растворе.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ взаимодействует в водном растворе с сульфидами, иодидами и окислами меди, причем медь переходит в растворимый сульфат меди:



Известны кристаллогидраты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 12, 10, 9, 7, 6, 4, 3, 1$), аммиакат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{NH}_3$, квасцы $\text{Me}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), основные сульфаты $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ и комплексные сульфаты общей формулы $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$).

В природе встречается $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде минерала кокимбита. В зависимости от температуры $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется следующим образом:



Сульфат железа применяют при декопировании нержавеющей аустенитных сталей или сплавов меди, как химический реактив при гидрометаллургической переработке медных руд, при коагуляции и осаждении загрязнений воды, как окислитель в различных реакциях и катализатор в многочисленных синтезах.

Нитрат железа, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, выпадает при растворении металлического железа в HNO_3 ($d = 1,29 \text{ г/см}^3$) и последующем упаривании полученного раствора ($40-45^\circ$ при нормальном давлении или в вакууме при обычной температуре). Нитрат железа представляет собой фиолетовые (аметистовые) орторомбические призмы, растворимые в воде и эфире.

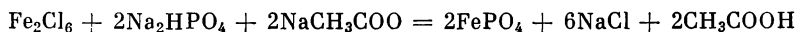
Кристаллы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ хранятся в герметических склянках, поскольку поглощают влагу из воздуха.

Гексагидрат, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, представляет собой парамагнитные расплывающиеся кубические кристаллы, известные как драгоценный камень аметист, с плотностью $1,68 \text{ г/см}^3$, т. пл. $47,2^\circ$ и т. кип. $125,1^\circ$. Гексагидрат дегидратируется при нагревании выше 100° , растворим в воде, спирте и ацетоне.

Существование кристаллогидратов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не было подтверждено.

Известны основные нитраты различного состава, например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ (бесцветный), $\text{FeNO}_3(\text{OH})_2$ (бесцветный), $\text{Fe}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$ (желтый), а также гидронитрат $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и двойные нитраты, например $\text{CsNO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

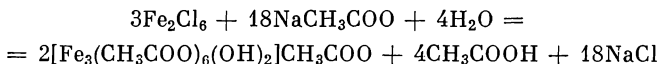
Ортофосфат железа, $\text{FePO}_4 \cdot (2 \text{ или } 2,5)\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде желтого осадка при обработке растворов солей железа(III) гидрофосфатом натрия в присутствии ацетата натрия:



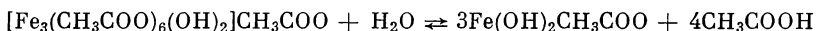
Соединение $\text{FePO}_4 \cdot (2 \text{ или } 2,5)\text{H}_2\text{O}$ растворяется в минеральных кислотах и трудно растворимо в уксусной кислоте.

Известны комплексные ортофосфаты $\text{NaH}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_5[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, гидроортофосфаты $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, основные ортофосфаты $2\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и двойные ортофосфаты $2\text{FePO}_4 \cdot \text{K}_3\text{PO}_4$.

Ацетаты железа. При обработке растворов солей железа(III) при обычной температуре раствором ацетата щелочного металла (или ацетата аммония) образуется растворимый и окрашенный в коричнево-красный цвет полиядерный комплекс — ацетат ди-μ-гидроксогекса(ацетато)трижелеза(III):



При разбавлении и кипячении раствора полиядерного ацетата железа(III) образуется основной ацетат железа в виде красновато-коричневого осадка:



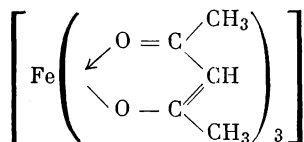
В присутствии большого количества ионов Cr^{3+} эта реакция затруднена, а в присутствии малых количеств ионов Cr^{3+} последние соосаждаются с железом.

Известны полиядерные комплексные ацетаты $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OH}(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_3$ и были получены полиядерные комплексы, содержащие катионы $[\text{Fe}_2\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$, $[\text{FeCr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$.

Известны также следующие полиядерные комплексы: $\text{Mg}[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{OH})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

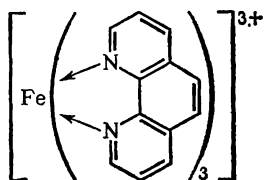
Хелатные соединения

При действии ацетилацетона на свежеприготовленный $\text{Fe}(\text{OH})_3$ или водный раствор Fe_2Cl_6 , содержащий ацетат натрия, образуется ацетилацетонат железа(III).

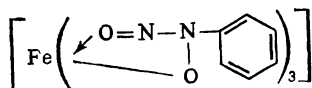


Соединение $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ представляет собой парамагнитные двупреломляющие гранатово-красные призмы с плотностью $1,33 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 184° , мало растворимы в воде, растворимы в органических растворителях ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 , CHCl_3 , $\text{CH}_3\text{COSCH}_3$), устойчивы в кислотах и разлагаются при кипячении со щелочами.

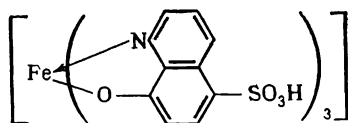
При обработке растворов солей железа (III) 0,5%-ным водным раствором *o*-фенантролина образуется хелатное соединение, окрашенное в синий цвет и содержащее катион



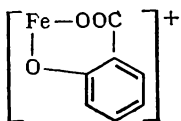
При обработке растворов солей железа(III) 6%-ным раствором купферона 4 (нитрозофенилгидроксиламин) получают коричнево-красное хелатное соединение, которое трудно растворимо в воде и кислотах, растворяется в эфире, разлагается под действием щелочей и отвечает формуле



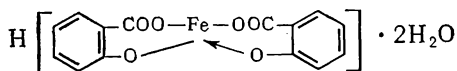
Феррон (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота) при $\text{pH} \sim 2,6$ образует с растворами солей железа(III) зеленый хелат, который растворим в воде и отвечает формуле



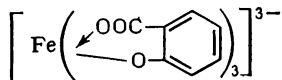
При действии салициловой кислоты ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$) на растворы солей железа(III) образуются хелатные соединения, окрашенные в зависимости от значения pH раствора в различные цвета. При $\text{pH} \sim 1$ образуется фиолетовый хелат, который содержит катион



при $pH \sim 4$ образуется оранжево-красный хелат



при $pH \sim 9$ образуется желтый хелат, который содержит анион



При обработке растворов солей железа(III) сульфосалициловой кислотой (2-окси-5-сульфобензойной кислотой) $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{COOH}$ при $pH \sim 2$ образуется пурпурно-красный, при $pH \sim 5$ — коричневый и при $pH \sim 10$ — желтый хелаты. Формулы этих хелатов, вероятно, аналогичны хелатам железа с салициловой кислотой.

Растворы солей железа(III) образуют с оксином (8-оксихинолином) зеленовато-черный хелат, который трудно растворим в воде и отвечает формуле $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]$.

Хелатные соединения были получены также обработкой растворов солей железа(III) пирокатехином, бензоилацетоном, метилбензоилацетатом, этилбензоилацетатом, диметилглиоксимом, дифенилкарбазидом, дитизоном, гуанидином и этилендиаминтетрауксусной кислотой.

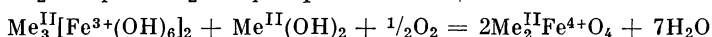
Помимо приведенных выше известны и другие соединения железа(III), например: двойные хлориды $3\text{CsCl} \cdot \text{Fe}_2\text{Cl}_6$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{PCl}_5$, $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 3\text{POCl}_3$, хлорбромид FeBrCl_2 , хлориодид FeICl_2 , полииодид FeI_5 , хлорат $\text{Fe}(\text{ClO}_3)_3$ (известен только в растворе), перхлораты $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot (9 \text{ или } 10)\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeI}[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+), иодат $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, периодаты LiKFeIO_6 , $\text{FeH}_2\text{IO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{IO}_4)_3$, кислота $\text{H}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ее соль $(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, хлорсульфат $\text{FeSO}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, двойные сульфаты общей формулы $\text{Me}_2^I\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeII} \text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, Cs^+ и $\text{MeII} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+}), безводные двойные сульфаты $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, сульфитосульфаты $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFeSO}_3\text{SO}_4$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_3)_2\text{SO}_4$, $\text{K}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_4\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, селенит $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 10, 9, 7, 4, 3, 1$), сульфатоселенат $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, двойные селенаты $\text{Me}_2^I\text{SeO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, теллурид $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, азид $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$, гиофосфиты $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6] \cdot (\text{H}_2\text{PO}_2)_3$, $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_2)_6\text{OH}](\text{H}_2\text{PO}_2)_3\text{NO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{PO}_2)_5]$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+), гипофосфат $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_6)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, пирофосфаты $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, KFeP_2O_7 , $\text{Fe}_2\text{H}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_8\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, метафосфаты $\text{Fe}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Na}_3\text{FeP}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ag}_2\text{FeP}_5\text{O}_{15}$, арсенит FeAsO_3 , арсенаты FeAsO_4 , $\text{FeAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 2, 1$), $\text{FeH}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$, $\text{Ba}_3\text{H}_6[\text{Fe}(\text{AsO}_4)_3]_2$, $6\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, KFeAs_2O_7 , $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, метаантимонат $\text{FeSb}_3\text{O}_9 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$, ортоантимонат $\text{FeSbO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, галогеносоли $\text{Fe}[\text{SbCl}_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}[\text{SbBr}_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, тиюкарбонат $\text{Fe}_2(\text{CS}_3)_3$, титанаты $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$, $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, силикаты KFeSi_2O_6 , KFeSi_3O_8 , хроматы $\text{MeI}[\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2]$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, NH_4^+), молибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$, фосфо-12-молибдат $\text{Fe}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 58\text{H}_2\text{O}$, силико-12-молибдат $\text{Fe}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]_3$.

.93H₂O, силико-12-вольфрамат Fe₄[SiW₁₂O₄₀]₃·93H₂O, дитиокарбамат Fe(CS₂NR₂)₃, ксантогенат Fe(CS₂OC₂H₅)₃, этилат Fe(OC₂H₅)₃, тиозтилат Fe(SC₂H₅)₃, формиаты Na₃[Fe(HCOO)₆], [Fe₃(HCOO)₆(OH)₂]HCOO·4H₂O, оксалаты Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O, Me₃^I[Fe(C₂O₄)₃] (где Me^I = Li⁺), Me₃^I[Fe(C₂O₄)₃]·nH₂O (где Me^I = Na⁺, K⁺, Rb⁺, NH₄⁺, Tl⁺), Me₆^I[Fe(C₂O₄)₃]₂·nH₂O (где Me^I = Na⁺, K⁺), Me₃^{II}[Fe(C₂O₄)₃]₂·nH₂O (где Me^{II} = Ba²⁺), Fe₂(C₂O₄)₃·2Fe(OH)₃·4H₂O, тар-траты Fe(C₄H₅O₆)₃·5H₂O, Na[FeC₄H₂O₆]·5H₂O, K[FeC₄H₂O₆]·0,5H₂O, Me₃^I[Fe(C₄H₄O₆)₃]·0,5H₂O (где Me^I = Na⁺, K⁺, NH₄⁺), Me₆^I[Fe(C₄H₃O₆)₃] (где Me^I = Na⁺, NH₄⁺), цитраты (NH₄)₃H₃[Fe₂(C₆H₄O₇)₃], [Fe₃(C₆H₅O₇)₂(OH)₂(H₂O)]₃·C₆H₅O₇·18H₂O.

Соединения четырехвалентного железа

Известно очень небольшое число соединений, в которых электроположительное четырехвалентное железо находится в составе аниона [Fe⁴⁺O₄]⁴⁻.

В результате окисления при 800—900° смеси гексагидроксо-ферратов и гидроокислов стронция и бария образуются твердые ферраты Sr₂FeO₄ и Ba₂FeO₄ коричневого цвета:

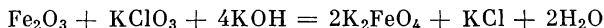
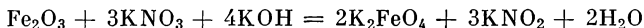
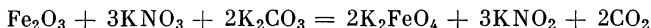
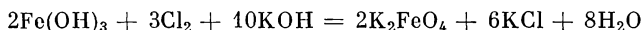


Соединения шестивалентного железа

Железо в шестивалентном состоянии входит в состав ферратов, которые содержат анион [FeO₄]²⁻.

Ферраты общей формулы Me₂^IFeO₄ (где Me^I = Na⁺, K⁺, 1/2Ba²⁺) получают окислением соединений железа(III) в щелочной среде.

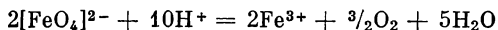
Феррат калия, K₂FeO₄, пурпурно-красного цвета, изоморфен K₂CrO₄, K₂MoO₄ и K₂SO₄; образуется при действии хлора на суспензию Fe(OH)₃ в концентрированном растворе KOH, при сплавлении Fe₂O₃ с окислительно-щелочной смесью и при анодном окислении металлического железа в концентрированном растворе KOH:



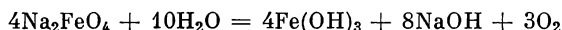
Феррат бария, BaFeO₄·H₂O, образуется в виде фиолетового осадка при обработке K₂FeO₄ концентрированным раствором хлорида бария. Соединение BaFeO₄·H₂O хранят без доступа влаги, поскольку оно ступенчато разлагается во влажном воздухе. При нагревании выше 120° BaFeO₄·H₂O разлагается по уравнению



Как правило, ферраты имеют окраску от пурпурно-красной до фиолетовой, проявляют сильные окислительные свойства в кислой среде (окисляют аммиак на холоду до элементарного азота) и способны разлагаться при нагревании с выделением кислорода:



В водной среде ферраты щелочных металлов неустойчивы и разлагаются по уравнению

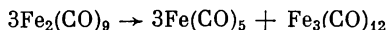
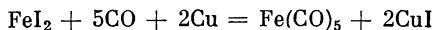
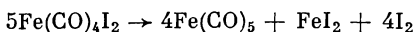
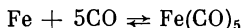


Кислота H_2FeO_4 и ее ангидрид FeO_3 не известны, поскольку при подкислении растворов ферратов шестивалентное железо восстанавливается до трехвалентного состояния и выделяется кислород.

Металлоорганические соединения

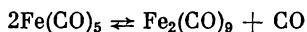
Карбонильные соединения железа. Известны моно- и полиядерные карбонильные соединения железа. В качестве примеров мооядерных карбонильных соединений железа можно привести пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, тетракарбонилгидрид железа(II) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, тетракарбонилферраты(II) общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$, галогениды карбонилжелеза $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$. В качестве примеров полиядерных карбонильных соединений железа можно назвать эннекарбонил дижелеза $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, додекакарбонил трижелеза $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ с многочисленными их производными и галогениды карбонилжелеза общей формулы $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_6$.

Пентакарбонил железа, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, получают действием окиси углерода на порошкообразное металлическое железо при давлении 200 ат и температуре 150—200°, действием окиси углерода на FeI_2 (или на FeS) в присутствии металлической меди при давлении 200 ат и температуре 200°, а также разложением $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ или $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$:

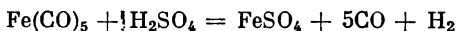


Соединение $\text{Fe}(\text{CO})_5$ представляет собой маслянистую светло-желтую диамагнитную жидкость с плотностью 1,4664 г/см³, которая затвердевает при -20° (в виде почти бесцветных моноклинных игл), кипит при 103°, обладает антидетонационными свойствами. Оно разлагается на металлическое железо и СО при нагревании до 200—250° без доступа воздуха, растворяется в спирте, эфире, аце-

тоне, бензоле, уксусной кислоте, разлагается водой, превращается в $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ под действием ультрафиолетовых лучей при обычной температуре.



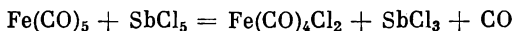
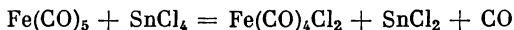
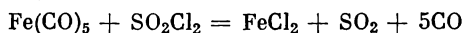
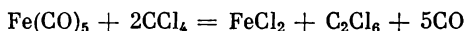
При сжигании паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на воздухе образуется тонкий порошок чистого Fe_2O_3 . В эфирном растворе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ энергично взаимодействует с конц. H_2SO_4 при обычной температуре:



Обработка галогенами (при низкой температуре) растворенного в неводных растворителях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дает неустойчивые соединения общей формулы $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$, которые самопроизвольно выделяют CO, превращаясь в устойчивые галогениды тетракарбонила железа $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$.

В обычных условиях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образует аддукты с аммиаком, пиридином и этилендиамином $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{En}$. В присутствии пиридина при 60° и под действием аммиака $\text{Fe}(\text{CO})_5$ превращается в $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{NH}_3)_6$.

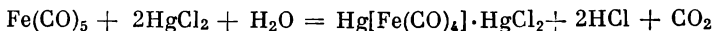
Пентакарбонил железа взаимодействует со многими галогенидами металлов по уравнениям



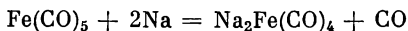
Между $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ и SnCl_2 или SbCl_3 образуются аддукты $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{SnCl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2 \cdot \text{SbCl}_3$.

По отношению к солям катионов Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} или к некоторым органическим красителям $\text{Fe}(\text{CO})_5$ является восстановителем.

При действии HgCl_2 на растворенный в ацетоне $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуется $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_4] \cdot \text{HgCl}_2$:

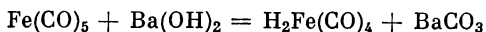


При действии растворенных в жидком аммиаке щелочных металлов на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ образуются тетракарбонилферраты (II) общей формулы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Fe}(\text{CO})_4$:



Обработкой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ трифенилфосфином $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ получают $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ или $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_3$.

Сильные основания, какими являются гидроокислы щелочных и щелочноземельных металлов, превращают $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ по уравнению



Перекись водорода и KMnO_4 окисляют $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в ацетоновом растворе до коллоидного Fe_2O_3 , а хлорная или бромная вода превращают $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в галогениды железа(II).

Пентакарбонил железа образует π -комплексы с циклопентадиеном C_5H_6 при 300° , с диметилацетиленом $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$, с бутадиеном $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ и т. д., например ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{C}_4\text{H}_6$.

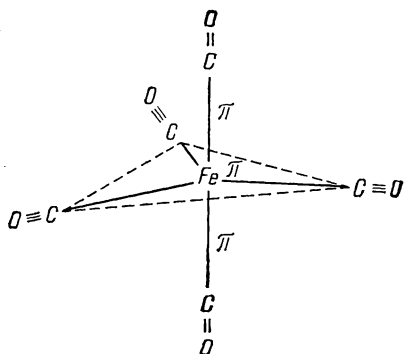
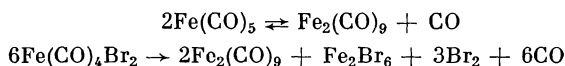


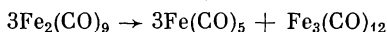
Рис. 27. Структура $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

для получения Fe_2O_3 — пигмента, применяемого для приготовления красок.

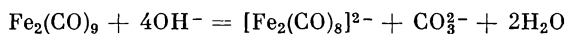
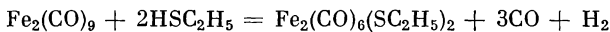
Эннеакарбонил железа, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, получают при облучении ультрафиолетовым светом $\text{Fe}(\text{CO})_5$, растворенного в эфире или уксусной кислоте, при обычной температуре или разложением $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ под действием света:



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ представляет собой диамагнитные блестящие золотистые триклинные кристаллы с плотностью $2,085 \text{ г/см}^3$ при 18° , которые растворяются в спирте, ацетоне, толуоле, пиридине, трудно растворимы в воде, эфире, бензоле. Это соединение очень чувствительно к действию кислорода воздуха при обычной температуре и разлагается при $90\text{--}100^\circ$ по уравнению



Эннеакарбонил железа взаимодействует с меркаптанами, с растворами щелочей, с ацетиленовыми производными и др.

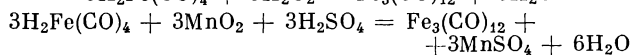
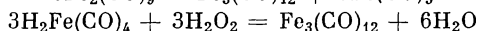
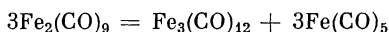


При обычной температуре и в темноте $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ связывает CO , превращаясь в $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При действии окиси азота на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ($70\text{--}85^\circ$) образуется $\text{FeNO} \cdot 3\text{Fe}(\text{CO})_5$ и выделяется CO .

Действие *о*-фенантролина на раствор $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в ацетоне при 80° приводит к образованию $[\text{FePhen}_3][\text{Fe}(\text{CO})_8]$, а на раствор $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в пиридине при повышенной температуре — $[\text{FePhen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$.

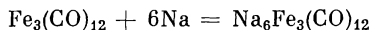
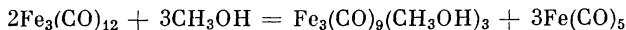
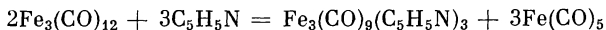
По данным рентгеноструктурного анализа было установлено, что в молекуле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ два атома железа связаны между собой через три СО-группы и к каждому атому железа присоединены еще три СО-группы (рис. 28). Вероятно существование связи и непосредственно между обоими атомами железа, расстояние между которыми составляет всего 2,46 А.

Додекакарбонил железа, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, получают разложением растворенного в толуоле $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ при 70° в атмосфере CO_2 , разложением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в присутствии NaOH или аммиака, окислением тетракарбонилдигидрид железа(II) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ перекисью водорода H_2O_2 или MnO_2 :



$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ представляет собой диамагнитные темно-зеленые моноклинные кристаллы с плотностью $1,996 \text{ г/см}^3$ при 18° , которые растворяются в спирте, эфире, пиридине, ацетоне, толуоле, этилацетате и др. Это соединение разлагается на металлическое железо и СО при нагревании выше 140° и превращается в $\text{Fe}_2(\text{CO})_7\text{Br}_4$ под действием брома.

Додекакарбонил железа реагирует с пиридином, метанолом, щелочными металлами, растворенными в жидком NH_3 , ацетиленовыми производными, тиоэфирами.



При действии конц. H_2SO_4 на $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ при нагревании образуется FeSO_4 и выделяются СО и H_2 .

Кристаллическая решетка $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ состоит из тригональных бипирамид, соединенных по три. Атомы железа находятся в центре каждой бипирамиды, а группы СО — в вершинах трех тригональных бипирамид.

Тетракарбонилдигидрид железа(II), $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, получают действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на концентрированные растворы щелочей (NaOH , KOH или $\text{Ba}(\text{OH})_2$) в вакууме, подкислением раствора соединения $[\text{FeEn}_3][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ или действием окиси углерода на

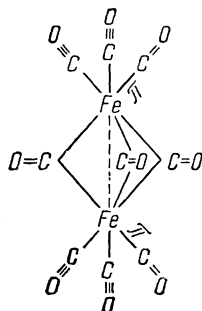
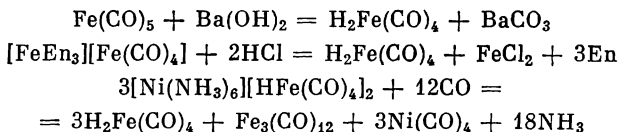
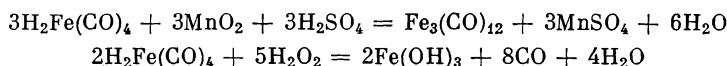


Рис. 28. Структура $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



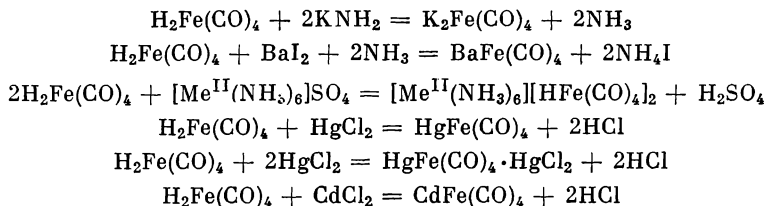
Соединение $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ — неприятно пахнущая светло-желтая жидкость, устойчивая ниже -10° , затвердевающая при -70° . Выше -10° вещество разлагается с выделением водорода, пентакарбонила железа и полиядерных карбониллов железа. Под действием кислорода жидкость самопроизвольно загорается.

Соединение $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ растворяется в воде, пиридине и жидком аммиаке, обладает восстановительными свойствами и превращается в $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ под действием мягких окислителей (смесь MnO_2 с H_2SO_4) или в $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CO_2 и CO под действием энергичных окислителей (H_2O_2).



При действии пиридина или *о*-фенантролина на $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ образуются соли $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$, $[\text{PhenH}_2]\text{Fe}(\text{CO})_4]$.

При полном или частичном замещении водородов $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ различными одно- или двухвалентными катионами Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) образуются тетракарбонилферраты (II) общей формулы $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Me}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$:

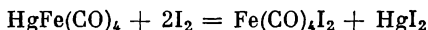
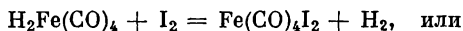


$\text{HgFe}(\text{CO})_4$ — очень устойчивое твердое вещество желтого цвета; оно трудно растворимо в воде и многочисленных органических растворителях, кипит при 101° , разлагается на Hg , Fe , CO при нагревании до 150° , образует аддукты с HgCl_2 или HgI_2 , взаимодействует с иодом при комнатной температуре.



Известны многочисленные аддукты тетракарбонилферратов(II), например $\text{CdFe}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{ZnFe}(\text{CO})_4 \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CdFe}(\text{CO})_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Ag}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$.

При замещении водородов $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ хлором, бромом или иодом образуются галогениды тетракарбонила железа общей формулы $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

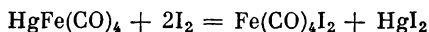
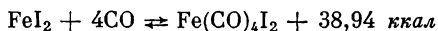
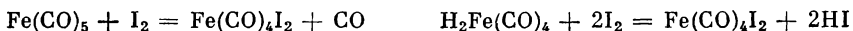


При взаимодействии H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3 с $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ выделяются соединения общей формулы $\text{Fe}_3(\text{CO})_2\text{X}_9$ (где $\text{X} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$); они относительно устойчивы и диамагнитны.

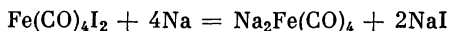
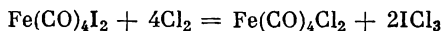
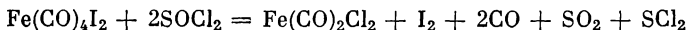
При действии ацетилен на $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ в щелочных растворах образуется $\text{Fe}_2\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_4$.

Г а л о г е н и д ы к а р б о н и л ж е л е з а. Хорошо известна группа дигалогенидов тетракарбонилжелеза $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2$; галогениды карбонилжелеза типов $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{X}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{X}_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_6$ известны в меньшей степени.

Диiodид тетракарбонилжелеза, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$, получают действием на холоду иода на $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ или $\text{HgFe}(\text{CO})_4$ и действием CO на FeI_2 в эфирном растворе при давлении 110 ат:



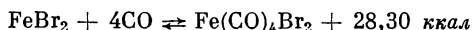
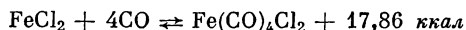
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ представляет собой красно-коричневый порошок, который сублимируется в вакууме и растворяется в неполярных органических растворителях. Это соединение разлагается на FeI_2 и CO водой или пиридином в избытке при обычной температуре и реагирует с SOCl_2 , хлором, амальгамами щелочных металлов и т. д.



При нагревании $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ в атмосфере водорода образуется $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$, а в токе CO_2 — Fe_2I_6 и $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$.

Действием пиридина или *о*-фенантролина на $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ получают продукты замещения $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{I}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{I}_2$.

Хлорид и бромид тетракарбонилжелеза, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ и $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$, окрашены в желтый и красновато-коричневый цвет; они малоустойчивы, диамагнитны и образуются на холоду по уравнениям



Известны также смешанные галогениды $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{ICl}$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{IBr}$.

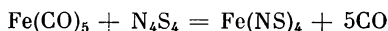
Диодид дикарбонилжелеза, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}_2$, — красное твердое вещество, которое в спиртовом растворе взаимодействует с пиридином и *о*-фенантролином, образуя соединения $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{I}_2$ темно-красного и $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{NI}_2$ зеленого цвета.

Н и т р о з и л ь н ы е и т и о н и т р о з и л ь н ы е с о е д и н е н и я ж е л е з а .

Тетранитрозилжелезо, $\text{Fe}(\text{NO})_4$, получают действием окиси азота на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ под давлением при температуре 45° .

$\text{Fe}(\text{NO})_4$ представляет собой черные неустойчивые кристаллы, которые разлагаются на $\text{Fe}(\text{NO})$ и $\text{Fe}(\text{NO})_2$ выше 0° и превращаются в $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$ под действием разб. H_2SO_4 .

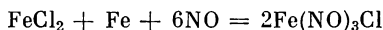
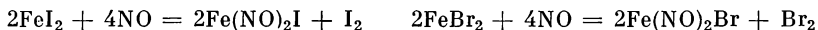
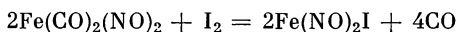
Тетратионитрозилжелезо, $\text{Fe}(\text{NS})_4$, получают действием S_4N_4 на $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в спиртовом или бензольном растворе при 75° , действием порошка железа на $(\text{S}_2\text{N}_2)_3$ в растворе тетрагидрофурана, а также действием безводных галогенидов железа на S_4N_4 в спиртовом растворе.



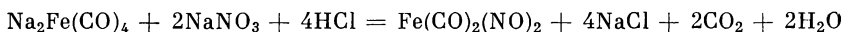
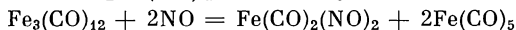
Соединение $\text{Fe}(\text{NS})_4$ выделяется в виде черного порошка, который трудно растворим в бензоле, разлагается выше 100° , горит со взрывом на воздухе и гидролизуется до $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Г а л о г е н и д ы н и т р о з и л ж е л е з а . Известны хлориды, бромиды и иодиды нитрозилжелеза, например $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_3$, $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$, FeNOCl , $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Br}$, $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}$ и др.

Галогениды нитрозилжелеза являются восстановителями, они малоустойчивы и могут быть получены по уравнениям



Динитрозилдикарбонилжелезо, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, получают действием сухой окиси азота на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ или $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ при 85° или обработкой какой-либо кислотой смеси стехиометрически необходимых количеств $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ и NaNO_3 :

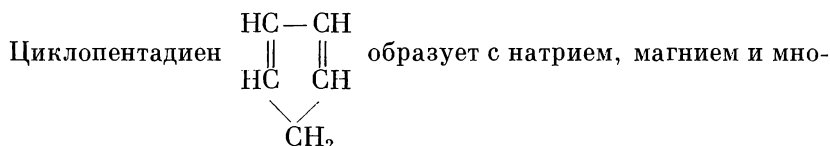


$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ образует темно-красные кристаллы с плотностью $1,56 \text{ г/см}^3$, т. пл. $18,4^\circ$ и т. кип. 110° ; они легко окисляются на воздухе и растворяются в органических растворителях. Под действием иода $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ превращается в $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{I}$, а при обработке *о*-фенантролином или толуолом выделяет окись углерода.

Известны и другие нитрозильные производные $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_2\text{H}_5)$, $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SC}_6\text{H}_5)$, а также соединения общей формулы $\text{Me}^I[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3] \cdot$

$\cdot(1 \text{ или } 3)\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Fe}_4(\text{NO})_7\text{S}_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$).

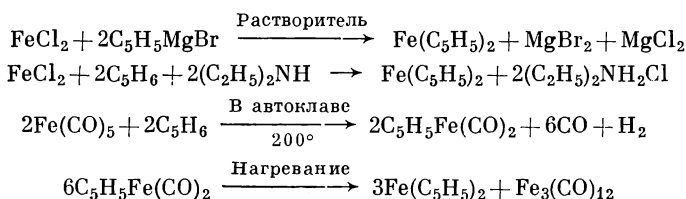
π-Комплексы железа. π-Комплексы содержат молекулу ненасыщенного органического соединения, связанную с атомом металла за счет взаимодействия атомных орбиталей металла с обобщенными π-орбиталями ненасыщенной органической молекулы. Обычно молекула ненасыщенного органического соединения циклична, например ферроцен (см. ниже), но могут также образоваться и комплексы с ациклическими ненасыщенными органическими соединениями типа бутадиена $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$.



гими из переходных металлов циклопентадиенильные соединения $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_5)$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, обладающие структурой сэндвича, в которой атом металла оказывается связанным с кольцом в целом и не связан с каждым атомом углерода в отдельности. В жидком или газообразном состоянии кольца могут свободно вращаться вокруг общих осей, переходя с одной стороны на другую вокруг атома металла. В твердом состоянии свобода вращения колец ограничена и они закреплены в положении, в котором они движутся одновременно, как в ферроцене.

Дициклопентадиенилы переходных металлов могут быть получены действием разбавленного азотом циклопентадиена на нагретый до 300° металл, циклопентадиена на карбонилы металлов при $\sim 300^\circ$, циклопентадиенилмагнибромид на хлориды металлов или на ацетилацетонаты соответствующих металлов, циклопентадиенила натрия на безводные хлориды металлов в растворе тетрагидрофурана и др.

Дициклопентадиенилжелезо (ферроцен), $\pi\text{-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, получают по реакциям



$\pi\text{-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ представляет собой диамагнитные оранжевые кристаллы с т. пл. 173° и т. кип. 249° ; они трудно растворимы в воде, химически стойки. При окислении $\pi\text{-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ нитрат-анионом образуется катион $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ синего цвета.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов была подтверждена сэндвичева структура ферроцена (рис. 29) и установлено, что расстояние С—С равно 1,4 А, а расстояние Fe — С = 2,04 А.

Известны также следующие циклопентадиенильные π -соединения железа: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CN}$.

Известны следующие олефиновые соединения железа: $\text{C}_7\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (желтая жидкость), $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (бесцветные кристаллы), $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_3$ (красные кристаллы).

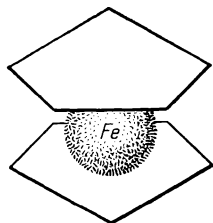


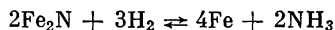
Рис. 29. Структура ферроцена.

Соединения включения

Нитриды железа, Fe_2N и Fe_4N . Нитрид железа, Fe_2N , образуется при прокаливании (600—700°) порошка металлического железа в токе аммиака или при нагревании до 420—425° Fe_2O_3 [полученного прокаливанием гидроокиси железа(III)] в токе газообразного аммиака в течение нескольких дней. Соединение Fe_2N представляет собой черный порошок с плотностью

6,35 г/см³, который проявляет магнитные свойства, обладает очень большой твердостью, окисляется на воздухе при 200°, разлагается на элементы при 600° и превращается в Fe_4N при нагревании до 440—550° в вакууме.

Fe_2N растворяется в разб. HCl , разлагается под действием хлора или брома, взаимодействует с водородом при нагревании; его хранят в запаянных стеклянных ампулах.

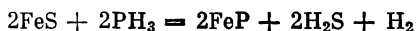


Нитрид железа, Fe_4N , образуется при нагревании (440—550°) Fe_2N в вакууме или нагревании (430°) железного порошка в токе аммиака в течение примерно 24 час.

Поскольку нитриды железа обладают высокой твердостью, стальные детали нитруются аммиаком примерно при 600°.

Фосфиды железа, Fe_3P , Fe_2P , FeP , являются твердыми и хрупкими интерметаллическими соединениями, которые часто встречаются в чугунах в виде вредных примесей.

Фосфид железа, Fe_2P , образуется при прокаливании фосфата железа с сажей; фосфид железа, FeP , можно получить по уравнению



Фосфиды железа устойчивы по отношению к кислотам и царской водке.

Арсениды железа, Fe_3As_2 , Fe_2As , Fe_3As_4 , можно найти в некоторых чугунах в виде вредных примесей. Они ухудшают качества чугуна.

Арсенид железа, Fe_3As_2 , представляет собой черное твердое вещество, которое образуется при нагревании (700°) порошкообразной смеси железа и мышьяка в течение 8 час.

Карбиды железа, Fe_3C (цементит), Fe_2C , FeC , FeC_2 , FeC_3 , Fe_3C_4 .

Цементит, Fe_3C , — наиболее распространенный карбид железа; он встречается в белых чугунах, поскольку является компонентом сплавов железо — углерод. Данные о получении и свойствах цементита были приведены при описании чугунов и диаграммы термического равновесия системы железо — углерод.

КОБАЛЬТ Co

$Z = 27$; ат. вес = 58,9332

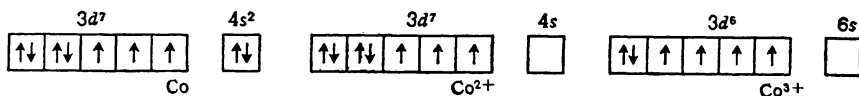
Валентность (I), II, III, (IV)

Массовое число природного изотопа 59

Искусственный радиоактивный изотоп с массовым числом 60 имеет период полураспада, равный 3,5 года, и испускает γ -лучи и β -частицы.

Электронная структура атома кобальта: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 \cdot 3d^7 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома кобальта и катионов Co^{2+} , Co^{3+} для $3d$ - и $4s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Название «кобальт» происходит от немецкого слова Kobold, что означает «карлик, охраняющий клад» (горный дух или нечистая сила), или от греческого слова kobalo, что означает «талантливый имитатор». Первые термин kobelt (что эквивалентно слову Kobold) упоминается в труде Агриколы «О горном деле и металлургии».

Археологи нашли ожерелье из стекла, окрашенного кобальтовой синью, которое было изготовлено за 2500 лет до н.э. На статуэтках, появившихся в царствование V династии в Египте (или 2680—2530 лет до н. э.), были обнаружены красивые кобальтовые краски. За 1480 лет до н. э. ассирийцы отправляли в Египет стекло, окрашенное в синий цвет, под названием «вавилонский камень». В древних захоронениях, которые датируются XIII—XII вв. до н. э., были найдены статуэтки, окрашенные кобальтовыми краси-

телями. В развалинах Трои и Помпеи также были найдены синие кобальтовые стекла. Знаменитые кобальтовые стекла были известны в Александрии, Византии, Греции и Риме со времен Адриана.

Красители, содержащие кобальт, применялись в Китае за 907—618 лет до н. э.

В средние века кобальтами называли руды, служившие для получения металлического серебра, свойства которого отличались от свойств обычного серебра. Считалось даже, что различия в свойствах чистого серебра и сплавов серебра — кобальт (которые получали из серебряных руд, содержащих соединения кобальта) обусловлены вмешательством сверхъестественной силы.

Позднее кобальтом стали называть элемент, соединения которого использовались при получении синих эмалей и при окраске в синий цвет расплавленного стекла.

В 1520 г. Шнеберг разгадал секрет кобальтовых синей (который был ранее утерян) и установил, что они являются сложными арсенидами серебра, кобальта, никеля и висмута.

В 1540 г. Христиан Шеррер использовал двойной силикат кобальта и калия для получения синих эмалей, применяемых в керамике.

Впервые металлический кобальт (загрязненный) был получен в 1735 г. шведским химиком Брандтом. В 1792 г. Копф опубликовал труд, посвященный металлическому кобальту и его соединениям.

Серьезное изучение кобальта началось с работ Тенара, Пруста, Берцелиуса, Митчерлиха, Бернарди и др.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе кобальт редко встречается в виде самородков, однако соединения его очень распространены (арсениды, сульфиды, тиоарсениды, сульфаты, арсенаты, карбонаты, окислы и др.) в различных минералах. Природный кобальт, как земного, так и метеоритного происхождения, находится в виде сплавов с Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, Bi, Sb, Mn, Zn. Железные метеориты содержат 0,01—2% Co и 90% Fe (остальное никель).

Поскольку кобальт необходим для жизнедеятельности людей, животных и растений, он находится в небольших количествах в виде соединений в организме человека, животных и в различных растениях. Человеку и животным необходим витамин B₁₂ (C₆₃H₈₈O₁₄N₁₄PCo), в состав которого входит кобальт.

Спектральным анализом было установлено присутствие кобальта в атмосфере Солнца и различных звезд.

В небольших количествах соединения кобальта встречаются в некоторых пахотных землях, минеральных водах и морской воде.

В земной коре содержится $4,0 \cdot 10^{-3}$ вес. % кобальта. К наиболее важным минералам кобальта относятся следующие.

Кобальтин, CoAsS , содержит 35,4% Co; он представляет собой блестящие, как сталь, белые или серые кубические кристаллы с плотностью $6\text{--}6,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5 по шкале Мооса. Это важный источник добычи кобальта. Обычно кобальтин сопутствует халькопириту, пириту, цинковой обманке, молибдениту, магнетиту, кальциту, апатиту, кварцу, скуттерудиту, смальтину.

Скуттерудит, CoAs_3 , встречается в виде серых кубических кристаллов с плотностью $6,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса. В природе этот минерал сопутствует пиротину, миспикелю и глаукодоту $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$; последний является разновидностью миспикеля, но с большим содержанием кобальта.

Смальтин, CoAs_{3-2} (названный синей кобальтовой краской), встречается в виде блестящих серых кубических кристаллов с плотностью $6,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 6 по шкале Мооса.

Сафлорит, CoAs_2 или $(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$, сопутствует смальтину и встречается в виде серых орторомбических кристаллов с плотностью $6,5 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5 по шкале Мооса.

Карролит, CuCo_2S_4 , имеет вид серых, как сталь (или серебристо-белых), октаэдров с плотностью $4,85 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5,5 по шкале Мооса.

Линеит, Co_3S_4 , образует серые октаэдрические кристаллы с плотностью $4,8 \text{ г/см}^3$ и твердостью 5 по шкале Мооса.

Эритрин, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, содержит 37,5% CoO; образуется при выветривании скуттерудита или смальтина и встречается в виде малиново-розовых моноклинных призматических кристаллов с плотностью $2,95 \text{ г/см}^3$ и твердостью 1,5—2,5 по шкале Мооса.

К другим минералам кобальта относятся: данаит $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$, герсдорфит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{AsS}$, раммельсбергит $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$, маухерит $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{As}_2$, феррокобальтит $\text{FeAsS} \cdot n\text{CoAsS}$, висмутосмальтит $\text{Co}(\text{As}, \text{Bi})_2$, баденит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})(\text{As}, \text{Bi})_3$, джейпурит CoS , каттиерит CoS_2 , никелокаттиерит $(\text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$, бравоит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$, виоларит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_3\text{S}_4$, полидинит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_4\text{S}_5$, аллоклазит $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{As}, \text{Bi})\text{S}$, вильямит $\text{CoS}_2 \cdot \text{NiS}_2 \cdot \text{CoSb}_2 \cdot \text{NiSb}_2$, биберит $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, форбезит $(\text{Co}, \text{Ni})\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, апнабергит $(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, кабрерит $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, розелит $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, корнетит $(\text{Co}, \text{Cu})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, сферокобальтин CoCO_3 , кобальтсмитсонит $(\text{Co}, \text{Zn}, \text{Mg})\text{CO}_3$, трансвалит $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, стениерит $(\text{Co}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гейбахит $3(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, миндигит $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шульценит $2\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, трийт $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, вишклерит $2\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, асболан $m(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

В рудах соединения кобальта находятся вместе с соединениями никеля, железа, меди, свинца, марганца, висмута и серебра.

Залежи кобальтовых руд известны в Норвегии, Швеции, Финляндии, Великобритании, СССР, Франции, ГДР, ФРГ, Италии, Югославии, Румынии, Польше, Чехословакии, Венгрии, Бель-

гии, Китае, Японии, Австралии, Республике Конго, Марокко, Нигерии, ЮАР, Родезии, Уганде, Канаде, на Кубе, в США, Аргентине, Бразилии, Чили.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ РУД

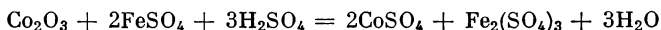
Извлечение кобальта из руд представляет определенные трудности, поскольку содержание кобальта в рудах очень мало, а отделение окиси кобальта от загрязняющих ее окислов других металлов прокаливанием концентратов кобальтовых руд затруднено.

Кобальт может быть извлечен из концентратов собственно кобальтовых руд или из остатков после прокаливания пиритов, а также в ходе рафинирования никеля, цинка или переработки свинцовых руд.

Арсениды, сульфиды, теоарсениды кобальта обогащают гидро-механическим способом или селективной флотацией, а окись или арсенаты кобальта, проявляющие магнитные свойства, обогащают магнитным методом.

При прокаливании концентратов арсенидов, сульфидов или теоарсенидов кобальта, загрязненных теми же соединениями никеля, меди, свинца, висмута, железа, мышьяка и др., образуются летучие окислы SO_2 , As_2O_3 и окислы соответствующих металлов. При обработке смеси окислов соляной кислотой удаляется свинец в виде PbCl_2 , а затем под действием H_2S в солянокислой среде осаждаются CuS и Bi_2S_3 . Далее, при пропускании через раствор хлора и добавлении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ осаждаются CaHAsO_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Если в раствор после удаления мышьяка и железа добавляют CaOCl_2 , то сначала отделяются $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а затем $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При обработке $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ серной кислотой в присутствии сульфата железа(II) образуется сульфат кобальта(II):



Когда кобальт извлекают из руд, содержащих медь, железо, никель, висмут и платиновые металлы, то сначала разрабатывается схема отделения различных металлов и извлечения кобальта в зависимости от состава руды.

Кобальт может быть отделен путем электролиза очищенных растворов сульфатов, полученных обработкой H_2SO_4 концентратов прокаленных кобальтовых руд.

Для отделения кобальта от железа или никеля можно использовать ионообменные смолы.

Из солянокислых растворов при $\text{pH} = 0,8-3,0$ Н-катиониты удерживают как железо, так и кобальт. При $\text{pH} = 1,5-1,8$ осуществляется элюирование железа $0,05\text{ M}$ раствором щавелевой

кислоты, а после удаления следов щавелевой кислоты кобальт элюируют 2 н. HCl.

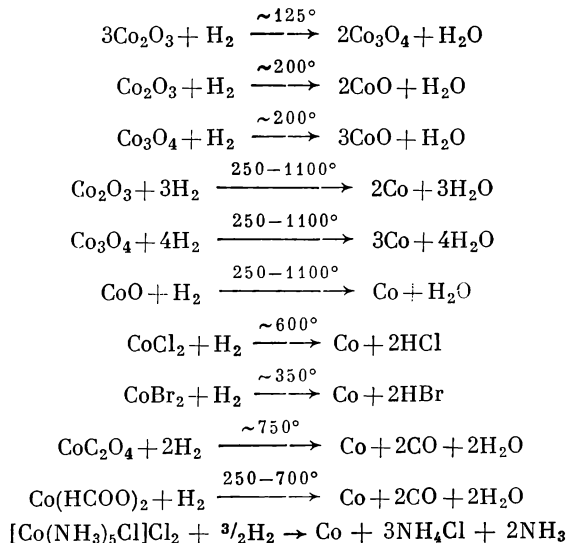
В солянокислых растворах образуются анионы $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, которые могут количественно удерживаться на сильно основных анионных смолах, в то время как катионы никеля Ni^{2+} или $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ переходят в элюент.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОБАЛЬТА

Металлический кобальт получают восстановлением водородом (при нагревании) соединений Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO , CoC_2O_4 , $\text{Co}(\text{HCOO})_2$, CoCl_2 , CoBr_2 , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CO}_3$, восстановлением (при нагревании) окислов кобальта углеродом, окисью углерода или метаном, алюмо- или кремнетермическим восстановлением окислов кобальта, термическим разложением карбониллов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и электролизом водных растворов солей $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Восстановление водородом окислов, галогенидов, оксалата и формиата кобальта

Окислы, галогениды, оксалат и формиат кобальта восстанавливаются водородом при нагревании по уравнениям:



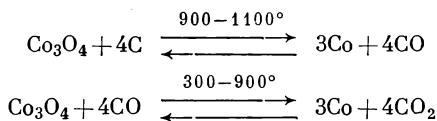
При восстановлении окислов Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO водородом при температуре 250—380° образуется порошкообразный металлический кобальт, обладающий пирофорными свойствами, чего

не происходит в случае восстановления при температуре выше 700° . Если восстановление соединений кобальта водородом осуществляется при температуре ниже 492° , образуется модификация α -Со с плотной гексагональной кристаллической решеткой, а при температуре выше 492° — модификация β -Со с кубической гранцентрированной кристаллической решеткой. Восстановлением соединений кобальта водородом при нагревании можно получить металлический кобальт 99,86 %-ной чистоты.

**Восстановление окислов кобальта углеродом
(коксом или древесным углем), окисью углерода
или метаном при нагревании**

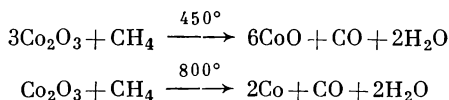
Восстановлением окислов Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO углеродом (коксом, антрацитом, древесным углем) или окисью углерода при нагревании в электрических печах получают металлический кобальт, загрязненный углеродом или карбидами кобальта.

Реакции восстановления окиси Co_3O_4 углеродом или окисью углерода обратимы:



При сильном нагревании концентратов кобальтовых и медных руд, смешанных со шлаком (полученным при рафинировании меди), содержащим 15% Со, и с 10% кокса в электрических печах (5000—5500 а, 120 в), образуется два сплава: один более тяжелый, красного цвета, содержит 89% Си, 4,5% Со, 4% Fe, другой более легкий, белого цвета, имеет состав: 42% Со, 39% Fe, ~15% Си, 1,6—2% Si; образующийся шлак содержит 15% Со.

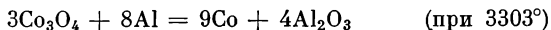
Действием метана на Co_2O_3 при разных температурах получают окись кобальта, металлический кобальт или карбиды кобальта:



**Алюмо-, кремне- или боротермическое восстановление
окислов кобальта**

Алюмо-, кремне- или боротермическим восстановлением окислов кобальта получают сплавы кобальта с соответствующим элементом. Алюмотермическое восстановление окислов Co_3O_4 , CoO осуществляется в тигле из окиси магния или корунда по урав-

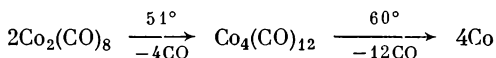
нениям



При восстановлении окислов кобальта Co_3O_4 , CoO ферросилицием образуется сплав железо — кобальт — кремний.

Получение металлического кобальта термическим разложением карбониллов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

При термическом (60°) разложении карбониллов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ образуется черный мелкодисперсный порошок металлического кобальта и выделяется окись углерода:



Методы получения карбониллов $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ приведены при описании карбонильных соединений кобальта.

Электролитическое получение металлического кобальта

Металлический кобальт можно получить электролизом водного раствора, содержащего 190—480 г/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, при температуре 50 — 60° ; аноды из чистого свинца, катоды из нержавеющей стали, плотность тока 2,3—3,0 а/дм². Можно проводить также электролиз водного, слегка подкисленного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температуре 20° и ограниченной плотности тока.

Металлы, химически более активные, чем кобальт, например магний или цинк, вытесняют кобальт из кислых растворов его солей.

ОЧИСТКА

Сырой кобальт очищают плавлением в высоком вакууме, методом зонной плавки или электролитическим рафинированием.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии кобальт представляет собой серебристо-серый металл (похожий на железо) с плотностью 8,83 г/см³, т. пл. 1492° и т. кип. 3185° . Кобальт обладает твердостью 5,5 по шкале Мооса (он тверже железа), более хрупок, чем сталь, обладает ферромагнитными свойствами (которые исчезают при температуре выше 1150° и образуется парамагнитная модификация), тягуч и плохо поддается ковке.

Металлический кобальт известен в двух кристаллических модификациях: α -Co — с плотной гексагональной структурой и β -Co — с кубической гранецентрированной кристаллической решеткой.

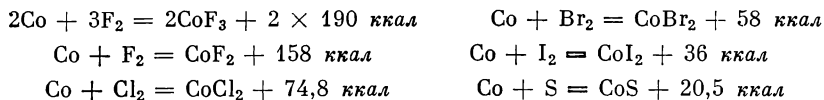
Пирофорный кобальт (получается восстановлением окислов кобальта водородом при 250—380°) представляет собой черный порошок, который окисляется на воздухе при обычной температуре, разогреваясь при этом до белого каления. Коллоидный кобальт (образуется при добавлении воды к пиридиновым растворам солей кобальта, восстановленных пирогаллолом) окрашен в золотисто-коричневый цвет.

Известны многочисленные сплавы кобальта с металлами — Fe, Ni, Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Th, Sn, Pb, Al, Be, Zn, Hg, Cu и с неметаллами — C, Si, N, P, S.

При обычной температуре металлический кобальт в компактном состоянии устойчив к действию сухого и влажного воздуха, воды, сильных щелочей и разбавленных растворов органических кислот.

В сухом или влажном воздухе металлический кобальт в компактном состоянии окисляется только при температуре выше 300°, образуя окислы Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO . При действии паров воды на нагретый до красного каления металлический кобальт образуется CoO . Кобальт-магниевого сплава энергично разлагает воду на холоду.

Порошкообразный металлический кобальт взаимодействует при нагревании с галогенами, серой, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом, кремнием, бором, но не реагирует с азотом:

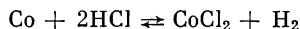


При нагревании (380°) порошка металлического кобальта (обладающего пирофорными свойствами) в струе аммиака в течение 3—4 час образуется черный нитрид Co_3N , а при 276° — Co_2N ; оба эти нитрида легко растворяются в разбавленных кислотах.

Если порошкообразный металлический кобальт нагревают в атмосфере аммиака при 470°, образуется черный нитрид кобальта Co_3N_2 .

При нагревании кобальта в парах фосфора (или при действии фосфористого водорода на дигидрид кобальта) образуются фосфиды Co_2P , Co_3P_2 , Co_2P_3 , CoP , CoP_3 . Взаимодействие при нагревании углерода с кобальтом аналогично его реакции с железом, однако при охлаждении сплавов кобальт — углерод выделяется не карбид Co_3C , а графит.

Газообразный хлористый водород взаимодействует с кобальтом по уравнению

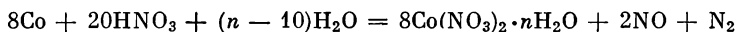
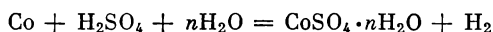
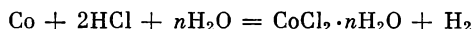


Сероводород при 100° и SO₂ при сильном нагревании (до красного каления) превращают металлический кобальт в CoS.

При действии окислов азота N₂O (230°), NO (150°), NO₂ (комнатная температура) на кобальт образуется окись CoO.

При нагревании PCl₃, AsCl₃, SbCl₃ с металлическим кобальтом образуются фосфид, арсенид и антимонид кобальта. В условиях температуры 220° и давления 250 ат окись углерода реагирует с тонкодисперсным порошком кобальта, образуя карбонил Co₂(CO)₈.

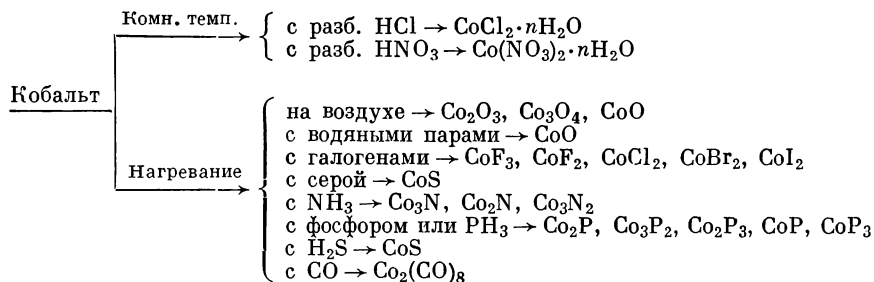
Металлический кобальт медленно растворяется в разбавленных кислотах HCl, H₂SO₄ и быстро — в разб. HNO₃, поскольку нормальный потенциал системы Co/Co²⁺ равен -0,277 в:



Под действием дымящей HNO₃ на холоду кобальт пассивируется. Плавиковая кислота и царская водка реагируют с кобальтом на холоду. При комнатной температуре ледяная уксусная, щавелевая, лимонная и винная кислоты очень медленно растворяют металлический кобальт. Расплавленное едкое кали (550°) также растворяет металлический кобальт.

Кобальт вытесняет медь, серебро, ртуть, палладий, платину и золото из растворов их солей.

Химическая реакционная способность кобальта наглядно иллюстрируется следующей схемой:



С физиологической точки зрения в небольших дозах кобальт не токсичен для человека, животных или растений; он относится к олигоэлементам, необходимым для жизнедеятельности человека и животных. Однако в относительно больших количествах соли кобальта все же токсичны.

Радиоактивный изотоп $^{60}_{27}\text{Co}$ получают бомбардировкой изотопа $^{59}_{27}\text{Co}$ тепловыми нейтронами. Он используется в качестве источника γ -лучей (в меньшей степени β -частиц) в области радиохимических исследований, в медицине и в различных промышленных процессах.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический кобальт применяют для электролитического покрытия различных металлических деталей, поскольку он очень устойчив к действию кислорода воздуха и воды.

Кобальт используют в больших количествах при получении твердых сталей типа стеллитов (содержат кобальт и хром в соотношении 3 : 1, устойчивы к истиранию, к действию химических реагентов, обладают высокой температурой плавления), быстрорежущих сталей (для резцов, сверл и др.), сверхтвердых металло-керамических сплавов, образованных из карбидов W, Ti, Mo, Ta, Ni, V, сцементированных кобальтом, сплавов с постоянными магнитными свойствами, кислотостойких, огнеупорных (до температуры 900°) сплавов и др. Сплавы кобальта находят очень широкое применение. Из них изготавливают катоды, электрические сопротивления, зубные протезы; они применяются в автомобилестроении, турбореактивной, турбокомпрессорной и ракетной технике и т. д.

Еще с древних времен известно применение окислов CoO и Co_3O_4 при изготовлении синих эмалей и для окраски в синий цвет расплавленного стекла. Способность окислов CoO , Co_3O_4 образовывать твердые растворы (красиво окрашенные в синий, зеленый, розовый и другие цвета) с окислами различных металлов обусловила промышленное применение окислов кобальта в керамической и стекольной промышленности.

Тонкий порошок металлического кобальта применяют в качестве катализатора в реакциях гидро- и дегидрогенизации. В качестве катализаторов используются следующие соединения кобальта: CoO , Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CoF_2 , CoMoO_4 , $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и др. Кобальтовые катализаторы нашли промышленное применение в качестве сиккативов (для олиф) и в процессах переработки нефти.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно очень много соединений двух- и трехвалентного кобальта и довольно ограниченное число соединений одно- и четырехвалентного кобальта. Наиболее устойчивыми среди простых соединений являются соединения двухвалентного кобальта, а среди координационных — соединения трехвалентного кобальта. В табл. 58 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений кобальта разных степеней окисления.

Помимо названных соединений кобальта разных степеней окисления известны соединения включения, металлоорганические соединения и соединения нестехиометрического состава, к которым относятся окислы: Co_3O_5 , $\text{Co}_3\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_4\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Co_4O_5 , $\text{Co}_4\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Co_6O_7 , Co_8O_9 , $\text{Co}_8\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{16}\text{O}_{17}$, Co_5O_7 , $\text{Co}_5\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Co_7O_{10} , Co_7O_{11} , $\text{Co}_9\text{O}_{14} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Co}_{13}\text{O}_{19} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и др.

При описании гетерополисоединений вольфрама были названы кобальт-6-вольфраматы и кобальт-12-вольфраматы, содержащие анионы $[\text{Co}_2^{2+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{7-}$, $[\text{Co}^{2+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$, $[\text{Co}^{3+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$.

Соединения одновалентного кобальта

Соединения кобальта(I), число которых ограничено, довольно неустойчивы, обнаруживают восстановительные свойства. В качестве примеров соединений одновалентного кобальта можно назвать Co_2Se , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_4]$, $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{CO})(\text{CN})_3]$.

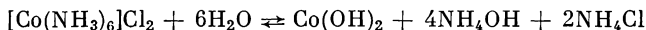
Соединения двухвалентного кобальта

Большинство простых солей кобальта(II) образуется при обработке окиси CoO или гидроокиси $\text{Co}(\text{OH})_2$ различными кислотами. Соли двухвалентного кобальта, полученные при использовании сильных кислот, в большинстве растворимы, их разбавленные растворы окрашены в розовый цвет и имеют кислую реакцию благодаря гидролизу. Разбавленные растворы солей двухвалентного кобальта содержат катион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Координационные соединения кобальта(II) довольно неустойчивы и легко окисляются до соединений кобальта(III). Координационные соединения кобальта(II) нельзя отнести к типичным комплексам; они образуются в отсутствие окислителей (кислорода воздуха). Исключением являются некоторые трудно растворимые комплексы и ряд соединений, у которых лигандами служат молекулы с восстановительными свойствами, например гидразин.

Известны координационные соединения кобальта(II) с аминами, акво-, ацидо-, гидроксо-, ацидоаммино-, ацидоакво-, ацидоаквоаммино-, аквоамминокомплексы и др.

Многочисленные безводные соли кобальта(II), такие, как галогениды, тиоцианат, сульфат, могут присоединять шесть молекул аммиака, образуя неустойчивый комплексный катион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, который разлагается водой по уравнению



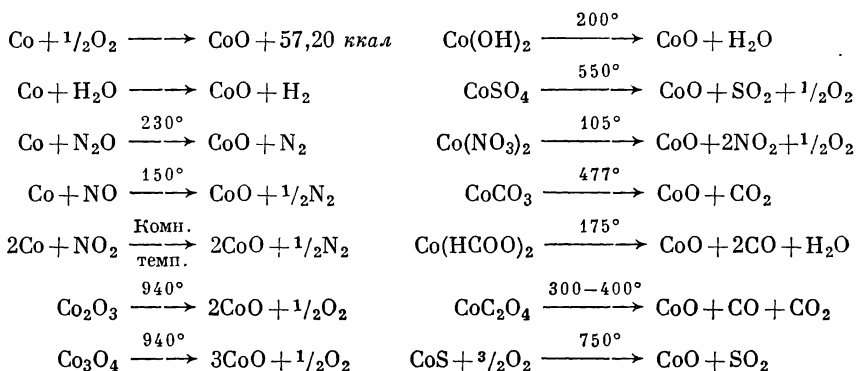
Поскольку равновесие реакции смещено влево, аммиак в присутствии солей аммония не осаждает $\text{Co}(\text{OH})_2$.

В присутствии солей аммония $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ окисляется на воздухе до пурпуреосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Из класса ацидосоединений известны трех-, четырех- и шести-координированные соединения, содержащие анионы $[\text{CoX}_3]^-$, $[\text{CoX}_4]^{2-}$, $[\text{CoX}_6]^{4-}$.

Координационные соединения кобальта(II) приведены вместе с простыми соединениями.

Оксид кобальта, CoO , получают действием кислорода или паров воды на металлический кобальт при температуре выше 940° (чтобы исключить образование Co_3O_4), окислением металлического кобальта окислами азота N_2O , NO или NO_2 , разложением Co_2O_3 или Co_3O_4 при температуре выше 940° в токе N_2 или CO_2 , прокаливанием соединений $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCO_3 , CoC_2O_4 , $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ без доступа воздуха (в вакууме или в токе азота), поскольку на воздухе прокаливание нужно вести при температуре выше 940° , чтобы исключить образование Co_3O_4 , прокаливанием CoS на воздухе и восстановлением при нагревании Co_2O_3 водородом, метаном или аммиаком.



Соединение CoO представляет собой серовато-зеленый кристаллический порошок со структурой типа NaCl с плотностью $6,45 \text{ г/см}^3$ и т. пл. (без разл.) 1935° . Оксид кобальта устойчив до 2860° (выше этой температуры разлагается на элементы), ферромагнитна выше 19° (антиферромагнитна ниже этой точки Кюри), плохо растворима в воде и других растворителях, превращается в Co_3O_4 при нагревании в кислороде выше 100° и восстанавливается до металлического кобальта водородом, углеродом, окисью углерода, кремнием, бором, алюминием, железом, спиртом или аммиаком (при нагревании).

Оксид кобальта является основным окислом; CoO вытесняет аммиак из теплых растворов солей аммония и образует соли кобальта(II) при растворении на холоду в сильных минеральных кислотах или при нагревании в большинстве органических кислот.

При сплавлении CoO с избытком KOH или NaOH образуются кобальтиты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{CoO}_2$ ярко-синего цвета, а при растворении CoO в концентрированных теплых растворах щелочей (KOH , NaOH) образуются ярко-синие растворы гидроксокобальтатов(II) $[\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Co}(\text{OH})_4]$, которые очень легко гидролизуются и окисляются.

В результате действия газообразного хлора, S_2Cl_2 или CCl_4 на CoO при нагревании образуется CoCl_2 . При повышенной температуре сера и сероводород превращают CoO в CoS . Обработка CoO смесью SO_2 и O_2 при 600° дает CoSO_4 .

При сильном нагревании ($800\text{--}1500^\circ$) CoO с окислами различных металлов — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , PbO_2 , ZnO , MgO , MnO , NiO — образуются соединения строго определенного состава или твердые растворы, интенсивно окрашенные в синий, зеленый или розовый цвет. К красящим пигментам относятся тенарова синь (в основе которой лежит $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ или твердый раствор $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ с Co_3O_4 или CoO), лазурно-синий станнат (смесь Co_2SnO_4 с SnO_2 и SiO_2 в определенных соотношениях), зелень Ринмана CoZnO_2 , краситель, который получают прокаливанием смеси CoO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , и кобальтовый розовый (твердый раствор CoO с MgO).

Алюминат кобальта, $\text{Co}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, в виде синих октаэдрических кристаллов образуется при прокаливании ($1200\text{--}1300^\circ$) смеси CoO с Al_2O_3 или CoSO_4 с $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в течение 30 мин.

Цинкат кобальта (зелень Ринмана, или турецкая зелень), CoZnO_2 , также относится к красящим веществам. Он образуется при прокаливании ($1000\text{--}1100^\circ$) смеси CoO или CoCO_3 с ZnO .

Оксид кобальта применяют для изготовления отрицательных электродов аккумуляторов, для получения окрашенных стекол, фарфора или эмалей и для многих других целей. В частности, в качестве катализатора CoO применяется во многих реакциях [как, например, окисления (окисление NH_3 , HCN), дегидрогенизации (получение бутадиена из бутана, альдегидов из спиртов) и в реакциях разложения (как в случае H_2O_2 , N_2O и др.)].

Гидроокись кобальта, $\text{Co}(\text{OH})_2$, существует в виде двух модификаций, а именно $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$.

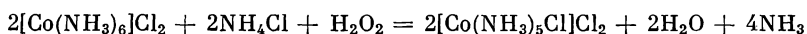
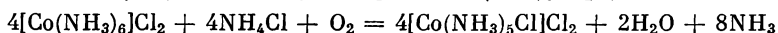
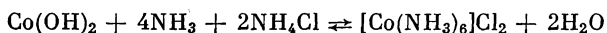
Метаустойчивая модификация $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ образуется в виде синего осадка при добавлении растворов щелочей к солям кобальта(II) (около 0°).

Устойчивая модификация $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ образуется в виде розового осадка при добавлении растворов солей кобальта(II) к растворам щелочей, при нагревании α -модификации и при кипячении раствора $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со смесью KI с KIO_3 . Переход $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ в $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ не происходит в присутствии лактозы, мальтозы, сахарозы, рафинозы и желатины.

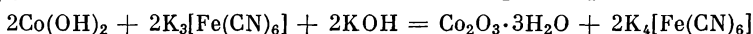
Соединение $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ розового цвета, имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку (типа брукита) с плотностью $3,597 \text{ г/см}^3$.

Обе модификации слабо растворимы в воде, растворимы в теплых концентрированных растворах щелочей, минеральных кислот и большинстве органических кислот, превращаются в CoO при нагревании в вакууме или в токе азота и образуют $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при нагревании на воздухе. Из охлажденных растворов, полученных растворением $\text{Co}(\text{OH})_2$ в теплых концентрированных щелочах, выделяются красные устойчивые на воздухе кристаллы $\text{Co}(\text{OH})_2$.

При растворении $\alpha\text{-Co}(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ в аммиаке в присутствии солей аммония образуются желтые гексаммины кобальта(II); они довольно неустойчивы и при хранении на воздухе или в присутствии окислителя превращаются в устойчивые вишнево-красные пурпуреосоли кобальта(III).



В коллоидном состоянии $\text{Co}(\text{OH})_2$ окрашена в коричневый цвет. Хлорная или бромная вода, гипохлориты щелочных металлов, перекись водорода и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ окисляют $\text{Co}(\text{OH})_2$ в щелочной среде до $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — соединение черно-коричневого цвета:

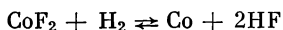


Гидроокись кобальта катализирует окисление сульфита натрия кислородом воздуха.

Гидроксокобальтиты, $\text{MeI}[\text{Co}(\text{OH})_4]$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{K}^+$), образуются при насыщении $\text{Co}(\text{OH})_2$ концентрированным теплым раствором щелочи; это фиолетово-красные кристаллы, которые гидролизуются водой и легко окисляются кислородом воздуха. Действием на $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ концентрированного раствора $\text{Sr}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ были получены $\text{Sr}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$ и $\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{OH})_6]$ в виде красно-фиолетовых призматических кристаллов.

Дифторид кобальта, CoF_2 , получают обработкой газообразным HF CoCl_2 (при комнатной температуре) или CoO (500°), термическим разложением $(\text{NH}_4)_2[\text{CoF}_4]$ в токе CO_2 и дегидратацией $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при нагревании в токе HF или в присутствии водоотнимающих средств (конц. H_2SO_4 или P_4O_{10}).

Соединение CoF_2 представляет собой токсичные парамагнитные (антиферромагнитные при низкой температуре) розовые тетрагональные призмы с плотностью $4,43 \text{ г/см}^3$; растворяется в воде, плохо растворимо в спирте, эфире, бензоле, пиридине, устойчиво в воде или аммиаке при комнатной температуре, но превращается в CoO с выделением HF под действием горячей воды, взаимодействует с водородом при нагревании по уравнению



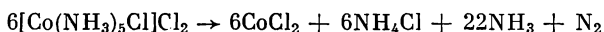
Натрий, магний, алюминий при нагревании с CoF_2 воспламеняются.

Дифторид кобальта катализирует фторирование различных органических соединений.

Известны кристаллогидраты $\text{CoF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2, 3, 4$), комплексные аммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{F}_2$, фторосоли $\text{Na}[\text{CoF}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{CoF}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{CoF}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{CoF}_4]$, $\text{Co}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{TiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{GeF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{SnF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_5]$, основная соль $\text{CoF}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кислая соль $\text{CoF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллогидраты $\text{CoF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделяются в виде красновато-розовых кристаллов при упаривании растворов металлического кобальта, окиси, гидроокиси или карбоната кобальта(II) в плавиковой кислоте.

Дихлорид кобальта, CoCl_2 , получают действием хлора на порошок или стружку металлического кобальта при $550\text{--}600^\circ$, термическим разложением соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и дегидратацией кристаллогидратов $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$) в атмосфере HCl при $150\text{--}175^\circ$.



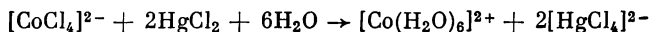
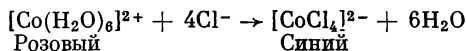
Соединение CoCl_2 образует парамагнитные сильно гигроскопичные голубые гексагональные кристаллы со структурой типа CdI_2 ; т. пл. 727° , т. кип. 1049° (очищается сублимацией в токе хлора или CO_2), растворимо в воде, спирте, ацетоне и практически не растворимо в пиридине и метилацетате.

Цвет водных растворов дихлорида кобальта определяется концентрацией и температурой растворов. Холодные разбавленные водные растворы дихлорида кобальта окрашены в красновато-розовый цвет, а при нагревании становятся пурпурно-красными, фиолетовыми и затем синими. Водный 50%-ный раствор CoCl_2 при 60° имеет аметистовый цвет, при 77° он становится пурпурным и при $100\text{--}134^\circ$ — синим.

Известны кристаллогидраты $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4$) — розовый и $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 1, 5, 1$) — синий.

Гексагидрат, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или аквосоль $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$), выделяется в виде красных кристаллов при испарении (при комнатной температуре) раствора окиси, гидроокиси или карбоната кобальта(II) в разб. HCl (1 : 1). Если раствор испаряют при $30\text{--}35^\circ$, выделяется кристаллогидрат $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ фиолетово-синего цвета. При обработке концентрированных растворов дихлорида кобальта конц. HCl или концентрированными растворами хлоридов щелочных металлов образуются синие растворы, содержащие анионы $[\text{CoCl}_3]^-$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; при разбавлении или под действием HgCl_2 благодаря обратному переходу к катиону $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

растворы становятся розовыми:



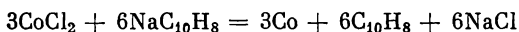
В общем случае координационные соединения кобальта(II) с координационным числом 4 имеют синий цвет, а с координационным числом 6 — розовый.

Водный раствор дихлорида кобальта применяется в метеорологии для изготовления индикаторной бумаги, которая служит для определения степени атмосферной влажности, поскольку в сухом воздухе эта бумага синего цвета, а во влажном — розового.

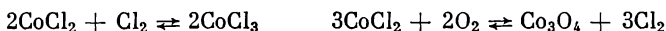
При нагревании водород и металлический магний (в атмосфере CO_2) восстанавливают CoCl_2 :



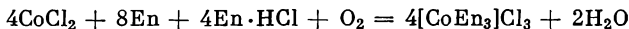
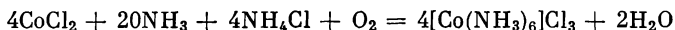
Производное $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ восстанавливает CoCl_2 в тетрагидрофуране по уравнению



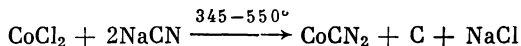
Дихлорид кобальта реагирует с хлором при обычной температуре и кислородом при нагревании:



В присутствии аммиака и солей аммония (этилендиамина и солянокислого этилендиамина) дихлорид кобальта окисляется кислородом воздуха:

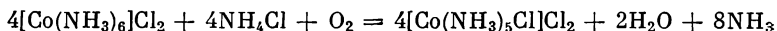


Дихлорид кобальта реагирует с цианидом натрия при нагревании по уравнению



Известны синие хлоросоли типа $\text{Me}^I[\text{CoCl}_3]$, $\text{Me}_2^I[\text{CoCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_4^I[\text{CoCl}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Li}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+), комплексные аммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CoPy}_2\text{Cl}_2]$ и двойные хлориды $2\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{LiCl} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{LiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Co}[\text{SnCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

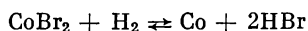
Хлорид гексамминкобальта(II), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, можно получить действием NH_4OH на $\text{Co}(\text{OH})_2$ в присутствии NH_4Cl и без доступа воздуха, поскольку в присутствии кислорода образуется пурпуреосоли $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$:



Соединение $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в твердом состоянии красного цвета, а водный раствор его окрашен в розовый цвет.

Дибромид кобальта, CoBr_2 , получают действием паров брома на нагретый металлический кобальт или на измельченный порошок кобальта под слоем эфира, действием HBr на CoO или CoCl_2 (500°), дегидратацией $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение нескольких часов ($140\text{--}160^\circ$) и разложением $\text{CoBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 60° .

Соединение CoBr_2 представляет собой парамагнитные зеленые блестящие гексагональные кристаллы с решеткой типа CdI_2 , с плотностью $4,91 \text{ г/см}^3$ при 25° т. пл. 678° (в токе азота) и т. кип. 927° . Дибромид кобальта очень гигроскопичен, растворяется в воде, спиртах, ацетоне, ацетальдегиде, бензальдегиде, метилацетате, ацетонитриле и плохо растворим в хлороформе, уксусном ангидриде, этилацетате, ацетофеноне. Разбавленный водный раствор дибромид кобальта красного цвета, а концентрированный раствор при низкой температуре синего цвета. При 575° CoBr_2 восстанавливается водородом по уравнению



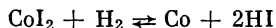
Известны кристаллогидраты $\text{CoBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 1, 2$), бромосоли типа $\text{Me}_3[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$, $\text{Me}_4[\text{CoBr}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гексабромостаннаты $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnBr}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{SnBr}_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_6][\text{SnBr}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, различные аддукты, например $\text{CoBr}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 6, 4, 3, 2$), $\text{CoBr}_2 \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($n = 3, 2, 1$), $\text{CoBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 4, 2, 1$), $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{CoBr}_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 4, 2$), $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, основные бромиды $\text{CoBr}_2 \cdot 9\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$.

Диодид кобальта, CoI_2 , получают нагреванием металлического кобальта в парах иода или в токе HI при $400\text{--}450^\circ$, действием водного раствора иода на тонко измельченный кобальт, дегидратацией кристаллогидрата $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 130° и нагреванием CoO с Al_2I_6 при $230\text{--}300^\circ$.

Диодид кобальта существует в виде двух модификаций — $\alpha\text{-CoI}_2$ и $\beta\text{-CoI}_2$.

Модификация $\alpha\text{-CoI}_2$ представляет собой парамагнитные черные гексагональные кристаллы с решеткой типа CdI_2 , с плотностью $5,584 \text{ г/см}^3$, т. пл. 520° (в вакууме), т. кип. 570° (с разложением и выделением иода), очень гигроскопичные. Модификация $\beta\text{-CoI}_2$ образует желтые игольчатые кристаллы с плотностью $5,45 \text{ г/см}^3$; они менее устойчивые, чем α -модификация.

Обе модификации растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне, метилацетате, диметилсульфате, ацетонитриле, пиридине, хинолине, хлориде мышьяка(III), хлорокиси фосфора, хлористом тиониле, разлагаются при $\sim 600^\circ$ с выделением иода, взаимодействуют на холоду с водородом по уравнению



Концентрированные водные растворы α - CoI_2 красного цвета при температурах ниже 20° , оливково-зеленого — в интервале между 20 и 40° и зеленого — выше 40° .

Известны кристаллогидраты $\text{CoI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 4, 2$), иодосоли типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CoI}_4]$ ($\text{MeI} = \text{Na}^+, \text{Cs}^+, \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CoI}_6]$, аддукты $\text{CoI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 2$), $\text{CoI}_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 6, 4, 2$), $\text{CoI}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CoI}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ($n = 6, 5$), основная соль $\text{CoI}_2 \cdot 3\text{CoO}$, полииодид кобальта CoI_4 .

Диiodид кобальта применяется в качестве катализатора в многочисленных синтезах, например при получении спиртов, уксусной кислоты и др.

Дицианид кобальта, $\text{Co}(\text{CN})_2$, получают нагреванием CoCl_2 с безводным NaCN в присутствии порошка железа (как катализатора), нагреванием при 250° в токе азота осадка, полученного обработкой раствора нитрата кобальта(II) стехиометрически необходимым количеством KCN .

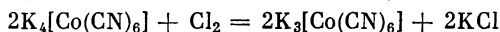
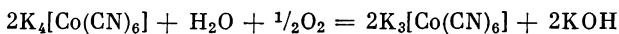
Соединение $\text{Co}(\text{CN})_2$ — гигроскопичный сине-фиолетовый порошок с плотностью $1,872 \text{ г/см}^3$.

Кристаллогидрат $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получают в виде красновато-коричневого осадка при обработке раствора соли кобальта(II) (в избытке) раствором HCN или KCN .

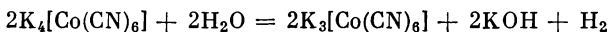
Соединение $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ парамагнитно, приобретает фиолетовую окраску при 100° , бурно разлагается при 250° на воздухе, плохо растворимо в воде, растворяется в аммиаке и растворах цианидов щелочных металлов.

Гексацианокобальтат(II) калия, $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$, выделяется при упаривании раствора дицианида кобальта в растворе KCN при обычной температуре или в результате обработки растворов солей кобальта(II) избытком KCN .

Соединение $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ представляет собой фиолетовые кристаллы, которые необходимо хранить в твердом состоянии без доступа кислорода, очень хорошо растворимые в воде. Водный раствор $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ легко окисляется при нагревании под действием кислорода, хлора или брома до соединения $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ желтого цвета:



В отсутствие воздуха $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ разлагает воду с образованием $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и выделением водорода:



Известна кислота $\text{H}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ — бесцветная, растворимая в воде и трудно растворимая в спирте, эфире и хлороформе.

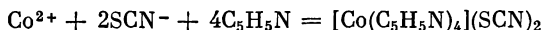
Известны гексацианокобальтаты(II) типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_4^{\text{III}}[\text{Co}(\text{CN})_6]_3$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$; $\text{Me}^{\text{II}} =$

$=\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}; \text{Me}^{\text{III}} =$
 $= \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}), \text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+},$
 $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$). Гексацианокобальтаты(II) тяжелых металлов плохо
 растворимы в воде, имеют разнообразную окраску. В отличие от
 устойчивых гексацианокобальтатов(III) они отличаются более низ-
 кой устойчивостью.

Дитиоцианат кобальта, $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора,
 полученного при обработке сульфата кобальта(II) раствором
 тиоцианата бария.

Соединение $\text{Co}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой фиолетово-
 красные ромбические кристаллы, которые гигроскопичны и рас-
 творимы в воде или спирте.

В присутствии тиоцианата калия KSCN пиридин образует
 с ионом Co^{2+} кристаллический осадок розового цвета:



Известны тетра-, пента- и гексатиоцианатокобальтаты(II) типа
 $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $\text{Me}_5^{\text{I}}[\text{Co}(\text{SCN})_5]$, $\text{Me}_6^{\text{I}}[\text{Co}(\text{SCN})_6]$.

Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой синие
 игольчатые кристаллы и может быть получено по уравнению

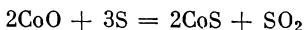
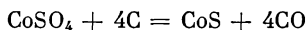
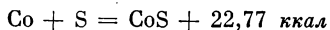


Реакция протекает легко в присутствии смеси изоамилового
 спирта и эфира или ацетона.

Соединения $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ пред-
 ставляют собой синие растворимые в воде кристаллы.

Соединение $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ синего цвета, плохо растворимо
 в воде.

Сульфид кобальта, CoS , встречается в природе в виде минерала
 джейпурита и может быть получен сухим путем нагреванием ($475-700^\circ$
 без доступа воздуха) порошкообразного металлического
 кобальта с серой (взятых в необходимых соотношениях), нагрева-
 нием (700°) порошка кобальта в токе H_2S , нагреванием серы с CoO ,
 восстановлением (при высокой температуре) CoSO_4 окисью угле-
 рода или водородом, углем, серой в токе водорода или восстано-
 влением силикатов Co_2SiO_4 , CoSiO_3 серой ($600-800^\circ$).



В растворах CoS получают действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S на
 соли кобальта(II) в щелочной среде, обработкой сероводоро-
 дом растворов солей кобальта(II) при $\text{pH} = 4,54$, действием вос-
 становителей (водород, SO_2 , CO , CH_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH ,
 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) на теплые растворы сульфата кобальта(II).

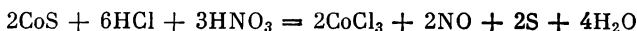
Сульфид кобальта представляет собой черные (или серо-сталь-
 ные) гексагональные кристаллы с решеткой типа NiAs , с плотно-

стью 5,45 г/см³ и т. пл. 1100° (в азоте); он плохо растворим в воде, разбавленных минеральных кислотах и уксусной кислоте, восстанавливается при высокой температуре до металлического кобальта водородом, углеродом, алюминием.

При нагревании CoS на воздухе (или в кислороде) образуются CoO, Co₃O₄ и SO₂:



Свежеприготовленный сульфид кобальта мгновенно растворяется в хлорной воде и царской водке:



Соединение CoS играет роль катализатора при окислении H₂S на воздухе или в парах воды, при гидрогенизации фенолов, получении тиофенолов и др.

Известны двойные сульфиды CoS·In₂S₃, Na₂S·CoS.

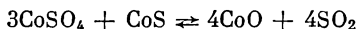
Дисульфид кобальта, CoS₂ или $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix}$, получают длительным

нагреванием с серой (175—225°) порошкообразного металлического кобальта или сульфида кобальта в течение 30—40 час. После удаления избытка серы сероуглеродом продукт CoS₂ высушивают при 150°.

Дисульфид кобальта представляет собой парамагнитные кубические кристаллы (аналогичные пириту) с плотностью 4,27 г/см³; взаимодействует с азотной кислотой и царской водкой.

Сульфат кобальта, CoSO₄, получают продуванием смеси воздуха и SO₂ над нагретым до 550—600° порошком CoO или дегидратацией (~ 250°) кристаллогидратов CoSO₄·nH₂O (n = 7, 6, 5, 4, 2, 1).

При прокаливании CoS (300—600°) образуется CoSO₄, загрязненный CoO. Сульфат кобальта CoSO₄ представляет собой парамагнитные гексагональные кристаллы с плотностью 3,666 г/см³; розовые кристаллы становятся фиолетовыми выше 500°, разлагаются при нагревании на воздухе при 690—720°, превращаясь в CoO и Co₃O₄, восстанавливаются до CoS при нагревании с серой, углеродом, смесью H₂ и H₂S, металлическим кобальтом и др., гигроскопичны и растворимы в воде. При нагревании с сульфидом кобальта(II) CoSO₄ восстанавливается, причем реакция обратима:



Сульфат кобальта взаимодействует с CaO при 533°, с SrO при 431°, с BaO при 328° и с MgO при 592°.

Известны кристаллогидраты $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 6, 5, 4, 2, 1$), двойные сульфаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot (2 \text{ или } 3) \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{CoSO}_4 \cdot \text{Me}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2$ (где $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$), различные аддукты, например $\text{CoSO}_4 \cdot (2 \text{ или } 3) \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{NH}_2\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и основные соли $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{CoO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{CoO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (синяя), $2\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (фиолетовая).

Гептагидрат, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выпадает при упаривании (ниже $40,7^\circ$) растворов окиси, гидроокиси или карбоната кобальта(II) в разб. H_2SO_4 . Соединение $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляет собой парамагнитные красные моноклинные кристаллы, изоморфные сульфатам $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$), с плотностью $1,889 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $96-98^\circ$; они устойчивы на воздухе, легко растворяются в воде и плохо — в спирте. В природе $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ встречаются в виде минерала биберита. При нагревании, а также под действием конц. H_2SO_4 или абсолютного спирта $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется с образованием низших кристаллогидратов.

$\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой моноклинные кристаллы с плотностью $2,019 \text{ г/см}^3$; пентагидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — красные триклинные кристаллы с плотностью $2,134 \text{ г/см}^3$; тетрагидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — красновато-розовые кристаллы с плотностью $2,368 \text{ г/см}^3$; дигидрат $\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — красновато-розовые кристаллы с плотностью $2,668 \text{ г/см}^3$; моногидрат $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — розовые кристаллы с плотностью $3,125 \text{ г/см}^3$.

Нитрат кобальта, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадает в осадок при упаривании (ниже $50-55^\circ$) растворов, полученных растворением металлического кобальта, окиси или карбоната кобальта(II) в разб. HNO_3 .

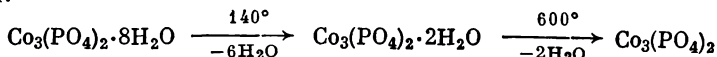
Соединение $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой красные моноклинные призматические кристаллы с плотностью $1,80-1,83 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 38° . Оно гигроскопично, растворимо в воде, спирте, ацетоне, метилацетате, диоксане, тетрагидрофуране, ацетофеноне, ацетонитриле, дибутилфосфате, диметилформамиде и плохо растворимо в конц. HNO_3 . При нагревании $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ до $\sim 55,5^\circ$ происходит потеря трех молекул воды, а при 100° оно разлагается до окиси кобальта и выделяются пары окислов азота.

Известны также кристаллогидраты $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 5, 4, 3, 2$), безводная соль $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, различные аддукты $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 9, 6, 2$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 6, 4, 3, 2$), двойные нитраты $3\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Me}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$, основные соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{Co}(\text{OH})_2$.

Ортофосфат кобальта, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, образуется в виде розового осадка с плотностью $2,769 \text{ г/см}^3$ в результате обработки растворов солей кобальта(II) раствором Na_2HPO_4 при комнатной

температуре. Если осаждение проводят из горячих растворов, образуется кристаллогидрат $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фиолетового цвета, который после 4—5 дней хранения под маточным раствором превращается в $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании окта- и тетрагидратов ортофосфата кобальта образуются кристаллогидраты с меньшим содержанием кристаллизационной воды или безводная соль $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ фиолетового цвета:



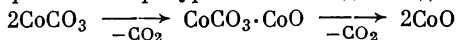
Восстановлением ортофосфата кобальта водородом ($550\text{—}1000^\circ$) были получены фосфиды CoP , Co_2P .

Известны двойные ортофосфаты NaCoPO_4 , KCoPO_4 , $\text{Na}_4\text{Co}(\text{PO}_4)_2$, $\text{K}_6\text{Co}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{CsCoPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ и гетерополифосфаты $\text{Co}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат кобальта, $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, кристаллизуется в виде фиолетово-красных кристаллов из растворов солей кобальта(II), насыщенных двуокисью углерода, карбонатами щелочных металлов. Если растворы солей кобальта(II) недостаточно насыщены углекислым газом, образуются основные соли $[\text{CoCO}_3]_x[\text{Co}(\text{OH})_2]_y$, состав которых зависит от концентрации и температуры исходных растворов.

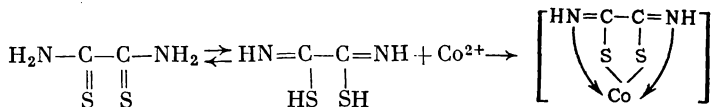
Известны также кристаллогидрат $\text{CoCO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, безводная соль CoCO_3 , двойные карбонаты типа $\text{Me}^I\text{CO}_3 \cdot \text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+), основные карбонаты $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{CoO} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$), например $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{CoO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, которые могут быть выражены общей формулой $[\text{CoCO}_3]_x[\text{Co}(\text{OH})_2]_y$.

Безводная соль CoCO_3 образуется при нагревании (140°) $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; это парамагнитные двупреломляющие розовые ромбоэдрические мелкие кристаллы, изоморфные MgCO_3 или MnCO_3 , с плотностью $4,2 \text{ г/см}^3$; они плохо растворимы в воде, растворяются в H_2F_2 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 при нагревании, разлагаются в интервале температур $427\text{—}477^\circ$ в две стадии:



Хелатные соединения

Действием рубеоноводородной кислоты на растворы солей Co^{2+} в присутствии ацетата натрия может быть выделен коричнево-желтый осадок:



При растворении $\text{Co}(\text{OH})_2$ в ацетилацетоне или при действии ацетилацетона на смесь растворов карбоната натрия и нитрата кобальта(II) образуется ацетилацетонат кобальта(II) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$.

Соединение $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ представляет собой блестящие красные игольчатые кристаллы, которые сублимируются без плавления, растворимы в воде, спирте, ацетоне, уксусной кислоте, хлороформе (очищаются перекристаллизацией из спиртовых или хлороформных растворов) и плохо растворимы в эфире. Известен дигидрат $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аддукты $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{NH}_3$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Обработкой $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ избытком ацетилацетоната натрия можно осадить $\text{Na}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ — розовые кристаллы, плохо растворимые в воде и спирте. Известно также соединение $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$.

Помимо рассмотренных известны и другие соединения кобальта(II), например: хлорат $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$), аддукты $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Co}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 7, 6, 5, 2$), аддукты $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 5, 4, 3, 2$), $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, бромат $\text{Co}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, безводный иодат $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ или кристаллогидрат $\text{Co}(\text{IO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4, 2$), аддукт $\text{CoS}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, тиосульфат $\text{CoS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дитионат $\text{CoS}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, тритионат $\text{CoS}_3\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тетратионат $\text{CoS}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, сульфит CoSO_3 , пероксосульфат $\text{CoS}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, селенид CoSe , селенит CoSeO_3 , диселенит CoSe_2O_5 , селенат CoSeO_4 , двойные селенаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SeO}_4 \cdot \text{CoSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+), теллурит $\text{CoTeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, теллуриат CoTeO_4 , азид $\text{Co}(\text{N}_3)_2$, двойные азиды $\text{Co}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{KN}_3$, $\text{Co}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{N}_3$, амид $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$, нитрит $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$, аддукты нитрита $2\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 6, 3, 2$), ацидосоли типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}), гипофосфит $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, фосфит $\text{CoHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гипофосфат $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты $\text{CoHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, пирофосфат $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, метафосфаты $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Co}_3\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Co}_6(\text{PO}_3)_{14}$, арсенит $\text{Co}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ортоарсенаты $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{CoO}$, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}_2(\text{AsO}_4)_2]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CoAsO}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}^+$, NH_4^+), $\text{CoHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$, антимонит CoSb_2O_4 , тиаантимонит CoSb_2S_4 , метаантимонат CoSb_2O_6 , ванадаты $\text{CoV}_2\text{O}_6 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$, фторо- и оксифторованадаты $\text{Co}[\text{VF}_5] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{VF}_4\text{O}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ниобаты CoNb_2O_6 , $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, танталаты CoTa_2O_6 , $\text{Ba}_3\text{CoTa}_2\text{O}_9$, тиакарбонат CoCS_3 , цианат $\text{Co}(\text{CNO})_2$, тетратиоцианатосоли $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ или $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Hg}^{2+}$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}(\text{SCN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Cs^+ , Ag^+ , NH_4^+ , $1/2\text{Ba}^{2+}$), селеноцианат $\text{Co}(\text{SeCN})_2$, силикаты Co_2SiO_4 , $\text{CoSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CoSi}_3\text{O}_8$, CaCoSiO_4 , $\text{CaCoSi}_2\text{O}_6$, CoZnSiO_4 , гетерополисоли $\text{Co}_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, германат Co_2GeO_4 , титанаты Co_2TiO_4 , CoTiO_3 , титанатанаты Co_2TiS_4 , CoTiS_3 , борогидрид $\text{Co}(\text{BH}_4)_2$, алюмогидрид $\text{Co}(\text{AlH}_4)_2$, бораты $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{BO}_2)_2$, $\text{CoB}_6\text{O}_{10}$, $\text{CoB}_8\text{O}_{13}$, $\text{CoB}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, фторобораты $\text{Co}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}[\text{BF}_4]_2 \cdot 6\text{NH}_3$, формиат $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ или $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, ацетаты $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 2, 5$), оксалаты CoC_2O_4 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot (2 \text{ или } 4)\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 4, 2$), $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+), малонаты $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Cs^+ , NH_4^+), сукцинат $\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$, лактат $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, малат

$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)_2$ (2 или 3) H_2O , тартраты $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, птитраты $\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_4^I[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), пальмитат $\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$, стеарат $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$, олеат $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$, бензоат $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Соединения трехвалентного кобальта

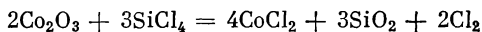
Известно ограниченное число простых соединений трехвалентного кобальта. Они относительно неустойчивы, обнаруживают окислительные свойства и легко гидролизуются с образованием солей кобальта(II) и выделением кислорода.

Хотя квасцы кобальта(III) относятся к устойчивым соединениям кобальта, все же они менее устойчивы, чем алюминиевые, железные(III) и хромовые(III) квасцы.

Известно очень много устойчивых координационных соединений кобальта(III), которые проявляют некоторое сходство с координационными соединениями хрома(III).

Безводная окись кобальта(III), Co_2O_3 , получается дегидратацией $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (250°) или прокаливанием $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при 180° .

Окись Co_2O_3 представляет собой черные гексагональные мелкие кристаллы с плотностью $5,34 \text{ г/см}^3$, она превращается в Co_3O_4 при 265° , в CoO при 940° с выделением кислорода, окисляет соляную кислоту до элементарного хлора, при нагревании взаимодействует с SiCl_4 и восстанавливается водородом или метаном, с различными окислами двухвалентных металлов образует соединения типа: $\text{Me}^{II}[\text{Co}_2^3+\text{O}_4]$.



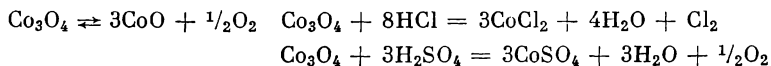
Восстановление Co_2O_3 водородом или метаном рассматривалось при описании получения металлического кобальта.

К о б а л ь т а т ы(III), $\text{Mg}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, $\text{Zn}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, $\text{Mn}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, $\text{Fe}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, $\text{Co}[\text{Co}_2\text{O}_4]$ или Co_3O_4 , $\text{Ni}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, $\text{Cu}[\text{Co}_2\text{O}_4]$, обладают структурой шпинелей и получают в виде черных порошков.

Кобальтат(III) кобальта(II), $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^3+\text{O}_4]$ или Co_3O_4 , получают нагреванием порошкообразного металлического кобальта при $300\text{--}400^\circ$ на воздухе, сжиганием на воздухе пирофорного порошка кобальта, нагреванием CoO или $\text{Co}(\text{OH})_2$ на воздухе (или в кислороде) при температуре выше 100° , прокаливанием $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 300° , CoCO_3 при 450° , CoC_2O_4 при 600° , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при $600\text{--}650^\circ$.

Соединение Co_3O_4 образует парамагнитные черные октаэдрические кристаллы со структурой шпинели и с плотностью $6,1\text{--}6,2 \text{ г/см}^3$; при нагревании (940°) превращается в CoO с высвобождением кислорода; восстанавливается до металлического кобальта при нагревании с H_2 , C , CO , Na , K , Al , взаимодействует с ClF_3 , BrF_3 , H_2S , S_2Cl_2 при нагревании, растворяется в HCl (с выделением хлора), в H_2SO_4 и HNO_3 (с выделением кисло-

рода) и в расплавленных щелочах.



Известны гидраты $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 6, 3$).

Соединение Co_3O_4 применяется для изготовления стекла, сильно поглощающего ультрафиолетовые лучи, а также в качестве катализатора реакций: термического разложения KClO_3 и KMnO_4 , окисления NH_3 , а также синтеза HCN из CH_4 , CO_2 , NH_3 , N_2 и воздуха.

Гидраты окиси кобальта(III), $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (3-1)\text{H}_2\text{O}$, получают окислением CoO или Co_3O_4 во влажном воздухе, окислением в щелочной среде водной суспензии $\text{Co}(\text{OH})_2$ под действием кислорода воздуха, хлорной или бромной воды, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KOBg , NaOBg , действием растворов щелочей на фториды, хлориды, сульфаты или селенаты кобальта(III), продолжительным кипячением водных растворов комплексов кобальта(III) или нагреванием комплексов кобальта(III) со щелочами, гидролизом солей кобальта(III) (хлорида, сульфата, нитрата), полученных окислением соответствующих солей кобальта(II).

Соединение $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (3-1)\text{H}_2\text{O}$ представляет собой твердое черное вещество, плохо растворимое в воде или аммиаке, растворимое в HCl с выделением хлора и в большом избытке щелочей с образованием гидроксокобальтатов(III) $\text{Me}_3^+[\text{Co}(\text{OH})_6]$. Под действием кислот на $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot (3-1)\text{H}_2\text{O}$ образуются соединения кобальта(II).

Гидраты окиси кобальта(III) обладают окислительными свойствами (восстанавливаются до металлического кобальта водородом, углеродом, окисью углерода при нагревании) и служат катализаторами разложения H_2O , NaOCl , $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ и обесцвечивания индигокармина.

Соединение $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{CoO}(\text{OH})$ представляет собой черные ромбоэдрические кристаллы с плотностью $4,72 \text{ г/см}^3$.

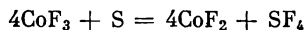
Трифторид кобальта, CoF_3 , получают действием фтора на металлический кобальт или на безводные CoF_2 или CoCl_2 при $300-400^\circ$ в герметичном никелевом сосуде, а также действием ClF_3 на металлический кобальт при нагревании в автоклавах из специальной стали.

Трифторид кобальта представляет собой парамагнитные коричневые триклинные кристаллы с плотностью $3,88 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1027° и т. кип. 1327° ; разлагаются при нагревании до 250° или под действием воды, плохо растворимы в спирте, эфире, бензоле.

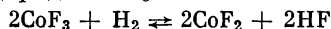
При нагревании CoF_3 до 300° в токе CO_2 или до $600-700^\circ$ в атмосфере фтора образуются CoF_2 и фтор.

При действии кислорода воздуха на нагретый до $250-300^\circ$ CoF_3 образуется оксифторид кобальта, а при $450-500^\circ$ — окись Co_3O_4 .

и выделяется фтор. При нагревании CoF_3 с серой идет бурная реакция:



В атмосфере водорода CoF_3 восстанавливается по уравнению



При нагревании CoF_3 восстанавливается до CoF_2 , а в присутствии металлов Na, Mg, Zn, Fe, Al, Cu — до металлического кобальта.

Известны фторосоли $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$, $[\text{CoF}_3(\text{NH}_3)_3]$.

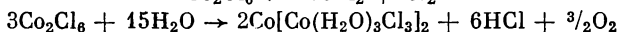
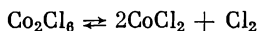
Кристаллогидрат, $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{CoF}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется на аноде при электролизе насыщенного раствора дифторида кобальта в 40%-ном растворе HF (платиновые электроды) или при действии фтора на раствор дифторида кобальта в водном растворе HF.

Соединение $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленый порошок с кристаллической структурой типа ReO_3 и с плотностью $2,314 \text{ г/см}^3$, оно плохо растворимо в воде, спирте, эфире и бензоле, является окислителем по отношению к KI, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Me^+NO_2 , NH_2OH , N_2H_4 , превращается в CoF_2 и $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ под действием влажного воздуха.

Трифторид кобальта применяется в качестве фторирующего агента и катализатора в реакциях фторирования многих органических соединений.

Трихлорид кобальта, Co_2Cl_6 или $\text{Co}[\text{CoCl}_6]$, получают пропусканием хлора через спиртовой раствор дихлорида кобальта, охлажденный до -60° , действием сухого HCl на Co_2O_3 при -5° в темноте и под слоем абсолютного эфира, действием ацетилхлорида на Co_2O_3 при низкой температуре.

Трихлорид кобальта представляет собой темно-зеленый (желтый при -60°) порошок; Co_2Cl_6 довольно неустойчив, окисляет KI до элементарного иода и разлагается под действием света, тепла, спирта или воды:



Во влажном воздухе Co_2Cl_6 превращается в кислоту $\text{H}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ синего цвета.

Известна неустойчивая хлоросоль $\text{Cs}[\text{CoCl}_4]$ зеленого цвета.

Цианид кобальта, $\text{Co}(\text{CN})_3$, получают в виде твердого синего вещества нагреванием кислоты $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ до 120° . При концентрировании водного раствора цианида кобальта(III) выделяется дигидрат $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ красного цвета.

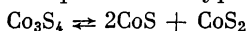
Сульфид кобальта, Co_2S_3 , образуется совместно с CoS и CoS_2 при нагревании металлического кобальта с серой ($350-400^\circ$) или Co_2O_3 с H_2S ($600-650^\circ$), а также при нагревании солей кобальта(II) (CoCO_3 , CoCl_2 и др.) с серой и K_2CO_3 или Na_2CO_3

(1200—1300°). В растворе Co_2S_3 (загрязненный CoS_2) получают при действии $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_2S или Na_2S на гексаминны кобальта(III).

Соединение Co_2S_3 представляет собой диамагнитные серые, как сталь, блестящие кристаллы с плотностью $4,8 \text{ г/см}^3$; они плохо растворимы в воде, с трудом взаимодействуют с концентрированными кислотами, при нагревании превращаются в CoS и CoS_2 .

Тиокобальтат(III) кобальта(II), $\text{Co}^{2+}[\text{Co}_2^{3+}\text{S}_4]$ или Co_3S_4 , встречается в природе в виде минерала линнеита и может быть получен сильным нагреванием смеси (Co_2S_3 с S и K_2CO_3 , а также прокаливанием CoS в токе H_2S в интервале 400—500°.

Соединение Co_3S_4 представляет собой черно-серый аморфный порошок или парамагнитные кубические кристаллы с плотностью $4,86 \text{ г/см}^3$, разлагающиеся при 680° по уравнению



Сульфат кобальта(III), $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, выделяется на охлажденном до 0° аноде в ходе электролиза насыщенного раствора сульфата кобальта(II) в 40%-ной H_2SO_4 ; другой метод получения состоит в окислении фтором или озоном насыщенного раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 8 н. H_2SO_4 (ниже 0°). Электролиз осуществляют в платиновой ячейке, которая служит анодом, катод также платиновый.

Соединение $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленоватосиние игольчатые кристаллы, относительно неустойчивые (не изменяются в течение нескольких дней в отсутствие воды на холоду), разлагающиеся водой с выделением кислорода, растворяющиеся без разложения в разб. H_2SO_4 на холоду и проявляющие окислительное действие по отношению к HCl , KI , HCOOH , альдегидам и спиртам.



При взаимодействии сульфатов щелочных металлов или сульфата аммония с сульфатом кобальта(III) образуются квасцы $\text{MeCo}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+); это синие октаэдрические кристаллы, плохо растворимые в воде, устойчивые в сухом воздухе при комнатной температуре.

Карбонат кобальта, $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$, выделяется в виде зеленого осадка из раствора, полученного обработкой H_2O_2 или NaOCl раствора карбоната щелочного металла с солью кобальта(III).

Координационные соединения трехвалентного кобальта

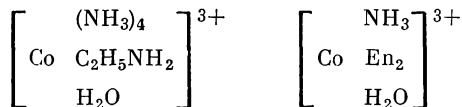
Известно очень много комплексных соединений кобальта(III) с координационным числом шесть, которые по числу координационных сфер классифицируются на моно-, би-, три-, тетра- или полиядерные, а по природе координированных групп — на амины, акваамины, ацидоамины, аквосоли, ацидосоли, ацидоаквосоли, ацидоамминосоли, гидроксосоли, аквагидроксосоли.

Благодаря сильно выраженной склонности кобальта(III) к образованию координационных соединений, разнообразию лигандов, входящих во внутреннюю координационную сферу, и существованию изоморфных форм имеется очень большое число координационных соединений кобальта(III). Большинство их получают окислением простых или комплексных соединений кобальта(II) кислородом воздуха, H_2O_2 или KMnO_4 в щелочной или нейтральной среде.

Моноядерные координационные соединения

Моноядерные координационные соединения кобальта(III) могут иметь следующие общие формулы: $[\text{CoA}_6]\text{Y}_3$, $[\text{CoA}_5\text{X}]\text{Y}_2$, $[\text{CoA}_4\text{X}_2]\text{Y}$, $[\text{CoA}_3\text{X}_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CoA}_3\text{X}_3]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CoA}_3\text{X}_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CoA}_2\text{X}_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CoAX}_5]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{CoX}_6]$, $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{CoYX}_5]$, $\text{Me}_5^{\text{I}}[\text{CoY}_2\text{X}_4]$, в которых А — электронейтральные молекулы, Y и X — кислотные радикалы, Me^{I} — различные одновалентные катионы.

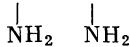
1. Комплексы типа $[\text{CoA}_6]\text{Y}_3$ включают следующие соединения. Гексаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Y}_3$ (желтые или коричневые, называемые также лутеосолями), где $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , SCN^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , ReO_4^- , HCO_2^- , CH_3COO^- , $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$, $1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $1/2\text{MoO}_4^{2-}$, $1/2\text{WO}_4^{2-}$, $1/2\text{HPO}_4^{2-}$, $1/3\text{PO}_4^{3-}$, $1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $1/4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Гексагидроксаммины $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{Y}_3$ (желтые), где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , OH^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Аквопентаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Y}_3$ (красновато-розовые), где $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , BrO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $1/3\text{PO}_4^{3-}$, $1/4\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Аквоаммины, содержащие катионы



Диаквотетраммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Y}_3$ (пурпурно-красные, иначе розеотетраммины), где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , OH^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3COO^- , $[\text{BF}_4]^-$, $1/3[\text{TiCl}_6]^{3-}$, $1/4\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Диакводипиридиндиаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , HSO_4^- , NO_3^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Диакводиэтилендиаммины $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , NCS^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$. Триаковтриаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Y}_3$ (с соответствующими стереоизомерами), где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, ClO_4^- , $1/2[\text{PtCl}_6]$, триаквоамминоэтилендиаммины $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- . Триэтилендиаммины $[\text{CoEn}_3]\text{Y}_3$ (желтые), где $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , SCN^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$. Трипропилендиаммины $[\text{CoPr}_3]\text{Y}_3$, где $\text{Pr} = \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ и $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- . Трибутилен-2,3-диаммины $[\text{CoBu}_3]\text{Y}_3$,



где $\text{Bu} = \text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ и $\text{Y} = \text{Br}^-$, I^- , SCN^- . Три-*транс*-цикло-



пентан-1,2-диаммины $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, I^- , ClO_4^- . Три-*о*-фенилендиаммины $[\text{Co}(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2)_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, I^- , NO_3^- , OH^- , $1/3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Три-*транс*-циклогександиаммины $[\text{Co}\{\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NH}_2)_2\}_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , ClO_3^- , NO_3^- . Тритриметилендиаммины, три-1-стильбендиаммины, соли тридипиридилко-

бальта(III) $[\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$. Соли тригуанидинкобальта(III), соли бис-триаминпропанкобальта(III) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2)_2]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- . Соли бис-ди-

этилентриаминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]\text{Y}_3$. Амминсодержащие катионы $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2]^{3+}$, $[\text{Co}^{\text{En}_2}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, $[\text{Co}^{\text{Pn}_2}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)_2]^{3+}$, $[\text{Co}^{\text{En}_2}(\text{Pn})]^{3+}$, $[\text{CoEn}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2]^{3+}$, $[\text{CoEn}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)]^{3+}$, $[\text{CoEn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)]^{3+}$, $[\text{CoEn}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)]^{3+}$.

Как правило, гексаммины получают очень трудно. Они образуются при действии аммиака под давлением или в присутствии катализаторов, таких, как активированный уголь.

Примеры гексамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- , IO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , HCOO^- ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_2 \cdot \text{Cl}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{IO}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{F}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5$ или $4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{BrSO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{IO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SeO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Примеры аквопентамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 3, 2, 1$); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_3 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 10, 3$); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{I}_3 \cdot 10\text{NH}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{BrO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Y} \cdot \text{SO}_4$, где $\text{Y} = \text{Br}^-$, I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- ; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Примеры диакводидиэтилендиамминов: $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; триэтилендиаммины: $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_3]\text{Br}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_3]\text{I}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_3]\text{Y}_3$, где $\text{Y} = \text{OH}^-$, NO_3^- , SCN^- , $1/2\text{CO}_3^{2-}$; $[\text{CoEn}_3]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_3]\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{d-CoEn}_3]\text{Cl}$ или Br $\cdot \text{d-C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{l-CoEn}_3]\text{Cl}$ $\cdot \text{l-C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и трибутил-2,3-диамминов: $[\text{CoBn}_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoBn}_3]\text{I}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoBn}_3](\text{SCN})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Координационные соединения типа $[\text{CoEn}_3]\text{Y}_3$ проявляют оптическую изомерию.

2. Комплексы типа $[\text{CoA}_5\text{XY}_2]$ охватывают следующие соединения. Гидроксопентаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OH^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Гидроксоакводипиридиндиаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{Y}_2$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , NCS^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Ацидопентаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$, где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- , NO_2^- , ONO^- , NO_3^- , NCS^- , HCO_3^- , HCOO^- , CH_3COO^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} и $\text{Y} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_2^- .

ClO_3^- , ClO_4^- , IO_3^- , ReO_4^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$, $1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $1/2\text{MoO}_4^{2-}$, $1/2\text{WO}_4^{2-}$, $1/3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $1/4\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$, $1/2[\text{PtCl}_6]^{2-}$, CH_3COO^- , $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Нитрозопентаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]Y_2$, где $Y = \text{Br}^-$, I^- , ClO_4^- , IO_3^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$. Ацидоаммины $[\text{CoEn}_2\text{NH}_3X]Y_2$, где $X = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , OH^- , NO_3^- , NO_2^- , NCS^- и $Y = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , NCS^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $d - \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrSO}_4$ с соответствующими стереоизомерами, нейтральными комплексами типа $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5X]$, где $X = \text{PO}_4^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^{2-}$. Комплексы, производные пентамминов, содержащие анионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{P}_2\text{O}_7]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2)_5]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_6(\text{CO}_2)_6]^{3-}$. Ацидоаквотетраммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})X]Y_2$ (с соответствующими изомерами), где $X = \text{Cl}^-$, Br^- , OH^- , NO_3^- , NO_2^- , CN^- , NCS^- и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$. Ацидоакводизтилендиаммины $[\text{CoEn}_2(\text{H}_2\text{O})X]Y_2$ (с соответствующими изомерами), где $X = \text{Cl}^-$, Br^- , OH^- , NO_2^- , NCS^- и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_2^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{HPO}_4^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Ацидоаквотетраммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})X]Y$ (с соответствующими стереоизомерами), где $X = \text{SO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SeO_4^{2-} , и $Y = 1/2\text{SO}_3^{2-}$, OH^- , CN^- , NCS^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HSO_4^- , NO_3^- , $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$. Ацидодиаквотриаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]Y_2$, где $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$. Ацидодиаковозтилендиаммины, например $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$. Ацидодиаковотриаммины, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ацидотриаководиаммины, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Примеры гидроскопентамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{I}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}](\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ацидопентамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{FF}]\text{F}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{I}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CO}_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3$ или $4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{I}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{I}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]\text{SO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}](\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]Y_2$, где $Y = \text{Br}^-$, I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , $1/2\text{SeO}_4^{2-}$; нитрозопентамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Br}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}](\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

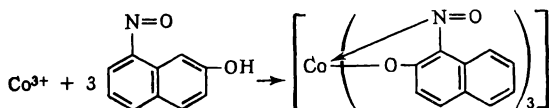
3. В комплексы типа $[\text{CoA}_4X_2]Y$ с соответствующими стереоизомерами (празео- и виолосоли, кроцео- и флавосоли) включены следующие соединения. Ацидотетрапиридины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})X]Y$, где $X = \text{F}^-$, Cl^- и $Y = \text{Cl}^-$, NO_3^- , NO_2^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Ацидонитротетрапиридины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2X]Y$, где $X = \text{Cl}^-$, Br^- , NCS^- , HCO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3^-$ и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NCS^- , NO_3^- . Диацидодипиридиндиаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Py}_2X_2]Y$, где $X = \text{Cl}^-$, NO_3^- , ONO^- и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , NCS^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Диацидоэтилендиаминдиаммины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{En}_2X]Y$ (с соответствующими стереоизомерами), где $X = \text{Cl}^-$, Br^- и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , HSO_4^- , NO_3^- , NCS^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Диацидотетрапиридины $[\text{CoPy}_4X_2]Y$, где $X = \text{Cl}^-$ и $Y = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , HSeO_4^- , MnO_4^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$. Диацидотетрапиридины, например $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Диацидодизтилендиаммины $[\text{CoEn}_2X_2]Y$ (с соответствующими стереоизомерами), где $X = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO_2^- , ONO^- , CN^- , NCS^- , HCOO^- , CH_3COO^- и $Y = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , NCS^- , ClO_4^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{HPO}_4^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$, $1/2\text{MoO}_4^{2-}$. Динитропропилендиаминэтилендиаммины, содержащие катионы $[\text{CoPnEn}(\text{NO}_2)_2]^+$. Дихлор-(или динитро)-триметилендиаминэтилендиаммины, содержащие катионы $[\text{CoTnEnCl}_2]^+$, $[\text{CoPn}_2\text{Cl}_2]^+$, $[\text{CoPn}_2(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{CoPn}_2(\text{NCS})_2]^+$. Диацидотетрапиридины $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4X_2]Y$, (с соответствующими стереоизомерами), где $X_2 = \text{CO}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$ и $Y = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , ClO_3^- , ClO_4^- , OH^- , NO_3^- , IO_3^- , ReO_4^- , HSO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- , $1/2\text{CrO}_4^{2-}$, $1/2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,

$\frac{1}{2}\text{MoO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{WO}_4^{2-}$. Диацидодиэтилендиамины, содержащие катионы $[\text{CoEn}_2\text{SO}_3]^+$, $[\text{CoEn}_2\text{SO}_4]^+$, $[\text{CoEn}_2\text{S}_2\text{O}_3]^+$, $[\text{CoEn}_2\text{CO}_3]^+$, $[\text{CoEn}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$. Диацидодипропилендиамины, содержащие катионы $[\text{CoPn}_2\text{SO}_3]^+$, $[\text{CoPn}_2\text{CO}_3]^+$, $[\text{CoPn}_2\text{C}_2\text{O}_4]^+$. Комплексы, содержащие анионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CrO}_4)]^-$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_3)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{En})_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$, $[\text{CoPn}_2(\text{SO}_3)_2]^-$. Диацидоаквотриаммины, содержащие катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{BrCl}]^+$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Co}(\text{En})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_2]^+$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{BrCl}]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_3]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{O}_4]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{CrO}_4]^+$.

Примеры диацидодипиридиндиамминов: $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{Br}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2(\text{ONO})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoPy}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диацидоэтилендиамминов: $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]\text{Br}$; диацидодиэтилендиамминов: $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2\text{BrCl}]\text{Cl}$, $[\text{CoEn}_2\text{BrCl}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2\text{BrCl}]_2\text{SO}_4$, $[\text{CoEn}_2\text{BrCl}]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{OH})\text{Cl}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{OH})\text{Cl}]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{I}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Cl}]\text{ClO}_4$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{NO}_2$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{I}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)\text{Br}]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Br}]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})\text{Br}]_2\text{SO}_4$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_3)(\text{NO}_2)]\text{NO}_3$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]\text{Br}$, $[\text{CoEn}_2(\text{NO}_2)(\text{NCS})]\text{I}$, $[\text{CoEn}_2(\text{ONO})(\text{NCS})]\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoEn}_2(\text{ONO})(\text{NCS})]\text{NCS}$; диацидотетраамминов: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{F} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{ClO}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{IO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_4]\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_4]_2\text{MoO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{BeF}_4]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

4. Комплексы типа $[\text{CoA}_3\text{X}_3]$ охватывают весьма разнообразные комплексы типа неэлектролитов, например триацидотриамминкобальт(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{F}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{IO}_3)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{CoEn}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{CoPn}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NO}_2)]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NCS})]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{BO}_3]$; триацидоаквотриаммины, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{IO}_3)_3]$; триацидобензотриазолдиаммины, например $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3)(\text{NO}_2)_3]$; хелатные соединения с алалином $[\text{Co}\{\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COO}\}_3]$, с пиколиновой кислотой $[\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_3]$, с оксином $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3]$.

При действии α -нитрозо- β -нафтола на ион Co^{3+} в солянокислой среде образуется объемистый пурпурно-красный осадок $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3]$, плохо растворимый в кислотах и слабых щелочах и растворимый в спирте, уксусном эфире, пиридине и хлороформе.



Обрабатывая растворы солей кобальта(III) ацетилацетоном, можно выделить ацетилацетонат $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$, который представляет собой зеленые

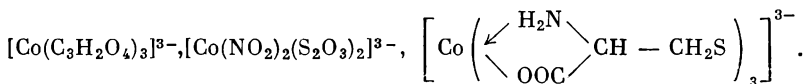
кристаллы, плавящиеся при 241° и растворимые в органических растворителях.

5. Комплексы типа $\text{MeI}[\text{CoA}_2\text{X}_2]$, $\text{MeI}[\text{CoA}_3\text{X}_3]$, где $\text{A} = \text{NH}_3$ и $\text{X} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , включают соединения, содержащие анионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_3]^{3-}$.

6. Комплексы типа $\text{MeI}[\text{CoA}_2\text{X}_4]$ (с соответствующими стереоизомерами) известны для следующих классов соединений. Тетрацидодиаминамминсоединения, где $\text{A} = \text{NH}_3$, $1/2\text{En}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_2^- , $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $1/2\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , $1/2\text{Mg}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Cd}^{2+}$, $1/2\text{Zn}^{2+}$, $1/2\text{Pb}^{2+}$, Cu^+ , $1/2\text{Ni}^{2+}$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Тетрацидодиаковосили $\text{MeI}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4]$, где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$. Этилендиаминтетраацетатокобальтаты $\text{MeI}[\text{Co}(\text{OOC}-\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_2]$, где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, Rb^+ , Cs^+ , $1/2\text{Mg}^{2+}$, $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Co}^{2+}$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

7. Комплексы типа $\text{MeI}[\text{CoAX}_5]$ охватывают следующие соединения. Пентацианоаквокобальтаты $\text{MeI}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Cd}^{2+}$. Тетранитронитрозилаквокобальтаты $\text{MeI}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{NO}_2)_4]$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ . Диоксалатогидроксоаквокобальтаты $\text{MeI}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ .

8. Комплексы типа $\text{MeI}[\text{CoX}_6]$ включают следующие соединения. Безводные или гидратированные галогено- (или псевдогалогено-) соли, где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , CN^- и $\text{MeI} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Zn}^{2+}$, $1/2\text{Cd}^{2+}$, $1/2\text{Mn}^{2+}$, $1/2\text{Ni}^{2+}$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $1/3[\text{CoPn}_3]^{3+}$, $1/3[\text{CoPnEn}_2]^{3+}$. Пентацианогалогенокобальтаты, содержащие анионы $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{I}]^{3-}$. Пентацианогидроксокобальтаты, содержащие анион $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{OH})]^{3-}$. Безводные или гидратированные гексанитрокобальтаты $\text{MeI}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+ , Ag^+ , $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Cd}^{2+}$, $1/2\text{Pb}^{2+}$, $1/3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $1/2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$, $1/2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ClO}_3)]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$. Трисульфито-, трикарбонат-, триоксалато-, трималonato-, дитиосульфатодинитрозил-, трипестенинакобальтаты, содержащие анионы $[\text{Co}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$,

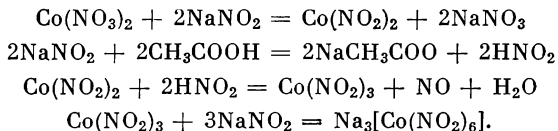


Примеры гексагалогено-(или гексапсевдогалогено-)солей: $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$, $\text{Co}[\text{CoCl}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot (2 \text{ или } 4) \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или безводных солей $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoPn}_3][\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{CoPnEn}_2][\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; гексанитрокобальтатов: $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ClO}_3)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$; трисульфитокобальтатов: $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2[\text{Co}(\text{SO}_3)_3]_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Гексацианокобальтат(III) калия, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, выпадает в виде светло-желтых кристаллов при упаривании раствора, полученного действием избытка KCN на раствор соли кобальта(II) в присутствии кислорода воздуха или при нагревании. При обработке $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ минеральными кислотами (H_2SO_4 или HNO_3) образуется гексацианокобальтовая(III) кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде бесцветных кристаллов, растворимых в воде и спирте и устойчивых в водном растворе (ниже 50°).

Гексанитрокобальтат(III) натрия, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, получают барбати-рованием воздуха через раствор, полученный смешением концентрирован-

ных растворов нитрата кобальта(II), NaNO_2 и 50%-ной CH_3COOH :



Соединение $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ представляет собой желтый микрокристаллический порошок; оно растворяется в воде и служит для количественного определения ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , поскольку соединения $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ имеют желтый цвет и плохо растворяются в воде, спирте или эфире.

9. Комплексы типа $\text{Me}_4[\text{CoYX}_5]$ охватывают пентацианотиосульфато- (или сульфито-) кобальтаты (III), содержащие анионы $[\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{CN})_5]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{CN})_5]^{4-}$.

10. Комплексы типа $\text{Me}_5[\text{CoY}_2\text{X}_4]$ включают тетрацианодисульфитокобальтаты(III), содержащие анион $[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{CN})_4]^{5-}$.

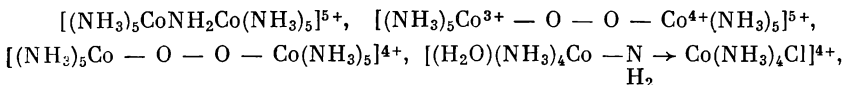
По приведенной классификации мооядерных координационных соединений кобальта(III) были представлены соединения ряда амминов, аквосолей, ацидосолей и соединения, являющиеся переходными между этими рядами, т. е. ацидоаквосоли, ацидоамминосолы, аквоамминосолы, ацидоаквоамминосолы и др. По природе координированных групп были приведены соединения, у которых комплексный ион — катион или анион, и координационные соединения типа неэлектролитов.

Полиядерные координационные соединения

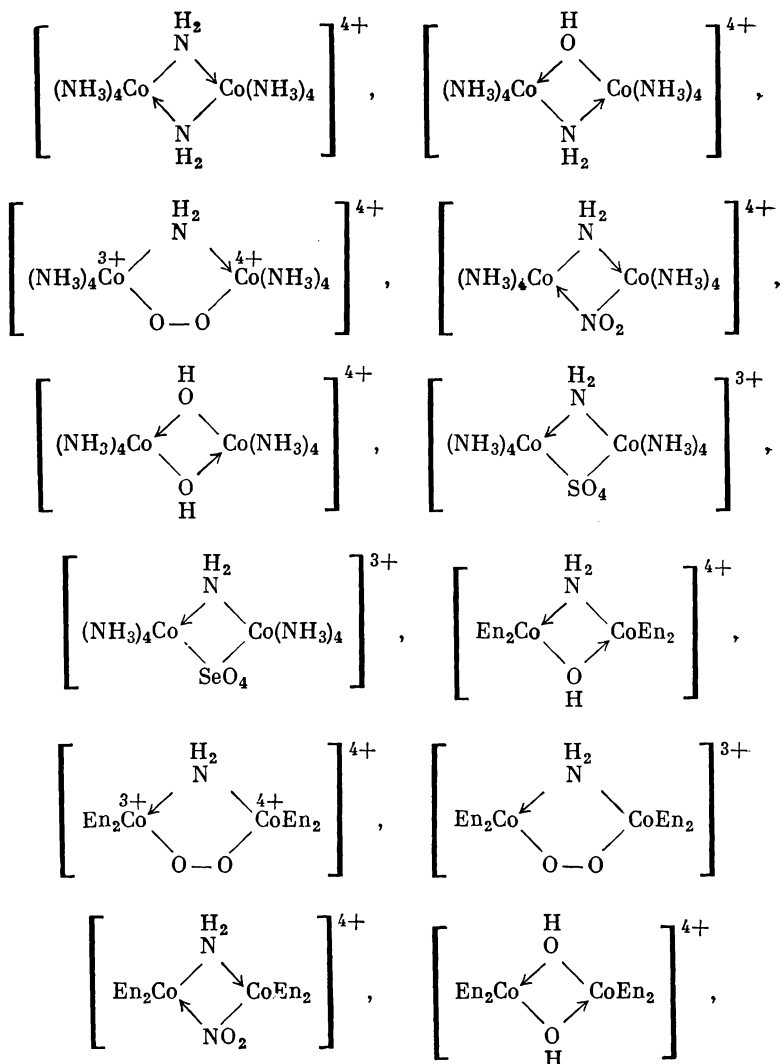
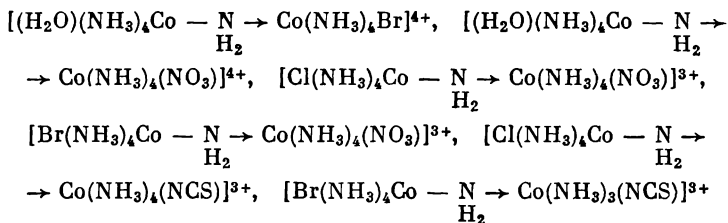
Известны многочисленные полиядерные соединения кобальта, в которых центральные атомы координационных сфер связаны между собой лигандами, служащими связывающими мостиками. Полиядерные комплексы могут быть получены методом конденсации мооядерных координационных соединений или окислением аммиачных растворов солей кобальта(II).

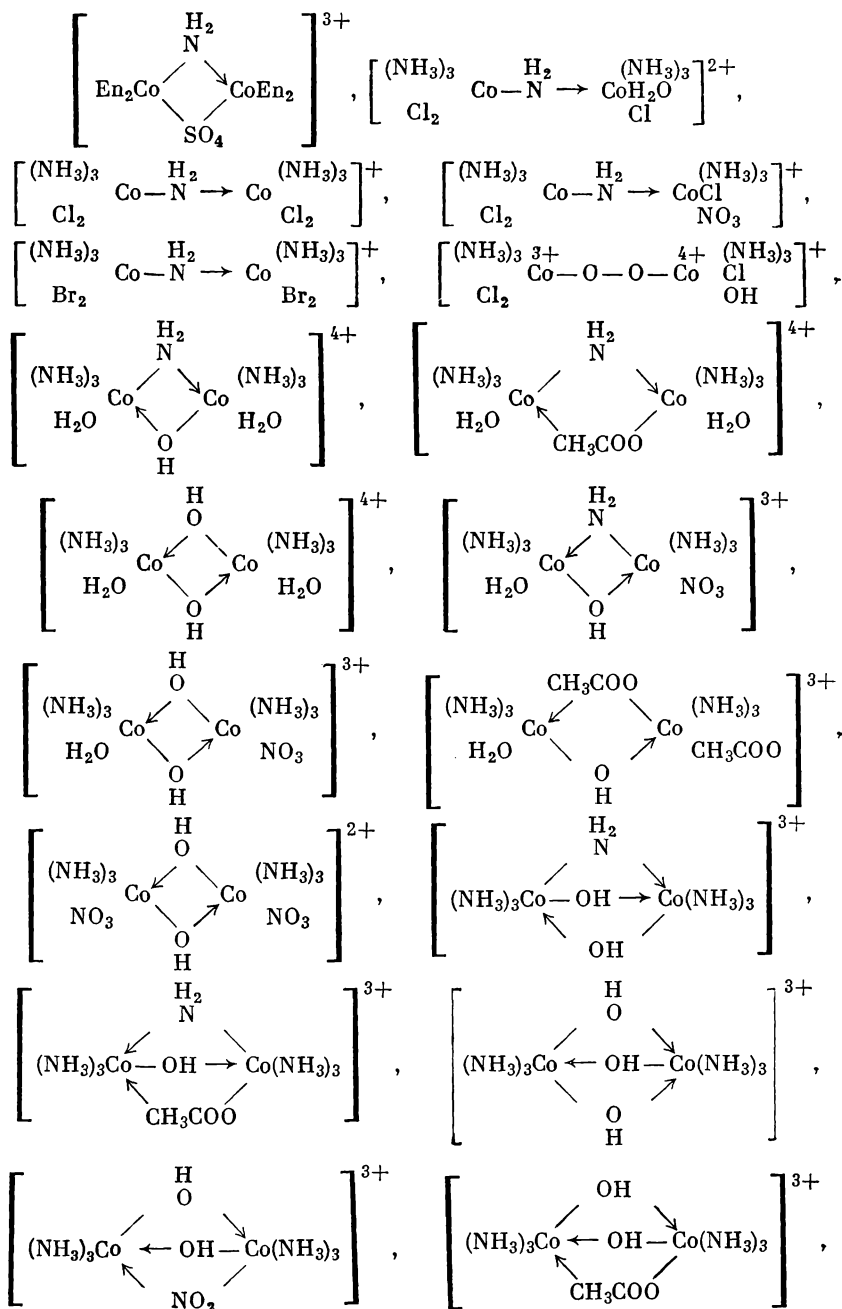
Примеры полиядерных соединений кобальта типа гексаминов, пентаминов, тетраминов, триаминов: $[\text{Co}_3\text{En}_6\{(\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}\}_2\text{Y}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, где $\text{Y} = \text{Cl}^-$, I^- , NO_3^- , ClO_4^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$; $[(\text{NH}_3)_5\text{CoCO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_3\text{CoSO}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_3\text{CoSeO}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[(\text{NH}_3)_3\text{CoX}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$, где X — двухвалентный бидентатный лиганд*.

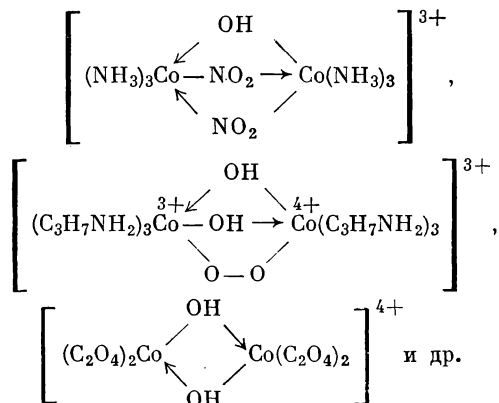
Примеры двухядерных комплексных ионов кобальта:



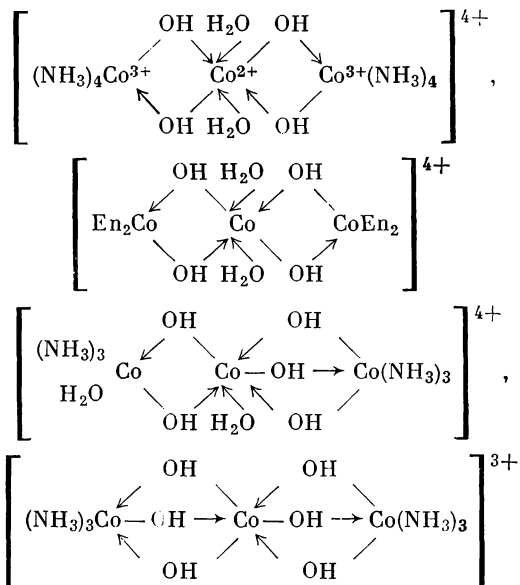
* Бидентатным лигандом называют заместитель во внутренней сфере комплекса, занимающий два координационных места. — *Прим. ред.*



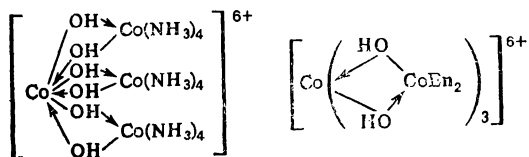




Примеры триядерных комплексных ионов кобальта:



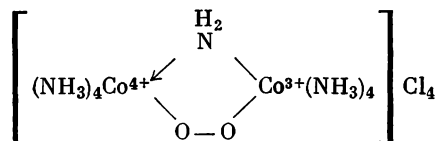
Примеры катионных тетраядерных координационных соединений кобальта:



Соединения четырехвалентного кобальта

Известно ограниченное число соединений четырехвалентного кобальта, которые, как правило, довольно неустойчивы.

К соединениям кобальта(IV) относятся двуокись $\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, диселенид CoSe_2 , гексафторокобальтат(IV) цезия $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$ и некоторые полиядерные соединения, например



Двуокись кобальта, $\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в виде черного осадка получают анодным окислением металлического кобальта в процессе электролиза щелочных растворов или при действии иода на холодный раствор сульфата кобальта(III) в присутствии избытка KOH .

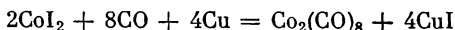
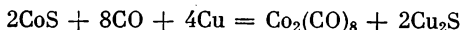
Соединение $\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ относительно неустойчиво, относится к энергичным окислителям и обладает четко выраженным основным характером. При взаимодействии двуокиси кобальта с окислами некоторых металлов (например, с Na_2O , K_2O , Cs_2O , MgO , SrO , BaO) образуются кобальтаты(IV), такие, как Na_2CoO_3 , K_2CoO_3 , Cs_2CoO_3 , MgCoO_3 , Sr_2CoO_4 , Ba_2CoO_4 , BaCo_2O_5 .

Металлоорганические соединения

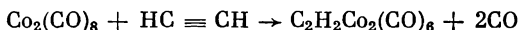
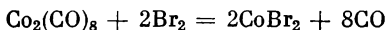
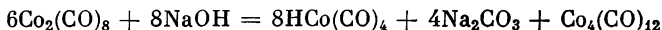
Карбонильные соединения кобальта. Известны моно- и полиядерные карбонильные соединения кобальта. В качестве примера моноядерных карбонильных соединений кобальта можно назвать тетракарбонилкобальтат водорода $\text{HCo}(\text{CO})_4$, тетракарбонилкобальтаты типа $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Co}(\text{CO})_4]_1$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$, диiodид карбонила кобальта $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ и др.

В качестве примера полиядерных карбонильных соединений кобальта можно назвать октакарбонил $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и додекакарбонил кобальта $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Октакарбонил кобальта, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, получают действием окиси углерода на порошкообразный металлический кобальт при 220° и 250 ат , действием окиси углерода на CoS , CoI_2 или CoBr_2 при 200° и 200 ат в присутствии металлической меди, обработкой CoCO_3 смесью водорода и окиси углерода при $120\text{--}200^\circ$ и $230\text{--}300 \text{ ат}$, разложением $\text{HCo}(\text{CO})_4$ кислотами или нагреванием:



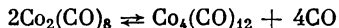
Соединение $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ представляет собой диамагнитные оранжево-красные прозрачные кристаллы с плотностью $1,73 \text{ г/см}^3$ при 18° и т. пл. 51° . Карбонил разлагается на $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ и CO при $51\text{—}60^\circ$ (или на металлический кобальт и окись углерода при температуре выше 60°), плохо растворим в воде, растворяется в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, CS_2 , гидролизуется водой, взаимодействует со щелочами, галогенами, ацетиленом (или его производными), изонитрилами и др.



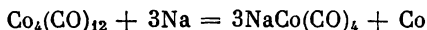
Действием водорода на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ при 165° и 120 ат получают $\text{HCo}(\text{CO})_4$, который взаимодействует с HgCl_2 , аммиачным раствором NiCl_2 с *о*-фенантролином.

При действии пиридина, метанола, этанола, фенилтиола или ацетона на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ образуются соответственно $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_8]$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot 1,5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{SC}_6\text{H}_5$.

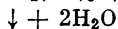
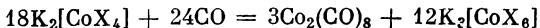
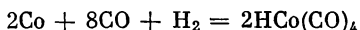
Додекакарбонил кобальта, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, образуется путем нагревания ($51\text{—}60^\circ$) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или окисления $\text{HCo}(\text{CO})_4$ при температуре выше -26° .



Соединение $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ представляет собой черные кристаллы, которые при температуре выше 60° разлагаются на металлический кобальт и окись углерода, растворяются в обычных растворителях и взаимодействуют с натрием, растворенным в жидком аммиаке.



Тетракарбонилкобальтовая кислота, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, получается нагреванием металлического кобальта, CoS или CoI_2 со смесью CO и H_2 при 50 ат (в случае CoS или CoI_2 в присутствии меди), действием гидроокислов на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, обработкой координационных соединений кобальта(II) окисью углерода.



Соединение $\text{HCo}(\text{CO})_4$ представляет собой токсичную, неприятно пахнущую желтую жидкость, которая затвердевает при $-26,2^\circ$, кипит при 10° , легко разлагается на $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и H_2 , облада-

ет отчетливо выраженными восстановительными свойствами и превращается в $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ под действием кислорода воздуха или MnO_2 , взаимодействует в водных растворах с аммиаком или с аммиачными растворами солей никеля или кобальта. В последнем случае образуются $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$.

Известны соединения типа $\text{Me}^{\text{I}}\text{Co}(\text{CO})_4$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$; $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Tl}^+$, $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}$, Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} и $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ga}^{3+}$, In^{3+} , Tl^{3+}). Эти соединения плохо растворимы в воде, растворяются в органических растворителях и разлагаются при $\sim 70^\circ$.

Диоксид карбонила кобальта, $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$, получают действием окиси углерода на CoI_2 при обычной температуре и давлении 100 ат.

Соединение $\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ представляет собой темно-коричневые кристаллы, летучие при комнатной температуре и разлагающиеся с выделением окиси углерода.

Нитрозильные производные кобальта. Известны следующие нитрозильные производные кобальта: $\text{Co}_2(\text{NO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{NO})\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ и др.

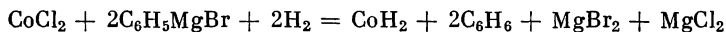
Циклопентадиенильные производные кобальта. *Циклопентадиенилдикарбонил кобальта*, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, представляет собой диамагнитную темно-красную жидкость с т. кип. 75° (22 мм рт. ст.); в вакууме выделяет окись углерода.

Известны соли бис(циклопентадиенил)кобальта типа $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Y}$, где $\text{Y} = \text{F}^-$, CN^- , NO_3^- , ClO_4^- , $1/2\text{CO}_3^{2-}$.

Соединения включения

Гидриды кобальта, CoH_2 и CoH .

Дигидрид кобальта, CoH_2 , получают перемешиванием раствора фенилмагниброма с безводным CoCl_2 в атмосфере сухого водорода:



Соединение CoH_2 представляет собой темно-серые кристаллы с плотностью $0,533 \text{ г/см}^3$; оно устойчиво под слоем эфира \sim ниже 5° ; при обычной температуре окисляется медленно в сухом и быстро во влажном воздухе, разлагается на элементы под действием воды или спирта, превращается в соли кобальта(II) (с выделением водорода) под действием разбавленных кислот.

Гидрид кобальта, CoH , получают термическим разложением CoH_2 при $44\text{--}45,8^\circ$; это серый порошок, устойчивый при нагревании до температуры 150° .

Нитриды кобальта, Co_4N , Co_3N , Co_2N , Co_3N_2 и CoN .

Нитрид кобальта, Co_4N , представляет собой черно-серые кубические кристаллы, которые образуются при азотировании

гексагональной модификации металлического Co при 350—450°.

Нитрид кобальта, Co_3N , образуется в виде серых гексагональных кристаллов при действии газообразного NH_3 на пирофорный металлический кобальт при 276°.

Нитрид кобальта, Co_2N , получают действием газообразного NH_3 на пирофорный металлический кобальт при 380—390°; это черный порошок с орторомбической структурой кристаллической решетки; при 276° он превращается в Co_3N , а при высокой температуре разлагается на элементы. Соединение Co_2N гидролизуются водой и растворяется в кислотах с образованием солей кобальта(II) и аммония.

Нитрид кобальта, Co_3N_2 , образуется в виде черного порошка при нагревании (2000°) $\text{Co}(\text{CN})_2$ с CoO в атмосфере азота или при выделении аммиака из $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$.

Нитрид кобальта, CoN , получают нагреванием (40—50°) $\text{Co}(\text{NH}_2)_3$; он представляет собой пирофорный черный аморфный порошок, который растворяется в щелочах с выделением аммиака и в разб. H_2SO_4 с образованием CoSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и выделением водорода.

Фосфиды кобальта, Co_2P , Co_3P_2 , Co_4P_3 , Co_2P_3 , CoP , CoP_2 , $\text{CoP}_{2,37}$ и CoP_3 .

Фосфид кобальта, Co_2P , получают нагреванием металлического кобальта в парах PCl_3 , PBr_3 , PI_3 , плавлением в электрической дуге пластинок металлического кобальта с фосфидом меди. Соединение Co_2P образует серые игольчатые кристаллы с плотностью 6,4 г/см³, т. пл. 1386° и твердостью 6 по шкале Мооса; Co_2P растворим в кислотах.

Фосфид кобальта, Co_3P_2 , может быть выделен в виде черного порошка по реакции CoCl_2 с фосфином PH_3 или при восстановлении ортофосфата кобальта водородом. Соединение плохо растворимо в HCl .

Фосфид кобальта, Co_4P_3 , образуется в виде черного аморфного порошка при действии паров фосфора на металлический кобальт при 500°.

Фосфиды кобальта, CoP и Co_2P_3 , имеют вид черных кристаллов.

Арсениды кобальта, Co_3As , Co_5As_2 , Co_2As , Co_3As_2 , CoAs , Co_2As_3 , CoAs_2 , CoAs_3 , представляют собой серые блестящие кристаллические порошки.

Антимониды кобальта, CoSb , CoSb_2 , CoSb_3 , также имеют вид серых кристаллических порошков.

Карбиды кобальта, Co_2C и Co_3C .

Карбид кобальта, Co_2C , получают действием окиси углерода на металлический кобальт при 208—230° или обработкой метаном металлического кобальта при 200—440°. Соединение Co_2C представляет собой парамагнитные серые орторомбические кристаллы с плотностью 7,76 г/см³, которые разлагаются в атмосфере водо-

рода при 198—275°, азота — выше 297—369° и двуокиси углерода — около 400°.

С и л и ц и д ы к о б а л ь т а, Co_2Si , Co_3Si_2 , CoSi , CoSi_2 .

Силицид кобальта, Co_2Si , получают алюмотермическим восстановлением смеси SiO_2 с CoO или пропусканием паров SiCl_4 над нагретым до 1200—1300° металлическим кобальтом. Он представляет собой серые кристаллы с плотностью 7,1 г/см³ и т. пл. 1327°; он взаимодействует с царской водкой, а при сплавлении с щелочами превращается в кобальтит и образуется силикат щелочного металла.

Силицид кобальта, CoSi , выделяют нагреванием (1500°) металлического кобальта с силицидом меди; это парамагнитные серые кристаллы с плотностью 6,3 г/см³ и т. пл. 1393°.

Силицид кобальта, CoSi_2 , образуется в результате нагревания в электрической печи смеси металлического кобальта, силицида меди и элементарного кремния. Соединение CoSi_2 — это синевато-черные кубические кристаллы с плотностью 5,3 г/см³ и т. пл. 1277°.

Б о р и д ы к о б а л ь т а, Co_3B , Co_2B , CoB .

Борид кобальта, Co_3B , представляет собой ферромагнитные серые орторомбические кристаллы.

Борид кобальта, Co_2B , — продукт взаимодействия (1100—1200°) металлического кобальта с 5% бора в атмосфере водорода. Он представляет собой серые игольчатые кристаллы с плотностью 7,9 г/см³, растворимые в азотной кислоте и царской водке, окисляющиеся на воздухе.

Борид кобальта, CoB , получают нагреванием в электрической печи металлического кобальта с элементарным бором; это серые орторомбические кристаллы с плотностью 7,25 г/см³, устойчивые на воздухе, растворимые в азотной кислоте, царской водке и расплавленных щелочах, взаимодействующие при нагревании с галогенами, парами серы и парами воды.

НИКЕЛЬ Ni

$Z = 28$; ат. вес = 58,71

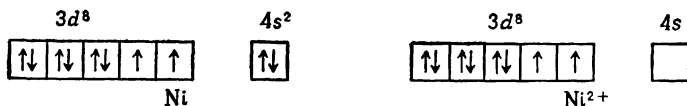
Валентность (I), II, (III), (IV)

Массовые числа природных изотопов 58, 60, 62, 61, 64

Массовые числа искусственных изотопов 56, 57, 59, 63, 65, 66

Электронная структура атома никеля: $K \cdot L \cdot 3s^2 3p^6 3d^8 \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома никеля и катиона Ni^{2+} для 3d- и 4s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В древности в Китае применяли сплав, названный «пакфондом» (packfond), следующего состава: 13—18% Ni, 50—66% Cu, остальное цинк или олово. Этот сплав получали из медно-никелевых руд, добывавшихся на юге Китая, и он служил для изготовления предметов искусства, монет, а позднее — для изготовления огнестрельного оружия.

Металлический никель в загрязненном состоянии впервые был получен Кронштадтом в 1751 г. и в чистом состоянии — Бергманом в 1775 г. Название «никель» было дано по минералу купферникель, что означает «чертова медь».

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе никель находится в самородном состоянии или в виде соединений (сульфидов, арсенидов, тиаарсенидов, антимонидов, арсенатов, силикатов, сульфатов, основных карбонатов) или же входит в состав различных минералов. Содержание его в земной коре $1,8 \cdot 10^{-2}$ вес. %.

Никель встречается иногда в металлических метеоритах, содержащих твердые растворы (сплавы) железо-никель с 2—7% Ni (камасит) или 30—75% Ni (таенит). Метеориты, кроме металлического никеля, содержат его соединения, например $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ — пентландит, $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$ — когенит и $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ — шрейберзит. При описании распространенности железа в природе упоминалось, что металлическое железо метеоритного происхождения содержит никель.

В сернистых минералах никеля часто присутствуют такие элементы, как медь, железо, кобальт, платина, платиновые металлы, золото, селен и теллур.

Наиболее важные минералы никеля следующие.

Миллерит, NiS , — минерал с наибольшим содержанием никеля; встречается в виде желтых тригональных кристаллов с плотностью 5,2—5,6 г/см³ и твердостью 3—4 по шкале Мооса.

Пентландит, $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, встречается в виде желтых кубических кристаллов с плотностью 4,5—5 г/см³ и твердостью 3—4 по шкале Мооса.

Никколит, NiAs , сопутствует сульфидам или арсенидам никеля и самородному серебру; этот арсенид образует медно-красные гексагональные кристаллы с плотностью 7,6—7,8 г/см³ и твердостью 5 по шкале Мооса.

Хлоантит, NiAs_{3-2} , имеет вид белых кубических кристаллов с металлическим блеском, плотностью 6,4—6,8 г/см³ и твердостью 3,5—6 по шкале Мооса.

Герсдорфит, NiAsS , находится в виде серебристо-белых, почти серых кубических кристаллов с плотностью 5,6—6,2 г/см³ и твердостью 5,5 по шкале Мооса.

Аннабергит, $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, встречается в окисленных зонах природных арсенидов никеля и представляет собой зеленые моноклинные кристаллы, обладающие стекляннм блеском, с плотностью 3 г/см³ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса.

Гарниерит, $\text{Ni}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде сине-зеленых гелей.

Ревдинскит, $(\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, образуется в зонах выветривания силикатов магния с низким содержанием никеля и представляет собой сине-зеленые моноклинные кристаллы с плотностью 2,5—3,2 г/см³ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса.

К другим минералам никеля относятся: полидимит Ni_3S_4 , бравойт $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$, виоларит Ni_2FeS_4 , моренозит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ретгерсит $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, динерит Ni_3As , маухерит Ni_3As_2 , раммельсбергит NiAs_2 , брейтгаунтит NiSb , ульманит NiSbS , форбезит $(\text{Ni}, \text{Co})\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, меланит NiTe_2 , бунзенит NiO , треворит NiFe_2O_4 , заратит $\text{Ni}_3(\text{OH})_4\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, пимелит $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

Залежи минералов никеля находятся в Финляндии, Норвегии, Великобритании, СССР, ФРГ, Франции, Испании, Италии, Чехословакии, Румынии, Греции, Южно-Африканской Республике, США, Канаде, на Кубе, в Бразилии, Индонезии.

В малых количествах никель был обнаружен в спектре Солнца, нефтях, морской воде, в организмах животных, многочисленных земных и морских растениях и в некоторых насекомых.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РУД

Никель извлекают из сернистых, мышьяковистых или гидросиликатных руд с помощью различных пиро- и гидрометаллургических процессов.

Во многих случаях в процессе пирометаллургической переработки никелевых руд (или рудных концентратов) преследуют цель получить сырой пек (состоящий из сульфидов никеля, меди и железа), затем конверторный (бессемеровский) пек и, наконец, сырой никель, содержащий 95—98% металла. Гидрометаллургическим методом перерабатываются концентраты сульфидов никеля, гидросиликатные никелевые руды, сульфидные или арсенидные пеки никеля, меди и железа. Для отделения никеля от меди, кобальта и железа из растворов их солей применяют электролитический метод или используют ионообменные смолы.

Извлечение никеля из сернистых медных и никелевых руд

В случае сернистых руд с низким (менее 1,5% Ni) содержанием никеля используют концентраты этих руд, получаемые маг-

нитным обогащением с последующей селективной флотацией.

При неполном прокаливании концентратов сульфидных минералов никеля и меди (особенно пирротина) в механических печах осуществляется удаление примерно $1/8$ — $1/5$ части общего количества серы. В прокаленном продукте необходимо оставить достаточно серы, чтобы на следующем этапе можно было получить массу, которая содержала бы весь никель и всю медь (соответственно и часть железа) в виде сульфидов Ni_3S_2 — Cu_2S — FeS .

За прокаливанием следует плавление пека с добавкой SiO_2 (в качестве флюса и шлакообразователя) в шахтных (типа ватержакетных) или отражательных печах. Из концентратов прокаленных никелевых и медных руд железо переходит (хотя и не полностью) в шлак, который содержит очень незначительные количества никеля и меди.

После удаления части серы из концентратов (содержащих 7—10% Ni, 4—5% Cu и 25% S) образуется сырой пек с 10—30% Ni, 45—65% Cu, 25—28% S и шлак с 0,3—0,4% Ni + Cu, 35% SiO_2 , 35% FeO, ~10% Al_2O_3 , $\leq 10\%$ CaO + MgO и 1,5% Si. Сырой никелево-медный пек (Ni_3S_2 — Cu_2S — FeS) перерабатывается в конверторах для увеличения содержания никеля-меди (40—58% Ni, 24—41% Cu, 16—22% S и не более 0,1—0,5% Fe). Конвертор имеет форму горизонтального цилиндрического барабана, футерованного материалом основного характера. При бессемеровании сырого пека сульфид железа FeS превращается в FeO, а сульфиды никеля — меди не изменяются. Для перевода окиси железа(II) в шлак в конвертор загружают SiO_2 . Образующийся шлак содержит 3% Ni и 1—1,5% Cu.

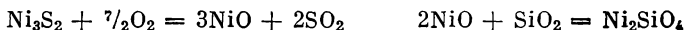
Пек с большим содержанием никеля и меди выливают в чугунные формы и после охлаждения перерабатывают различными способами для отделения никеля от меди.

Разделение сульфидов никеля и меди с помощью сульфида натрия по процессу Орфорда

Конверторный никелево-медный пек после охлаждения, измельчения (в шаровых мельницах) и смешения с сульфидом натрия (или с Na_2SO_4 , NaHSO_4 и коксом) плавится в шахтной (типа ватержакетной) печи. При охлаждении расплава после перенесения в чугунные отстойники образуются два легко разделяющихся слоя. В верхнем слое находится двойной сульфид меди — натрия $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S}$ (с небольшим количеством Ni_3S_2), в нижнем — двойной сульфид никеля — натрия $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}$ (с небольшим количеством Cu_2S и FeS).

Перерабатывая верхний слой в конверторах, получают сырую медь, а сульфид никеля Ni_3S_2 окисляется до NiO, который с SiO_2

превращается в шлак:



Из сырой меди электролитическим рафинированием получают чистую медь, а в анодном шламе остаются золото и серебро.

Нижний слой, измельченный и промытый горячей водой (для отделения солей натрия), прокаливают в печах при 1200° с целью превращения в NiO (загрязненный 0,1% Cu, 0,2% Fe, 0,1% Si, 0,015% S и следами драгоценных металлов). При восстановлении окиси никеля(II) углем в электрических печах образуется сырой металлический никель, который так же, как и медь, подвергают рафинированию. В анодном шламе остаются платина и платиновые металлы.

Отделение никеля от меди из конверторного пека по процессу Монда

Конверторный никелевомедный пек, измельченный и промытый горячей водой (с целью удаления солей натрия), превращается в окислы прокаливанием при 800° . Если над сплавом, полученным восстановлением окислов никеля и меди водяным газом (56% H_2 и 25% CO) при $350\text{--}400^\circ$, пропускать окись углерода, нагретую до $50\text{--}60^\circ$, при атмосферном давлении, образуется летучий тетракарбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$. При $180\text{--}200^\circ$ происходит термическая диссоциация $\text{Ni}(\text{CO})_4$ на металлический никель и окись углерода. Последняя снова вводится в процесс. Металлический никель, полученный по процессу Монда, содержит 99,8% Ni, очень небольшие количества железа и углерода, следы серы и кремния; медь и кобальт отсутствуют. Процесс Монда применим при давлении 200 ат, когда образующийся в жидком состоянии $\text{Ni}(\text{CO})_4$ отделяется от $\text{Fe}(\text{CO})_5$ дробной перегонкой.

Отделение никеля от меди из конверторного пека электролитическим путем

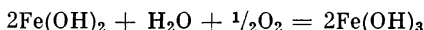
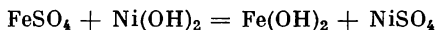
Прокаливанием при 800° никелево-медного конверторного пека получают окислы никеля и меди. При обработке серной кислотой (60 г/л) окислов никеля и меди (75°) образуется раствор сульфата меди, а окислы никеля и других металлов остаются в осадке. Раствор сульфата меди служит для электролитического получения металлической меди.

Сплавлением NiO с углем (коксом) и известью в электрических печах получают сырой никель (содержащий ~65% металла), который после отливки в виде стержней используется в качестве анодов. При электролизе разб. H_2SO_4 с использованием анодов из

сырого никеля в раствор переходят никель, медь, железо, а в анодном шламе остаются серебро, золото и платина.

Для осаждения на катоде металлического никеля электролит не должен содержать ионов меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, поэтому медь осаждают из раствора порошкообразным металлическим никелем.

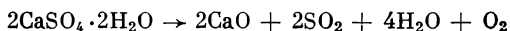
Для удаления железа из раствора к нему добавляют гидроксид никеля и образующийся в присутствии воздуха $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отделяют фильтрованием:



Извлечение никеля из природных силикатов (из гарниерита и ревинскита)

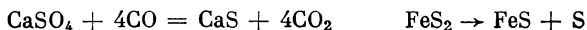
Измельченную руду смешивают с избытком гипса (или с пиритом FeS_2 в отсутствие сульфида меди), затем высушивают и гранулируют или брикетируют. Размол осуществляется в молотковых мельницах, гранулирование — в обычных аппаратах, а брикетирование — на цилиндрических прессах.

При плавлении брикетов (агломерата) в смеси с коксом и флюсами (известь, магнезит, флюорит) в шахтных печах образуется никелевый пек $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{FeS}$ (с небольшим количеством растворенного ферроникеля) и шлак, состоящий из силиката кальция и железа. При $1100\text{--}1200^\circ$ часть гипса разлагается:



Смесь сульфата кальция и кокса превращает силикаты тяжелых металлов в сульфиды, а известь и магнезит образуют шлаки из окислов SiO_2 и Al_2O_3 .

Сульфид кальция и моносulfид железа образуются при нагревании по уравнениям



Действием CaS и FeS на гидросиликаты никеля получают никелевый пек $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot \text{FeS}$. Промышленные пеки (плавящиеся при $\sim 900^\circ$) содержат 25—40% Ni, 40—50% Fe, 15—25% S, а шлаки состоят из 38—44% SiO_2 , 20—25% CaO , 15—20% FeO , 7% MgO и $\sim 0,2\text{--}0,3\%$ Ni. Расплавленный никелевый пек периодически удаляют и загружают в конверторы, где он перерабатывается в присутствии кварца до получения чистого сульфида никеля Ni_3S_2 (с небольшим количеством металлического никеля), а железо переходит полностью в шлак, который содержит до 2% Ni.

В конверторах не получают металлический никель, поскольку реакция образования металлического никеля из NiO и Ni_3S_2 осуществляется при температуре выше 1500° . Конверторный пек

выливают в виде слитков и после охлаждения и измельчения прокаливают при 1200° (во вращающихся печах) для превращения в окись никеля(II) (получается загрязненной).

Нагреванием (1200°) окиси никеля(II), смешанной с древесным углем, в электрических печах получают сырой расплавленный никель, который отливают в виде слитков или гранулируют.

Восстановлением окиси никеля(II) в специальных печах получают никелевый порошок, а в ретортах — круги металлического никеля.

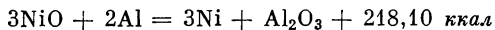
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ

Металлический никель можно получить восстановлением при нагревании окислов никеля NiO , Ni_2O_3 , Ni_3O_4 (Ni_2O , Ni_4O) водородом, окисью углерода, углеродом, алюминием, кремнием, бором или другими восстановителями. В результате восстановления окиси никеля водородом при 270 — 280° образуется порошкообразный пиррофорный никель, а при 350 — 400° — порошкообразный, но довольно устойчивый металлический никель. Для ускорения восстановления окиси никеля(II) водородом процесс ведут при 600 — 700° .

Окись углерода восстанавливает NiO , начиная от температуры 250 — 300° . Процесс протекает быстро и полностью заканчивается к 700 — 900° .

При прокаливании (1250°) брикетов, образованных из NiO и пасты, состоящей из пшеничной муки и древесного угля, образуется порошок металлического никеля, а при сильном прокаливании в электрических печах смеси NiO с древесным углем и известью образуется расплавленный металлический никель. Восстановление окиси никеля(II) твердым углем начинается примерно при 600° и полностью завершается при 1000° .

Алюмо- и кремнетермическое восстановление окиси никеля(II) описывается уравнениями



Алюмо- или кремнетермическим восстановлением, а также восстановлением углем (при нагревании) смеси окиси никеля с окислами железа получают сплавы железо — никель (ферро-никель), которые обычно содержат и элемент-восстановитель. Сильно карбидизированные сплавы железо-никель используют непосредственно для получения сталей.

Металлический никель можно получить восстановлением безводного хлорида никеля NiCl_2 водородом при $\sim 600^{\circ}$.

Металлический никель получают также электролитическим путем. Осадки электролитического никеля содержат значительное

количество водорода (поскольку никель осаждается в условиях высокой катодной поляризации) и образованы из мелких кристаллов, твердость которых превосходит твердость плавленного или отпущенного металла. Электролитическим методом можно получить порошок, чешуйки или хрупкую массу никеля. Для получения порошка электролитического никеля используют электролиты, содержащие простые или двойные соли ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), и аммиачные электролиты, содержащие соединения никеля.

Порошкообразный металлический никель получается легче, чем порошкообразное железо, поскольку электролит более устойчив, а порошок никеля обладает меньшей склонностью к окислению. Для электролитического получения металлического никеля можно использовать различные растворы, содержащие соли никеля. Электролиз осуществляется в условиях определенных pH, температуры и катодной плотности тока, как это видно из следующих четырех примеров:

- а) 70—95 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40 г/л NH_4Cl , 8—50 г/л NaCl , pH = 6,5 — 7,2, температура 20—30°, плотность тока 10—50 а/дм²;
- б) 50—95 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 20—80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pH = 4,5, температура 30—40°, плотность тока 10—30 а/дм²;
- в) 40 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 150—300 мл/л 25%-ного раствора NH_4OH , температура 25—60°, плотность тока 10—15 а/дм²;
- г) 180 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 25 г/л NH_4Cl , 30 г/л H_3BO_3 , pH = 5,6 — 5,9, температура 45—60°, плотность тока 2,5—5 а/дм².

Анодный шлам, образующийся при электролитическом получении или рафинировании никеля, служит, как уже отмечалось, для извлечения химически неактивных металлов, например платины или платиновых металлов.

ОЧИСТКА

Примесями в металлическом никеле являются кобальт, медь, железо, цинк, углерод, кремний, мышьяк, сера, кислород и водород. К вредным примесям относятся сера (вызывает хрупкость при нагревании), углерод (понижает тягучесть) и кислород (ухудшает механические свойства).

Сырой металлический никель очищают электролитическим путем, переплавкой или по процессу Монда путем превращения в $\text{Ni}(\text{CO})_4$, который термически разлагается при 200°. Электролитическое рафинирование сырого никеля осуществляется в электролизерах с диафрагмой в очень слабо кислых растворах (pH ~ 5) сульфата или хлорида никеля при ~90° с анодами из сырого никеля при плотности тока 20—40 а/дм².

С целью частичного окисления серы, углерода, кремния, цинка, железа и др. сырой никель переплавляют в электрической печи с футеровкой основного характера в присутствии воздуха.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии никель — металл блестящего серебристо-серого цвета (после полировки появляется красивый металлический блеск); может существовать в двух кристаллических модификациях: β -Ni — структура с плотной гексагональной упаковкой и α -Ni — с кубической гранецентрированной решеткой.

Никель в коллоидном состоянии получают восстановлением водородом коллоидного раствора $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при каталитическом действии коллоидного палладия, восстановлением различных соединений никеля водородом, гидразином, фенилгидразином, дихлоридом олова и др. в присутствии спирта, бензола, диоксана, эфира или ацетона, а также при образовании электрической дуги между двумя никелевыми электродами в воде в присутствии восстановителя или защитного коллоида, обладающего восстановительными свойствами.

Никель — тяжелый металл, его плотность $8,907 \text{ г/см}^3$ при 20° , твердость 5 по шкале Мооса, он ковкий, тягуч и может перерабатываться при нагревании под давлением, тугоплавкий (т. пл. 1455° , т. кип. 3075°), имеет относительно низкую тепло- и электропроводность.

Плавление металлического никеля осуществляется под защитным слоем флюса (битое стекло с добавкой извести или флюорита), поскольку многие газы (пары воды, двуокись и окись углерода, водород, углеводороды, двуокись серы) оказывают вредное действие на расплавленный металл.

Пирофорный порошок металлического никеля может быть получен одним из приведенных ниже способов: электролитическим путем, нагреванием амальгамы никеля, восстановлением растворенных в жидком аммиаке дихлорида, дибромиды или диiodида никеля металлическим натрием, калием или кальцием, а также восстановлением окислов никеля водородом при $270\text{—}280^\circ$.

Кристаллическая модификация α -Ni, в отличие от модификации β -Ni, ферромагнитна, для нее точка Кюри близка к 350° .

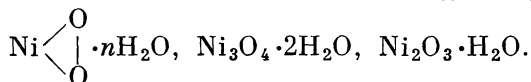
Известно множество сплавов, которые никель образует с железом, кобальтом, медью, марганцем, цинком, хромом, молибденом, вольфрамом, бериллием, углеродом, кремнием, фосфором, серой и др.

С химической точки зрения металлический никель не активен, он не корродирует в воде, на воздухе и в различных растворах.

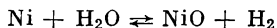
При обычной температуре воздух и вода не действуют на металлический никель в компактном состоянии. На воздухе (в кисло-

роде) металлический никель легко превращается в NiO (зеленого цвета) при $\sim 500^\circ$, если он находится в компактном состоянии, или при $150\text{--}200^\circ$ — в виде порошка.

Помимо окиси NiO известны также окислы Ni_2O , Ni_3O , Ni_4O ,



При $600\text{--}1000^\circ$ никель реагирует с водяным паром:



Металлический никель в твердом состоянии (компактном, губчатом или порошкообразном) или в расплаве поглощает водород лучше, чем железо, кобальт или медь.

При нагревании металлический никель взаимодействует с галогенами, серой, селеном, теллуром, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом, кремнием и бором, образуя различные соединения: NiF_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , NiS , Ni_3S_2 , Ni_6S_5 , Ni_7S_6 , NiS_2 , Ni_2S , Ni_3Se_4 , Ni_2Se_3 , NiSe_2 , Ni_2Te_3 , NiTe_2 , NiP_2 , NiP_3 , Ni_5As_2 , NiSb , Ni_3C , Ni_2Si , NiB и др.

В условиях обычной температуры и влажного воздуха хлор или бром с металлическим никелем дают соответствующие дигалогениды.

При нагревании в атмосфере сероводорода поверхность металлического никеля покрывается пористой пленкой NiS, которая не прилегает плотно к металлу и не оказывает защитного действия.

В результате взаимодействия двуокиси серы с никелем образуются NiO и сульфид никеля, который растворяется в расплавленном металле, образуя сплавы, хрупкие при нагревании. Для удаления серы в сплавы никеля добавляют металлические марганец, магний или литий. Сульфид никеля NiS образует с металлическим никелем легкоплавкую при 645° эвтектику, в то время как сульфиды марганца, магния или лития плавятся при высокой температуре и кристаллизуются в виде изолированных включений.

Двуокись азота при 200° окисляет металлический никель до NiO, сама восстанавливаясь до NO.

При пропускании газообразного аммиака над тонкодисперсным порошком металлического никеля, нагретого до 500° , образуется черный кристаллический порошок Ni_3N .

При 900° никель взаимодействует с CO_2 :



Пропусканием окиси углерода над нагретым до $50\text{--}60^\circ$ металлическим никелем получают летучее соединение Ni(CO)_4 .

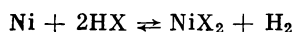
В результате действия окиси углерода, метана, ацетилена, бензола, гексана и др. на никель при высокой температуре обра-

зуется карбид никеля Ni_3C и выделяется водород (в случае применения углеводородов), который растворяется в расплавленном металле, образуя сплавы.

При нагревании металлический никель восстанавливает многочисленные окислы или гидроокиси металлов, сульфиды, тиоцианаты и нитраты щелочных металлов.

Никель взаимодействует с расплавленными щелочами (температура выше 600°). При нагревании ($550\text{—}600^\circ$) металлического никеля с NaOH в вакууме образуются NiO , металлический натрий и выделяется водород.

Галогеноводороды в газообразном состоянии взаимодействуют при нагревании с никелем по общему уравнению



Разбавленные кислоты HCl , H_2SO_4 , HNO_3 медленно растворяют металлический никель. Чем более разбавлен раствор кислоты, тем более высокая температура требуется для растворения никеля.

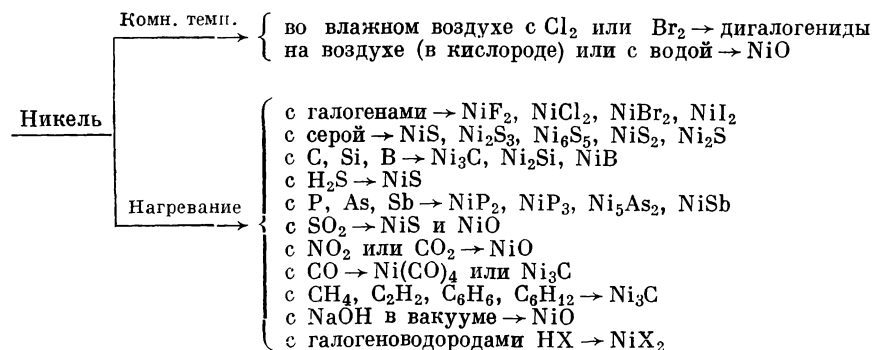
В конц. HNO_3 ($d = 1,42$) металлический никель при 15° пассивируется, а при 72° — энергично растворяется. В царской водке никель растворяется, образуя хлорид никеля(II).

Никель медленно растворяется в кислотах H_2CO_3 и H_3PO_4 , а с уксусной, щавелевой, винной и лимонной кислотами взаимодействует только после длительного контакта.

Растворы NaCl , CaOCl_2 , $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ вызывают коррозию (растворяют) металлического никеля при комнатной температуре.

При действии растворов персульфатов щелочных металлов на порошок металлического никеля образуются двойные сульфаты никеля и щелочных металлов.

Химические свойства никеля наглядно иллюстрируются следующей схемой:



С физиологической точки зрения металлический никель не токсичен для человека, животных и растений.

ПРИМЕНЕНИЕ

Никель относится к самым широко используемым металлам, но его применение ограничено, поскольку это один из наиболее дорогих технических металлов.

Из никеля изготавливают коррозионноустойчивые изделия, аппараты для физико-химических измерений, детали машин и др.

Примерно 10% общего количества никеля используется для никелирования, т. е. для покрытия никелем железа, стали, меди, латуни и других металлов или сплавов. Никелирование осуществляется как гальваническим способом, так и плакированием.

Наибольшее количество никеля идет на получение сплавов, имеющих исключительно важное значение в технике.

В качестве примеров сплавов никеля можно назвать никель-содержащие стали, бронзы, латуни, монетные сплавы, сплавы для электрических сопротивлений (константан — 40% Ni, 60% Cu; никелин — 31% Ni, 56% Cu, 13% Zn, манганин — 4% Ni, 12% Mn, 84% Cu), сплавы, используемые для изготовления деталей, устойчивых к коррозии и высоким температурам, сплавы для зубных протезов (тиконит — 68,2% Co + Ni, 30% Cr и 1,8% Be), специальные сплавы, такие, как монель-металл (65—70% Ni, 25—30% Cu, остальное Fe + Mn + Si + C + S + P), аргентан или алпака (13—36% Ni, 46—66% Cu, 19—31% Zn), платинит (40—46% Ni, остальное железо), инвар (35—37% Ni, остальное железо), кислотоупорный сплав (58—61% Ni, 12—19,5% Fe, 15% Cr, 2% Mn, Mo, W, Co, Be).

В технике особое значение имеют сплавы Ni — Cu, Ni — Fe, Ni — Cr (нихром) и Fe — Ni — Cr (ферронихром). Сплавы никеля с хромом, медью и железом не окисляются и проявляют высокую стойкость к коррозионному действию многочисленных химических веществ.

Еще в древности были известны и применялись для изготовления монет сплавы никель — медь.

Тонкодисперсный порошок металлического никеля применяется для щелочных аккумуляторов, в химической промышленности в качестве катализатора, как пигмент в антикоррозионных красках, при изготовлении постоянных магнитов и получении инвара. Тонкодисперсный никель, многочисленные сплавы никеля и некоторые соединения никеля служат катализаторами в реакциях гидрогенизации, полимеризации, циклизации, изомеризации и в различных реакциях обмена.

Некоторые соли никеля применяются в керамической промышленности в качестве пигментов.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно ограниченное число соединений одно-, трех- и четырехвалентного никеля и очень много соединений двухвалентного никеля.

В табл. 59 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений никеля, сгруппированных по валентности. Наиболее устойчивы соединения двухвалентного никеля.

Большинство соединений одно-, трех- и четырехвалентного никеля являются координационными, за исключением окислов, никелатов и сульфидов. Соединения никеля(I) неустойчивы и обладают восстановительными свойствами, в то время как соединения никеля(III) и (IV) проявляют окислительный характер.

Помимо соединений, соответствующих указанному четырем состояниям валентности, известны металлоорганические соединения и соединения включения.

Соединения одновалентного никеля

Известно ограниченное число соединений одновалентного никеля, при этом большинство из них неустойчивы, легко выветриваются на воздухе; соединения окрашены в желтый, красный, зеленый и синий цвета, получают восстановлением соединений никеля(II). Примеры соединений никеля(I): окись Ni_2O — оранжево-желтая, гидроокись NiOH — синяя, цианид NiCN — оранжевый, сульфид Ni_2S — желтый, селенид Ni_2Se — желтый, комплексы $\text{K}_2[\text{NiCl}_3]$ — красный, $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ — красный, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ — красный, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO})(\text{CN})_3]$ — красный, $[\text{Ni}(\text{NO}) \cdot \text{SC}_2\text{H}_5]$ — красный, $[\text{Ni}(\text{NO})\text{SC}_6\text{H}_5]$ — красный, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO}) \cdot (\text{CN})_3]$ — желтый, $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{NO})(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — сине-зеленый.

Гидроокись никеля, NiOH , получают обработкой кристаллического фиолетового соединения $\text{H} - \text{N} \begin{matrix} \swarrow \text{SO}_3\text{Ni} \\ \searrow \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ водными растворами щелочей.

Гидроокись никеля образуется в виде темно-синего осадка, который легко выветривается на воздухе, растворяется в растворе KCN с образованием $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ и превращается в Ni_2S под действием Na_2S .

Соединения $\text{H} - \text{N} \begin{matrix} \swarrow \text{SO}_3\text{Ni} \\ \searrow \text{SO}_3\text{H} \end{matrix} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают путем обработки

дигалогенидов никеля эквимольной смесью дитионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с нитритом натрия NaNO_2 .

Трицианоникелат(I) калия, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$, получают восстановлением $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ дихлоридом олова, гипофосфитом натрия

NaH_2PO_2 , амальгамой калия или металлическим цинком на холоду без доступа воздуха в кислой или щелочной среде.

Соединение $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ представляет собой диамагнитную жидкость красного цвета; оно плохо растворимо в спирте, легко окисляется кислородом воздуха и даже водой, не содержащей растворенного воздуха:



В водном растворе $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ поглощает окись углерода и превращается в комплекс $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})(\text{CN})_3]$ желтого цвета. При подкислении красного раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ выпадает оранжевый осадок NiCN . При восстановлении $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ водородом в сильно щелочной среде образуется комплекс $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.

Соединения двухвалентного никеля

Известно очень много соединений, в которых электроположительный двухвалентный никель находится в виде катиона Ni^{2+} , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{NiEn}]^{2+}$, $[\text{NiEn}_2]^{2+}$, $[\text{NiEn}_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{En}_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{En}]^{2+}$, $[\text{NiPy}_2]^{2+}$, $[\text{NiPy}_3]^{2+}$, $[\text{NiPy}_4]^{2+}$, $[\text{NiPy}_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ или в виде аниона $[\text{NiX}_3]^-$, $[\text{NiX}_4]^{2-}$ (где $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

Катионы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ зеленого цвета входят в кристаллические решетки различных кристаллогидратов солей никеля. В водных растворах солей никеля встречается катион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

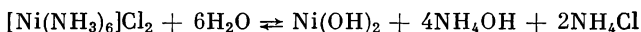
Безводные соли никеля окрашены в желтый $[\text{NiCl}_2]$, NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, коричневый (NiBr_2) , серый (NiI_2) или зеленый (NiF_2) цвет.

Соли двухвалентного никеля могут быть получены растворением металлического никеля в разбавленных минеральных кислотах при нагревании или в царской водке при обычной температуре, действием галогенов, серы, селена, теллура на металлический никель, растворением окиси, или карбоната никеля(II) в различных кислотах.

Большинство солей никеля(II) с сильными кислотами растворимы в воде, и их водные растворы имеют кислую реакцию. В качестве примеров солей никеля(II), ограниченно растворимых в воде, можно назвать сульфид, карбонат, фосфат, основные соли.

Последние образуются при добавлении небольшого количества щелочи к растворам солей никеля; окрашены в зеленый цвет.

Большинство безводных солей никеля(II) присоединяют воду, образуя аквосоли, или аммиак, образуя комплексные аммиакаты, которые разлагаются водой по уравнению



Большинство комплексных соединений никеля(II) имеют координационные числа шесть или четыре.

Известны координационные соединения никеля типа аквосолей, амминосоелей, акваамминосоелей, ацидосоелей, амминоацидосоелей, а также хелатных соединений.

Соли никеля не токсичны для человека и животных, являются антисептиками.

Оксид никеля, NiO, встречается в природе в виде минерала бунзенита; это непрозрачные темно-зеленые октаэдрические кристаллы с плотностью 6,7 г/см³. Они устойчивы к действию кислот и расплавленных щелочей.

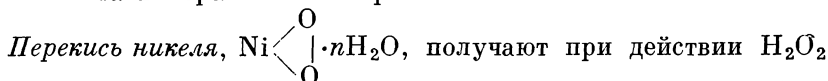
Соединение NiO можно получить, прокаливая при 1000—1100° (в токе азота или в вакууме) нитрат Ni(NO₃)₂, карбонат NiCO₃, сульфаты NiSO₄, [Ni(NH₃)₆]SO₄ или окислы Ni₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂, восстанавливая при нагревании окислы Ni₂O₃, Ni₃O₄, NiO₂ водородом, аммиаком или окисью углерода, дегидратируя Ni(OH)₂ при 230—240° или окисляя порошкообразный металлический никель кислородом при 500° или двуокисью азота при 200°.

Оксид никеля представляет собой парамагнитные серо-зеленые кубические кристаллы с решеткой типа NaCl, плотностью 6,827 г/см³ и т. пл. 1957°; она плохо растворима в воде, обладает основными свойствами, растворяется в кислотах с образованием солей никеля(II).

Соединение NiO вытесняет аммиак из солей аммония при нагревании, взаимодействует при нагревании с кислотными оксидами, такими, как MoO₃, WO₃, оказывает каталитическое действие, способствуя разложению KMnO₄ при 100—105°, окислению NH₃ при 300—360° и др.

При нагревании оксид никеля может быть восстановлен до металлического никеля водородом, окисью углерода, неметаллами C, Si, B, метаном CH₄, металлами Al, Mg, Zn, Be, Cu, Pb, Fe, Co, как было описано в разд. «Получение металлического никеля».

Оксид никеля применяется в качестве катализатора и зеленого пигмента в керамической промышленности.



на спиртовой раствор NiCl₂ в присутствии спиртового раствора КОН.

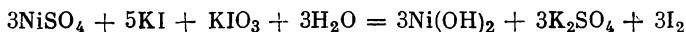
Соединение NiO₂·nH₂O представляет собой серовато-зеленый аморфный порошок, плохо растворимый в воде; проявляет окис-

лительные свойства, неустойчиво под действием разб. H_2SO_4 ; выделяет H_2O_2 .

Водная окись, $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$, образуется при промывании водой холодного продукта, полученного нагреванием до красного каления порошкообразного металлического никеля с перекисью щелочного металла, при термическом разложении $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при анодном окислении металлического никеля ($40-60^\circ$).

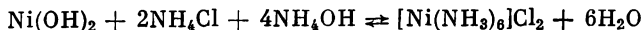
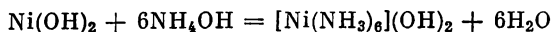
Соединение $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ представляет собой черные гексагональные кристаллы с плотностью $3,33 \text{ г/см}^3$; проявляет окислительные свойства, при температуре выше 40° превращается в $\text{NiO}_{1,16}$.

Гидроокись никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$, получается в виде объемистого зеленого осадка при обработке растворов солей никеля(II) щелочью (или небольшим количеством NH_4OH в отсутствие солей аммония), начиная от $\text{pH} = 6,8$ в $0,01 \text{ M}$ растворе, а также при кипячении раствора сульфата никеля со смесью иодида и иодата калия:



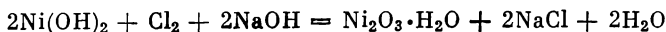
При легком нагревании или при хранении осадка в контакте с раствором выпадают зеленые кристаллы $\text{Ni}(\text{OH})_2$, имеющие плотность $4,1 \text{ г/см}^3$.

Соединение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в виде зеленых ромбоэдрических кристаллов (а также в коллоидном состоянии) плохо растворимо в воде и концентрированных растворах NaOH , KOH , при нагревании до $230-240^\circ$ превращается в NiO , обладает основными свойствами, растворяется в кислотах с образованием солей никеля(II) или в NH_4OH (как в присутствии солей аммония, так и без них) с образованием синих растворов, содержащих катион $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$:



Аммиак в присутствии солей аммония не осаждает $\text{Ni}(\text{OH})_2$, поскольку равновесие приведенной реакции смещается в сторону образования комплексных аммиакатов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ гидроокись никеля устойчива на воздухе и окисляется только энергичными окислителями (например, хлорной или бромной водой в щелочной среде) с образованием $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

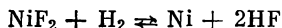


Дифторид никеля, NiF_2 , получают термическим разложением соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{NiF}_4]$, дегидратацией кристаллогидратов $\text{NiF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 3, 2$) в токе фтористого водорода в медной трубке при $700-800^\circ$ действием HF или фтора на NiCl_2 при 150° , нагреванием ClF_3 с NiO , обработкой фтором при нагревании металли-

ческого никеля, окиси NiO или сульфида NiS:



Соединение NiF₂ представляет собой зеленые тетраэдрические призмы с кристаллической решеткой типа рутила, т. пл. 1027° и т. кип. 1627°; дифторид никеля очищают сублимацией в атмосфере HF, он плохо растворим в воде, спирте, эфире, превращается в NiO при нагревании на воздухе или в NiS при нагревании с серой, образует фторосоли с KF или NH₄F, восстанавливается водородом при нагревании по уравнению



Известны кристаллогидраты NiF₂·nH₂O (где n = 4, 3, 2) зеленого цвета, фтороникелаты(II) K[NiF₃], K₂[NiF₄], K[Ni(H₂O)F₃], (NH₄)₂[NiF₄], комплексные фториды [Ni(NH₃)₅·(H₂O)]F₂, [Ni(H₂O)₂Py₄]F₂, кислые фториды NiF₂·5HF·6H₂O и различные фторосоли, в которых никель является катионом, например Ni[BeF₄]·6H₂O, Me₂Ni[BeF₄]·6H₂O, Ni[BF₄]·6H₂O, Ni[SiF₆]·6H₂O, Ni[SnF₆]·6H₂O.

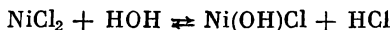
Дихлорид никеля, NiCl₂, получают действием сухого хлора на нагретый до 600—800° порошкообразный металлический никель, длительным действием хлора на металлический никель в атмосфере влажного воздуха при обычной температуре, нагреванием соединения [Ni(NH₃)₆]Cl₂ до 450°, нагреванием кристаллогидратов NiCl₂·nH₂O (где n = 7, 6, 4, 2, 1) при 500—600° в токе газообразного HCl:



Соединение NiCl₂ представляет собой блестящие золотисто-желтые ромбоэдрические кристаллы с плотностью 3,53 г/см³ и т. кип. 987°, очищается сублимацией в токе HCl, растворяется в воде, спирте, эфире, превращается в NiO при прокаливании на воздухе или в кислороде, восстанавливается водородом при нагревании:

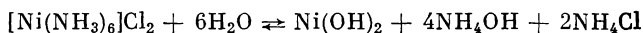


В водном растворе дихлорид никеля слабо гидролизуется:



Известны кристаллогидраты NiCl₂·nH₂O (n = 7, 6, 4, 2, 1) зеленого цвета, которые для координационных чисел 4 и 6 могут быть записаны в виде [Ni(H₂O)₄]Cl₂, [Ni(H₂O)₆]Cl₂, комплексные хлориды [Ni(NH₃)₂]Cl₂, [NiEn]Cl₂·nH₂O, [Ni{C₆H₄(NH₂)₂}₂]Cl₂·nH₂O, [Ni{C₁₀H₈(NH₂)₂}₂]Cl₂, [Ni(C₄H₈O₂)₂]Cl₂, [Ni(N₂H₄)₂]Cl₂, [Ni(NH₂CONHNH₂)₂]Cl₂, [Ni(C₆H₅CSNHNH₂)₂]Cl₂, [Ni(C₃H₅NH₂)₄]·Cl₂, [NiEn₂]Cl₂, [Ni(NH₃)₆]Cl₂, [Ni(α,α' — C₅H₄N — C₅H₄N)₃]Cl₂.

$\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiPy}_4]\text{Cl}_2$, хлоросоли $\text{Li}[\text{NiCl}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{NiCl}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2[\text{NiCl}_4]$, $\text{Cs}[\text{NiCl}_3]$, $\text{Cs}_2[\text{NiCl}_4]$, $\text{NH}_4[\text{NiCl}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ или 6), $\text{Ni}[\text{SnCl}_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiCl}_5]$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{SbCl}_6]_2$, основные соли $\text{NiCl}_2 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($m = 1, 2, 3$), NiCl_2 (3 или 4) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, NiCl_2 (6 или 7) $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Хлорид гексамминникеля(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ разлагается водой по уравнению



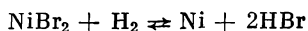
При концентрировании водного раствора дихлорида никеля ($28,8^\circ$) выпадают зеленые кристаллы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, а при 64° — зеленые кристаллы $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Водный раствор дихлорида никеля получают растворением металлического никеля в царской водке или окиси либо карбоната никеля(II) в соляной кислоте.

Дибромид никеля, NiBr_2 , получают нагреванием тонкодисперсного порошка металлического никеля в парах брома, нагреванием соединения $\text{NiBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, пропусканием бромистого водорода над нагретым докрасна NiO :



Соединение $\text{NiBr}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ желтого цвета получается действием сухого брома на измельченный металлический никель под слоем эфира.

Дибромид никеля представляет собой гигроскопичные блестящие коричневые ромбоэдрические кристаллы со структурой типа CdCl_2 , плотностью $4,6 \text{ г/см}^3$, т. пл. 963° ; растворим в воде и метаноле, очищается сублимацией в токе HBr , превращается в NiO при сильном нагревании на воздухе или в водяных парах, восстанавливается водородом при нагревании:



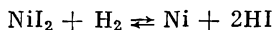
Растворенные в жидком аммиаке щелочные металлы быстро восстанавливают NiBr_2 до тонкодисперсного металлического никеля.

Известны кристаллогидраты $\text{NiBr}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 9, 6, 3, 2$), комплексные бромиды $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$, $[\text{NiEn}]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}_2]\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$, $[\text{NiEn}_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiPn}_3]\text{Br}_2$, $[\text{Ni}(\alpha, \alpha' - \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\text{Br}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, бромосоли $\text{Me}[\text{NiBr}_3]$, $\text{Me}_2[\text{NiBr}_4]$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{NiBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основные бромиды $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{NiBr}_2 \cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2, 5, 7$).

Диiodид никеля, NiI_2 , получают нагреванием тонкодисперсного порошкообразного металлического никеля в парах иода и дегидратацией кристаллогидрата $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в токе HI :



Соединение NiI_2 представляет собой серые ромбоэдрические кристаллы со структурой типа CdCl_2 , плотностью $5,8 \text{ г/см}^3$ и т. кип. 747° ; очищается сублимацией в токе HI , растворяется в воде и спиртах, восстанавливается водородом при нагревании:



Водные растворы иодида никеля при старении окрашиваются в коричнево-красный цвет вследствие образования полииодида никеля.

Известен гексагидрат $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{I}_2$ в виде зеленовато-синих призм, комплексные иодиды $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]\text{I}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$, $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{I}_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{NiEn}_3]\text{I}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiPn}_3]\text{I}_2$, комплексные полииодиды $[\text{NiEn}_3]\text{I}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_9$, аддукты $\text{NiI}_2 \cdot \text{HgI}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiI}_2 \cdot 2\text{HgI}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Цианид никеля, $\text{Ni}(\text{CN})_2$ или $\text{Ni}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, получают нагреванием гидратов $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 4, 3, 5/2, 2$) или аммиакатов $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot (2 \text{ или } 3) \text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ при $180\text{--}200^\circ$ в атмосфере азота.

Соединение $\text{Ni}(\text{CN})_2$ — коричнево-желтый порошок с диамагнитными свойствами, плохо растворимый в воде.

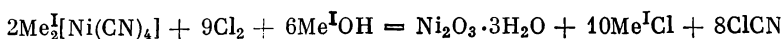
При обработке растворов солей никеля(II) стехиометрическими количествами растворов цианидов щелочных металлов образуется светло-зеленый осадок гидратированного цианида никеля $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, интересного тем, что он является парамагнитным веществом.

При растворении зеленого осадка $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в избытке KCN образуется золотисто-желтый раствор $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, из которого при упаривании в зависимости от температуры, могут быть выделены оранжевые орторомбические призмы $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ или оранжевые моноклинные кристаллы $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Путем упаривания раствора $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в NaCN получают желтые кристаллы $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Соединения $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворимы в воде, легко дегидратируются и превращаются под действием сильных кислот в $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

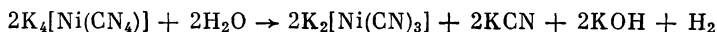
При обработке растворов тетрацианоникелатов(II) $\text{Me}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ хлорной или бромной водой в щелочной среде образуется гидратированная окись никеля(III) в виде черного осадка:



Следует отметить, что растворы гексацианокобальтатов(II) более устойчивы и не образуют гидратированной окиси кобальта(III).

При обработке раствора тетрацианоникелата(II) $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ большим избытком цианида KCN или NaCN образуются оранжево-красные растворы гексацианоникелатов(II) $\text{Me}_4^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При действии металлического калия на раствор $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ в жидком аммиаке образуется соединение $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ в виде оранжево-желтого аморфного порошка; это очень сильный восстановитель, легко окисляющийся на воздухе и выделяющий водород из воды:



Соединение $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ образуется и при действии цинка в кислой среде или амальгамы натрия (калия) в атмосфере водорода на раствор $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; выделяется из водного раствора при добавлении спирта. Обработка соединения $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ окисью азота или окисью углерода дает неустойчивые оранжево-красные соединения $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{NO})(\text{CN})_3]$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})(\text{CN})_3]$.

Известны тетрацианоникелаты(II) $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также соединение $\text{Cr}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]_3$.

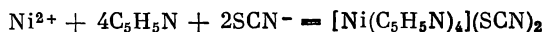
Тиоцианат никеля, $\text{Ni}(\text{SCN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3/2$ или $1/2$), выделяется в виде зеленых кристаллов из раствора, полученного обработкой раствора сульфата никеля(II) тиоцианатом бария или карбоната никеля роданистоводородной кислотой.

Безводная соль $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ окрашена в темно-коричневый цвет.

Тиоцианат никеля образует с тиоцианатами щелочных металлов координационные соединения типа $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_4^{\text{II}}[\text{Ni}(\text{SCN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), например $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — зеленое, $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — синее, $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — синее.

Известны также соединения $\text{Cs}_2\text{Ag}_2[\text{Ni}(\text{SCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_2[\text{Ni}(\text{SCN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В присутствии тиоцианата щелочного металла или аммония пиридин образует с ионом Ni^{2+} синий осадок $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{SCN})_2$, плохо растворимый в спирте.

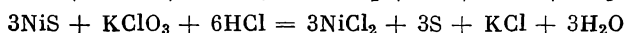
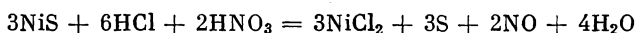


Сульфид никеля, $\gamma\text{-NiS}$, встречается в природе в виде минерала миллерита и представляет собой блестящие бронзово-желтые тригональные кристаллы с плотностью 5,2—5,6 г/см³, твердостью 3—4 по шкале Мооса и т. пл. 797°. В природе сульфиду никеля часто сопутствуют сульфиды других металлов в различных минералах, таких, как пирротин, пентландит и др.

Были получены три аллотропные формы моносulfида никеля, а именно α -, β - и $\gamma\text{-NiS}$.

Модификацию α -NiS (всегда сопровождающуюся модификациями β -NiS и γ -NiS) получают при $\text{pH} \geq 3,6$ добавлением Na_2S или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ к нейтральному раствору соли никеля(II); это черный аморфный порошок, растворимый в разбавленных (2 н.) кислотах (HCl , H_2SO_4).

Модификация β -NiS (всегда сопровождающаяся γ -NiS) получается прямым взаимодействием элементов при нагревании без доступа воздуха, нагреванием раствора хлорида никеля(II) с K_2S при $160\text{--}180^\circ$ в запаянной трубке, действием H_2S на нагретый докрасна никель, обработкой H_2S растворов солей никеля(II) (в уксуснокислой среде). Модификация β -NiS, полученная из водных растворов, представляет собой черные гексагональные кристаллы, которые растворяются в 2 н. HCl при нагревании и выветриваются на воздухе при обычной температуре. Модификация β -NiS, полученная по сухому способу, представляет собой бронзово-желтые гексагональные кристаллы с плотностью $4,60 \text{ г/см}^3$, они проявляют сходство с миллеритом γ -NiS, плохо растворимы в HCl или H_2SO_4 , растворяются в HNO_3 , царской водке, смеси KClO_3 с HCl :



Модификация γ -NiS — единственная, которая может быть выделена в чистом состоянии (идентична природному миллериту); имеет вид черных ромбоэдрических кристаллов. При обработке смеси α -, β - и γ -NiS 2 н. HCl на холоду растворяется α -NiS, при нагревании — β -NiS, остается нерастворимой модификация γ -NiS.

В аналитической практике (при получении из растворов) выпадает смесь трех модификаций: α -, β - и γ -NiS.

Среди таких модификаций сульфида никеля γ -NiS обладает самой низкой растворимостью в воде, она плохо растворяется в 2 н. HCl и растворяется только в присутствии окислителей.

Все модификации сульфида никеля растворяются в хлорной воде, в твердом виде взаимодействуют с фтором, плавятся при 797° в атмосфере азота, превращаются в NiO при прокаливании на воздухе (с промежуточным образованием NiSO_4), восстанавливаются при нагревании с водородом или углеродом до металла, превращаются при нагревании в Ni_3S_4 и NiS_2 , взаимодействуют в щелочной среде с окисью углерода:



Сульфид никеля имеет важное значение как катализатор.

Известны основной сульфид $2\text{NiS} \cdot \text{NiO}$, кислый сульфид Ni(HS)_2 и двойные сульфиды, например $3\text{NiS} \cdot \text{K}_2\text{S}$ — серые кристаллы, $4\text{NiS} \cdot \text{BaS}$ — красные кристаллы.

Дисульфид никеля, NiS_2 или $\text{Ni} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ | \\ \diagdown \text{S} \end{smallmatrix}$, в природе не встре-

чается; может быть получен сплавлением смеси карбоната никеля NiCO_3 , серы и карбоната калия K_2CO_3 или нагреванием смеси NiS с серой при 170° в течение 30—40 час.

Дисульфид никеля представляет собой серое вещество с кристаллической структурой, аналогичной пириту, с плотностью $4,31 \text{ г/см}^3$.

В природе встречается только двойной сульфид $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$, называемый бравоитом.

Сульфат никеля, NiSO_4 , получают прокаливанием кристаллогидратов $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$) при 280° , упариванием раствора сульфата никеля(II) в конц. H_2SO_4 , действием метилсульфата при $160\text{—}190^\circ$ на NiO или на какую-либо неорганическую (или органическую) соль никеля(II).

Сульфат никеля представляет собой лимонно-желтые орторомбические кристаллы с плотностью $3,64 \text{ г/см}^3$; он растворим в воде, разлагается при высокой температуре, восстанавливается при нагревании водородом, алюминием, магнием.

Известны кристаллогидраты $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$). Кристаллогидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ встречается в природе в виде минерала моренозита. Может быть получен упариванием при обычной температуре (до 31°) нейтрального раствора окиси, гидроокиси или карбоната никеля(II) в разб. H_2SO_4 . Кристаллогидрат $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленые орторомбические кристаллы с плотностью $1,931 \text{ г/см}^3$.

Модификация $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\alpha\text{-}[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ встречается в природе в виде минерала ретгерсита. Упариванием нейтрального водного раствора сульфата никеля(II) при $31,5\text{—}53,5^\circ$ получают синие тетрагональные кристаллы с плотностью $2,036 \text{ г/см}^3$. Упариванием водного раствора сульфата никеля(II) при $53,3\text{—}70^\circ$ получают зеленые моноклинные кристаллы (изоморфные $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Известны двойные сульфаты $\text{Me}_2^I\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$), которые изоморфны соответствующим соединениям железа, кобальта, магния, цинка, $\text{NiSO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, основные сульфаты $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{NiSO}_4 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2$, аддукты $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{NiSO}_4 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, комплексные сульфаты $[\text{NiEn}]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{SO}_4\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CONHNH}_2)_2]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNH}_2)_2]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{SO}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, $[\text{NiEn}_3]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат никеля, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, получают нагреванием до плавления кристаллогидрата $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или обработкой дымящей HNO_3

водного раствора нитрата никеля(II), сконцентрированного до сиропообразной консистенции. Нитрат никеля представляет собой желто-зеленый порошок, растворимый в жидком аммиаке с образованием фиолетово-розового раствора и превращающийся при прокаливании до 550° в кислороде в остаток, состав которого варьирует между NiO и NiO_2 .

Известны *кристаллогидраты* $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 4$ и 2), которые выделяются при упаривании (между -30 и 120°) раствора, полученного действием на металлический никель, окись, гидрокись или карбонат никеля(II) разбавленной азотной кислоты.

Соединение $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ осаждается при упаривании водного раствора нитрата никеля(II) при комнатной температуре; это расплывающиеся на воздухе зеленые кристаллы с плотностью $2,02 \text{ г/см}^3$, т. пл. $56,7^\circ$ и т. кип. $136,7^\circ$.

Из водного раствора нитрата никеля при температуре ниже -3° выпадают кристаллы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, при температуре выше 54° — кристаллы $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при температуре выше $85,4^\circ$ — дигидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Известно *транс*-производное $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$.

Нитрат никеля(II) применяют в керамической промышленности

Известны комплексные нитраты $[\text{NiEn}](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{NiEn}_3](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2, \text{En}_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6](\text{NO}_3)_2$, нитратосоли типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$, двойные нитраты $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Me}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, основные нитраты $\text{Ni}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{NiO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NiO}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NiO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат никеля, NiCO_3 , получают нагреванием NiCl_2 с CaCO_3 при 150° в запаянной трубке или нагреванием при 140° NiCl_2 с раствором NaHCO_3 , насыщенным CO_2 .

Карбонат никеля образует зеленовато-белые ромбоэдрические мелкие кристаллы, плохо растворимые на холоду в HCl HNO_3 и разлагающиеся при сильном нагревании на NiO и CO_2 .

Известны *кристаллогидраты* $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образуется в виде зеленого кристаллического осадка при обработке растворов солей никеля(II) раствором NaHCO_3 , насыщенным CO_2 , или обработкой суспензии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в воде двуокисью углерода при 40° под давлением в течение нескольких дней. Тригидрат $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется в виде зеленого осадка при добавлении большого избытка раствора KHCO_3 к раствору соли никеля(II).

Карбонат никеля применяется в керамической промышленности в качестве пигмента.

При получении карбоната никеля нельзя применять карбонат щелочного металла, поскольку образуется основной карбонат ни-

келя переменного состава, например $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NiCO}_3 \cdot 5\text{Ni}(\text{OH})_2$, $4\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$, $3\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$.

Карбонат никеля с карбонатами щелочных металлов или аммония образует комплексные карбонаты типа $\text{Me}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, например $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в виде кристаллических осадков зеленого цвета.

Известны аммиакаты $\text{NiCO}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$.

Ацетат никеля, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора, полученного обработкой гидроокиси или карбоната никеля уксусной кислотой, в виде зеленых кристаллов с плотностью $1,80 \text{ г/см}^3$; они плохо растворимы в спирте, растворяются в воде на холоду и гидролизуются водой при нагревании.

Известна безводная соль $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и аддукт $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Помимо приведенных известны и другие соединения двухвалентного никеля, например хлорит $\text{Ni}(\text{ClO}_2)_2$, безводный и гидратированные хлораты $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_3)_2$, комплексные хлораты $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4](\text{ClO}_3)_2$, безводный и гидратированные перхлораты $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 4, 2$), комплексные перхлораты $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бромат $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, безводный и гидратированные иодаты $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{IO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 2$), периодаты $\text{Ni}_2\text{I}_2\text{O}_8$, $\text{Ni}_5(\text{IO}_6)_2$, сульфит NiSO_3 , аддукты сульфита $\text{NiSO}_3 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_3 \cdot 3\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{NiSO}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основной сульфит $2\text{NiSO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, комплексные сульфиты $\text{Me}_2[\text{Ni}(\text{SO}_3)_2]$, дитионат NiS_2O_6 , политионаты $\text{NiS}_3\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiS_4O_6 , NiS_5O_6 , тиосульфаты NiS_2O_3 , $\text{NiCu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, аддукты пероксосульфата $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{NiS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{NH}_3$, селенид NiSe , селениты NiSeO_3 , $\text{NiSeO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2, 1, 1/2$), $\text{NiSeO}_3 \cdot \text{SeO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_3 \cdot 3\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{NiSeO}_3 \cdot \text{NiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, селенаты NiSeO_4 , $\text{NiSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 4, 1$), $\text{Me}_3\text{SeO}_4 \cdot \text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $2\text{NiSeO}_4 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, теллурид NiTe , теллурид $\text{NiTeO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, теллурат NiTeO_4 , амид $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$, азиды $\text{Ni}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})\text{N}_3$, $\text{KN}_3 \cdot \text{Ni}(\text{N}_3)_2$, нитриты $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NiO}$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 6, 4$), $(\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4)$, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($n = 6, 4, 2$), $\text{Me}_3[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ (где $\text{MeI} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ti}^+, 1/2\text{Mg}^{2+}, 1/2\text{Ca}^{2+}, 1/2\text{Sr}^{2+}, 1/2\text{Ba}^{2+}, 1/2\text{Cd}^{2+}, 1/2\text{Hg}^{2+}, 1/2\text{Pb}^{2+}$, $\text{Me}_2\text{MeII} [\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ и $\text{MeII} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ или Hg^{2+}), гипофосфит $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, фосфиты $\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}_3(\text{HPO}_3)_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_3(\text{HPO}_3)_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NH_4NiPO_4 (1 или 6) H_2O , $\text{NaNiPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, LiNiPO_4 , $2\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, пирофосфаты $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{NiP}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, метафосфаты $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, трифосфаты $\text{NiH}_3\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{NiP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNiP}_3\text{O}_{10}$, тиофосфит $\text{Ni}_3(\text{PS}_3)_2$, тиофосфаты $\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_7$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_9$, арсенит $\text{Ni}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, арсенаты $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{Ni}_2(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{NiAs}_2\text{O}_7$, антимонит $\text{Ni}[\text{Sb}_2\text{O}_4]$, антимонат $\text{NiSb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тиаантимонаты $[\text{NiEn}_3]_2\text{SbS}_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiEn}_3]_2\text{SbS}_4\text{NO}_3$, $[\text{NiEn}_3]_2\text{SbS}_4\text{Br} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiEn}_3]_2 \cdot \text{SbS}_4\text{I} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiEn}_3]_2\text{SbS}_4\text{SCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аддукт тиакарбоната с аммиаком $\text{NiCS}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, цианамид NiCN_2 , цианат $\text{Ni}(\text{CNO})_2$ (4 или 6) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, фульминат $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CNO})_4]$, тиоцианаты $[\text{NiEn}_2][\text{Ag}(\text{SCN})_4]$, $[\text{NiEn}_2][\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, селеноцианаты $\text{Ni}(\text{SeCN})_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $[\text{NiEn}_2][\text{Ag}(\text{SeCN})_2]$, $[\text{NiEn}_3][\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$, силикаты Ni_2SiO_4 , NiSiO_3 , $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$, $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, $(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, германат Ni_2GeO_4 , станнат $\text{NiSnO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, бораты

$\text{Ni}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NiB}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{NiB}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{NiO} \cdot \text{NiI}_2$, алюминат $\text{Ni}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, галлат $\text{Ni}[\text{Ga}_2\text{O}_4]$, индат $\text{Ni}[\text{In}_2\text{O}_4]$, тиноиндат NiIn_2S_4 , ниобат NiNb_2O_6 , танталат $\text{Ni}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$, хромит NiCr_2O_4 , хроматы NiCrO_4 , $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CrO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$ или 6), дихромат $\text{NiCr}_2\text{O}_7 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, молибдат NiMoO_4 , вольфрамат NiWO_4 , гетерополиосоединения $\text{Ni}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 58\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, марганат $\text{NiMnO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, безводный и гидратированные перренаты $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 4, 2$), аддукты перрената $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot (4 \text{ или } 6)\text{NH}_3$, феррит $\text{Ni}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, феррат NiFeO_4 , многочисленные комплексные цианиды $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{NiCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{KNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{NiPt}(\text{CN})_4$, $\text{Ni}[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ и др., оксалаты $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, формиат $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, малонат, сукцинат, глютарат, адипинат, тартрат, цитрат, лактат, малат, гликолят и т. п.

Координационные соединения

Известно большое число моноядерных и довольно мало ди- и полиядерных координационных соединений никеля(II).

Хотя между никелем и кобальтом наблюдается большое сходство, все же координационные соединения первого менее устойчивы, чем соответствующие координационные соединения кобальта.

К л а с с и ф и к а ц и я м о н о я д е р н ы х к о о р д и н а ц и о н н ы х с о е д и н е н и й

Моноядерные координационные соединения никеля(II) могут быть классифицированы по числу координированных групп как ди-, три-, тетра-, гексакоординационные комплексы или по природе координированных групп как амины, аквосоли, ацидосоли и комплексы типа неэлектролитов.

1. К комплексам с координационным числом 2 относятся диамины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , N_3^-), $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)^-$, $1/2[\text{BeF}_4]^{2-}$, этилендиамины $[\text{NiEn}]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$), дипиридины $[\text{NiPy}_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{N}_3^-$, $(\text{CH}_3\text{NNO}_2)^-$, $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)^-$, $1/2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, дипикколины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = 1/2\text{SO}_4^{2-}$), дианилины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = 1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)^-$, дифенилгидразины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, дигексаметилентетраамины $[\text{Ni}\{(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\}_2]\text{X}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$ или Br^-), ди-*n*-анилидины $[\text{Ni}\{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NH}_2\}_2]\text{X}_2$, дифенилендиаминамины $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$), динафтилендиаминамины $[\text{Ni}\{\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2\}_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$), дибензидины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{NO}_3^-$, NCS^- , $1/2[\text{CdCl}_4]^{2-}$, $1/2[\text{SiF}_6]^{2-}$), диамино-8-хинолины $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2)_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_3^-), дидиоксаны $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

2. Трикоординированные комплексы включают триаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{SCN}^-$), трипиридины $[\text{NiPy}_3]\text{X}_2$ (где $\text{X} =$

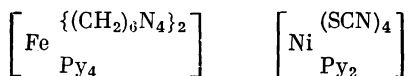
= SCN⁻); дицианомоноаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{CN})_2] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, дициано-алкиламины $[\text{Ni}(\text{R} - \text{NH}_2)(\text{CN})_2]$ (где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$), $[\text{Ni} \left(\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix} \right) \text{NH}] (\text{CN})_2]$ (где $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$), ацидосоли

$\text{Me}^{\text{I}}[\text{NiCl}_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{NiBr}_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$).

3. К комплексам с координационным числом 4 относятся тетрааммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{CN}^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}, \frac{1}{2}[\text{BeF}_4]^{2-}$), дианилиндиамины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, дитолуидиндиамины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, дигидразины $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \frac{1}{3}\text{SO}_3^{2-}, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), диаквагидразины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{X}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, дисемикарбазиды $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CONHNH}_2)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), дитиобензогидразиды $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNHNH}_2)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), тетраквосоли $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{PO}_3^{3-}, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), дигликоляты $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH})_2]\text{X}_2$, этаноламины $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OHNH}_2)_2]\text{X}_2$, тетраэтиламины $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{X}_2$, тетрааллиламины $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{X}_2$, диэтилендиамины $[\text{NiEn}_2]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{SCN}^-, \text{SeCN}^-, \frac{1}{2}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}, \frac{1}{2}[\text{Hg}(\text{SCN})_2] \cdot (\text{CN})_2]^{2-}, \frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), ди- α -ацетамидопиридины $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{SCN}^-, \text{ClO}_4^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$), тетрапиридины $[\text{NiPy}_4]\text{X}_2$, диакводипиридины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_2]\text{X}_2$, тетрапиколины $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{CH}_3)_4]\text{X}_2$, ди- α -ацетамидопиридины $[\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_4 - \text{NH} - \text{OC} - \text{CH}_3)_2]\text{X}_2$, тетранилины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_4]\text{X}_2$, диакводибензиламины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, тетра-*o*-фенилендиамины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2)_4]\text{X}_2$, диэтанолдитолуидины $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, тетрафенилгидразины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2)_4]\text{X}_2$, диакводибензидины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, тетрахинолины $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_4]\text{X}_2$, дифенантролины, диакводиантипирины, тетраминантипирины, бис-диаминбутаны, β, β', β'' -триаминтриэтиламины, β, β', β'' -триаминпропиламины, ди- β -аминтриэтиламины, диамингуанидины, тетраэтилентиокарбамиды, цианотриаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CN}]\text{X}$, сульфатотриаллиламины $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2)_3\text{SO}_4] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2$, диiodодигидразин $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{I}_2]$, дицианодиаммин $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$, дицианоаквобензиламин $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CN})_2]$, дицианодиметил(этил, пропил, бутил)амины, трицианомоноаммины $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3 \cdot (\text{CN})_3]$, тетрацидосоли $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{NiF}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{NiCl}_4]$, (где $\text{Me}^{\text{I}} = \frac{1}{2}\text{Cd}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{NiBr}_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Cu}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Co}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{SCN})_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{CNO})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, диацидосоли $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{SO}_3)_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{SeO}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{CO}_3)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{BeF}_4)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_6^{\text{I}}[\text{Ni}(\text{P}_4\text{O}_{12})_2]$.

4. Комплексы с координационным числом 6 включают гексаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{I}_3^-, \text{NO}_3^-, \text{N}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$,

$[\text{SbCl}_6]^-$, MnO_4^- , ReO_4^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{WO}_4^{2-}$, $1/2\text{MnO}_4^{2-}$, $1/2[\text{BeF}_4]^{2-}$, аквопентаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{F}^-$, $1/2\text{MnO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$), диаквотетраммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$, триаквотриаммины $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{X}_2$, тригидразины $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{X}_2$, гексафенилгидразины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2)_6]\text{X}_6$, трисемикарбазиды $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CONHNH}_2)_3]\text{X}_2$, трифенилсемикарбазиды $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NHCONHNH}_2)_3]\text{X}_2$, тритиосемикарбазиды $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2)_3]\text{X}_2$, гексагидроксиламины $[\text{Ni}(\text{NH}_2\text{OH})_6]\text{X}_2$, гексавосоли $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $1/2\text{SeO}_4^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$, $1/2[\text{BiCl}_5]^{2-}$, $1/2[\text{SiF}_6]^{2-}$, $1/2[\text{SrBr}_6]^{2-}$), триэтанолламины $[\text{Ni}(\text{OH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2)_3]\text{X}_2$, тригликоляты $\text{Me}^I[\text{Ni}(\text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_3]$, триэтилендиаммины $[\text{NiEn}_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , N_3^- , OH^- , $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AgI}_2]^-$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{CrO}_4^{2-}$, $1/2\text{MoS}_4^{2-}$, $1/2\text{WS}_4^{2-}$, $1/2[\text{PtCl}_4]^{2-}$), диакводиетилендиаммины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{En}_2]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COO}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$), тетраквоэтилендиаммины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{En}]\text{X}_2$, тримоноэтилендиаммин $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_3](\text{ClO}_4)_2$, трипропилендиаммины $[\text{NiPn}_3]\text{X}_2$, тригликоли $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH})_3]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^-), триглицероли $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH})_3]\text{X}_2$, гексаметилентетраммины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)]\text{X}_2$, гексапиридины $[\text{NiPy}_6]\text{X}_2$, аквопентапиридины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})\text{Py}_5]\text{X}_2$, диаквотетрапиридины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Py}_4]\text{X}_2$, три- α, α' -дипиридилы $[\text{Ni}(\alpha, \alpha' - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , SCN^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$), трифенантролины $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гексафениламины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_6]\text{X}_2$, гексафенилгидразины $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH} - \text{NH}_2)_6]\text{X}_2$, тетракводитолуидины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2)_2]\text{X}_2$, гексантпириины $[\text{Ni}(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_6]\text{X}_2$, триаквотриантипирины $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{COC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2)_3]\text{X}_2$, дипиридинтетратиоцианаты

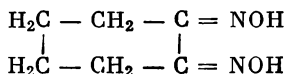


комплексы типа неэлектролитов $[\text{NiEn}_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{NiPy}_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{X}_2]$, диаковокомплексы $\text{Me}_2^I[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, $\text{Me}_2^I[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, $\text{Me}_2^I[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ацидосоли $\text{Me}_4^I[\text{NiCl}_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{CN})_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{SCN})_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{HCOO})_6]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{SO}_4)_3]$, $\text{Me}_4^I[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]$, $\text{Me}_2^I[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$.

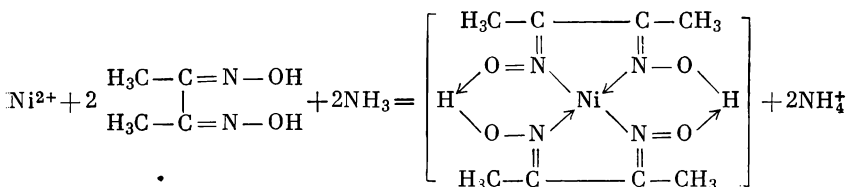
Хелатные соединения типа неэлектролитов

Катион Ni^{2+} (соответственно $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) образует интенсивно окрашенные хелатные соединения типа неэлектролитов с многочисленными органическими соединениями, содержащими оксим-

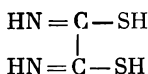
ную группу $\text{N} - \text{OH}$, например с диметилглиоксимом $\text{HON} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{NOH}$, дифенилглиоксимом $\text{HON} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{NOH}$, диацетилмоноксимом $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$, *о*-циклогександиоксимом



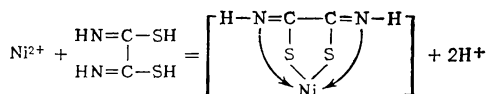
Диметилглиоксим с катионом Ni^{2+} (соответственно с $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) образует в аммиачной среде хелатное соединение, окрашенное в красный цвет. В случае малых концентраций раствор имеет интенсивно красный цвет, а из концентрированных растворов выпадает красный осадок:



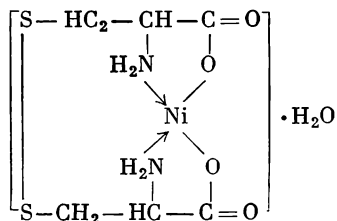
Рубеановодородная кислота



(в кислой таутомерной форме) с катионом Ni^{2+} образует синий хелат, плохо растворимый в воде и в минеральных кислотах:



При действии оксина на растворы солей никеля(II) при $\text{pH} = 4,3 - 14,6$ образуется зеленый осадок оксината никеля $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который дегидратируется при 123° и безводная соль которого устойчива при $219 - 340^\circ$. Если раствор какой-либо соли никеля в 1 н. HCl обработать *l*-цистином (*бис*- β -амино- β -карбокси-этилдисульфидом), а затем добавить аммиак, то выпадает хелатное соединение



Известны многочисленные хелатные соединения никеля(II) с ацетилацетоном, этилендиамином, α - и β -нафтовыми кислотами, с *n*-метоксибензойной, амино-3-нафтольной, нитрилтриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами, с изонитрозобензоилацетоном, изонитрозоацетофеноном и др.

Ди- и триядерные комплексы

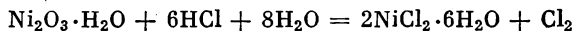
Известно немного ди- и триядерных комплексов никеля(II), например $[\text{Ni}_2\text{tren}_3]\text{X}_4$ (где *tren* = три- β, β', β'' -триаминотриэтиламин), $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{NH}_2)_3]\text{X}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, дигликолевые соли $[\text{Ni}_2\{\text{H}_2\text{C}(\text{OH}) - \text{COO}\}_2]\text{X}_2$ фосфаты $\text{Me}_2[\text{Ni}_3(\text{HPO}_4)_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Соединения трехвалентного никеля

Соединения трехвалентного никеля довольно малочисленны. Они неустойчивы, проявляют окислительные свойства, образуются при энергичном окислении некоторых соединений никеля(II). В качестве примеров соединений никеля(III) можно назвать гидратированную окись $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, никелаты LiNiO_2 , NaNiO_2 , $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$, аддукт $\text{NiCl}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$, сульфид Ni_2S_3 , ацетаты $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})_3$, $[\text{Ni}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{OH})_3$, $\text{NaNi}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а также координационные соединения $\text{Me}_3^+[\text{Ni}(\text{CH}_2 = \text{NO})_6]$, $[\text{Ni}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Br}_3]$.

Окись никеля, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или NiOOH , существует в виде трех модификаций: α -, β - и γ - $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В результате окисления соли никеля(II) в щелочной среде пероксосульфатом, гипохлоритом или гипобромитом щелочного металла, при электролитическом окислении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и нагревании $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 250—300° на воздухе образуется модификация β - $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — черные гексагональные кристаллы с плотностью 4,15 г/см³, которые устойчивы на воздухе и растворяются в HCl с выделением хлора или в кислородных кислотах с выделением кислорода:

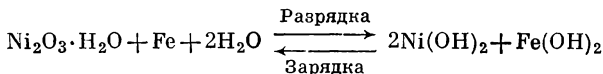


Окислением щелочного раствора $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ пероксосульфатом щелочного металла при 70° или гипобромитом щелочного металла при обычной температуре получают β - $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который довольно быстро превращается в α - $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — модификацию черного цвета с плотностью 3,20 г/см³.

Гидролиз никелата NaNiO_2 приводит к образованию модификации γ - $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — черные игольчатые гексагональные кристаллы с плотностью 3,85 г/см³.

Окись никеля неустойчива, обладает окислительными свойствами, при легком нагревании или при обычной температуре в водной среде превращается в $\text{Ni}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На принципе анодного окисления $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ основывается действие аккумуляторов Эдисона, в которых используется щелочной электролит KOH ; они дают электрический ток напряжением $\sim 1,8$ в по реакции

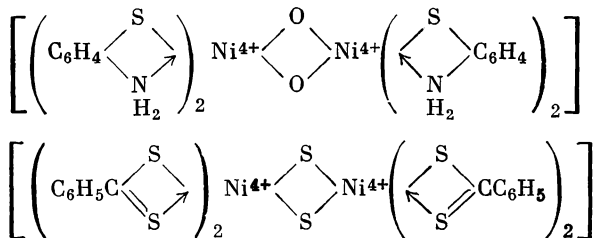


Такой аккумулятор имеет анод из $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и катод из порошкообразного железа. Электролитом служит раствор KOH , обычно содержащий LiOH — для увеличения емкости аккумулятора. При разрядке аккумулятора анод превращается в $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а катод покрывается слоем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. В настоящее время аккумуляторы заполняются щелочным электролитом, при этом вместо железа в качестве катода используется металлический кадмий.

Аккумуляторы с щелочным электролитом довольно легки, устойчивы к ударам, легко переносят перегрузку и могут храниться продолжительное время в разряженном состоянии.

Соединения четырехвалентного никеля

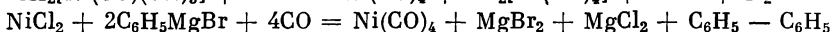
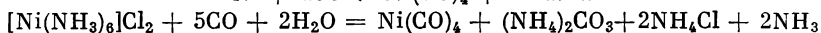
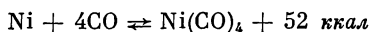
Четырехвалентное состояние не характерно для никеля. Известно очень немного соединений четырехвалентного никеля. Все они имеют окислительный характер и неустойчивы. В качестве примеров соединений никеля(IV) можно привести никелаты BaNi_2O_5 , $\text{K}_2\text{Ni}^{2+}[\text{Ni}^{4+}\text{O}_3]_2$, $\text{Na}_2\text{Ni}^{2+}[\text{Ni}^{4+}\text{O}_3]_2$, ортопериодаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{NiO}_6$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$), а также координационные соединения



Металлоорганические соединения

К металлоорганическим производным никеля относятся карбонильные соединения, галогениды нитрозилникеля и циклопентадиенильные π -соединения. Примеры металлоорганических производных никеля: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $[\text{H}_2\text{Ni}(\text{CO})_3]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, $\text{Ni}(\text{CO})_3[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, $[\text{Ni}(\text{NO})\text{Cl}]_4$, $[\text{Ni}(\text{NO})\text{I}]_4$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NiCO})_2$.

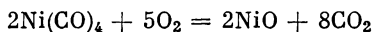
Тетракарбонил никеля, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, получают пропусканием окиси углерода над порошкообразным (или губчатым) металлическим никелем, нагретым до $50-60^\circ$, при атмосферном давлении, действием окиси углерода под давлением $50-100 \text{ ат}$ на концентрированный раствор гексаммина никеля, нагретый до 80° , обработкой соединения $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})(\text{CN})_3]$ кислотами, действием окиси углерода и фенилмагнийбромидом на хлорид никеля(II):



Соединение $\text{Ni}(\text{CO})_4$ представляет собой диамагнитную бесцветную жидкость, очень летучую и исключительно токсичную; имеет плотность $1,356 \text{ г/см}^3$ при 0° , т. кип. 43° , затвердевает при -23° , полностью разлагается на металлический никель и окись углерода при нагревании до $180-200^\circ$ или под действием ультрафиолетовых лучей. Тетракарбонил никеля плохо растворим в воде, растворяется в эфире, хлороформе, бензоле, толуоле, не взаимодействует с разбавленными кислотами и щелочами.

При действии хлора, брома или иода на $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуются дигалогениды никеля.

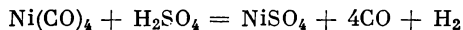
Кислород или воздух окисляют $\text{Ni}(\text{CO})_4$ до NiO и CO_2 :



Реакция сопровождается воспламенением.

Под действием окиси азота NO тетракарбонил никеля в газообразном состоянии или в растворе хлороформа превращается в соединение $\text{Ni}(\text{NO})\text{OH}$, а в спиртовом растворе — в $\text{Ni}(\text{NO})\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Концентрированная серная кислота бурно (со взрывом) реагирует с $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Азотная кислота и царская водка превращают $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в соли никеля(II).

При действии *о*-фенантролина $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ на спиртовый раствор $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуется соединение $\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ рубиново-красного цвета. Сера, растворенная в органических растворителях, с $\text{Ni}(\text{CO})_4$ дает NiS .

Взаимодействие тетракарбонила никеля с $\text{P}(\text{CF}_3)_3$ при комнатной температуре приводит к образованию $\text{Ni}((\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_3)$ и $\text{Ni}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CF}_3)_3]_2$.

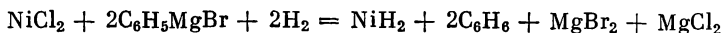
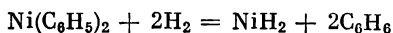
При действии метилизонитрила CH_3NC или фенилизонитрила $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ на эфирный раствор $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуются желтые кристаллы $\text{Ni}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{NC})_3$ и $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NC})_4$.

При действии PF_3 , PCl_3 или PBr_3 на $\text{Ni}(\text{CO})_4$ образуются соответственно $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $(\text{NiPCl}_3)_4$ или $\text{Ni}(\text{PBr}_3)_4$.

Тетракарбонил никеля служит для никелирования поверхностей стекла и для приготовления коллоидных растворов никеля путем нагревания $\text{Ni}(\text{CO})_4$ в толуоле.

Соединения включения

Гидрид никеля, NiH_2 , получают действием водорода на соединение $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ или на коричневый коллоидный раствор, полученный при растворении безводного NiCl_2 в эфирном растворе фенилмагнийбромида:



Соединение NiH_2 представляет собой черный кристаллический порошок, устойчивый в эфирном растворе, разлагающийся в спирте или воде с выделением водорода. Он служит катализатором реакций гидрирования.

Нитриды никеля, Ni_3N , Ni_4N , Ni_3N_2 , получают нагреванием тонко измельченного металлического никеля в токе аммиака при 500° или разложением амида $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$. Это парамагнитные черные гексагональные мелкие кристаллы, которые устойчивы на воздухе, в воде или щелочах при обычной температуре, разлагаются при температуре выше 585° или в воде при нагревании и взаимодействуют с концентрированными кислотами при нагревании.

Нитрид никеля, Ni_4N , получают обработкой аммиака тонкодисперсного металлического никеля, нагретого до 170° , он представляет собой ферромагнитные кубические кристаллы, которые превращаются в Ni_3N при нагревании до 190° в вакууме.

Нитрид никеля, Ni_3N_2 , получают при нагревании $\text{Ni}(\text{NH}_2)_2$ (120°) или нагреванием смеси $\text{Ni}(\text{CN})_2$ с NiO в атмосфере азота при температуре электрической дуги. Соединение Ni_3N_2 представляет собой черный кристаллический порошок, который выделяет аммиак при нагревании с расплавленными щелочами, растворяется в кислотах, превращается в NiCl_2 при нагревании в атмосфере хлора и в NiO — при нагревании с кислородом.

Известны также двойные нитриды, $\text{Ni}_2\text{Ta}_4\text{N}_5$, $\text{Ni}_{0,66}\text{Ta}_4\text{N}_5$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{N}$ и $\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{N}_{0,9}$.

Фосфиды никеля, Ni_3P , Ni_5P_2 , Ni_7P_3 , Ni_3P_2 , Ni_6P_5 , Ni_2P_3 , NiP_2 , NiP_3 , NiP , NiP_4 .

Фосфид никеля, Ni_3P , образуется на катоде при электролизе расплавленной смеси фосфата щелочного металла с NiO ; это серые тетраэдрические кристаллы с плотностью $7,89 \text{ г/см}^3$. В некоторых

метеоритах содержатся твердые растворы $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{P}$ в виде игольчатых или трубчатых кристаллов.

Фосфид никеля, Ni_5P_2 , можно получить сплавлением смеси гидрофосфата кальция с NiO и с порошком угля; это блестящие серые кристаллы с плотностью $7,283 \text{ г/см}^3$.

Фосфид никеля, Ni_2P , получают при сильном нагревании металлического никеля с PCl_3 , PBr_3 или PI_3 или восстановлением ортофосфата никеля водородом при 450° или метафосфата никеля (600°). Соединение Ni_2P представляет собой серые тетраэдрические кристаллы в плотностью $7,2 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в конц. HNO_3 при нагревании и легко растворимые в разб. HNO_3 .

Фосфид никеля, Ni_2P_3 , образуется при нагревании NiCl_2 с парами фосфора; он представляет собой блестящие серые кристаллы, которые не реагируют с HCl , HNO_3 и царской водкой.

Фосфид никеля, NiP_2 , получают нагреванием сплава $\text{Sn} - \text{Ni}$ с фосфором при 700° в запаянной трубке. Это серые тетрагональные кристаллы с плотностью $4,62 \text{ г/см}^3$, растворимые в HNO_3 и не взаимодействующие с NaOH .

Фосфид никеля, NiP_3 , можно получить при нагревании сплава $\text{Sn} - \text{Ni}$ с большим количеством фосфора; он представляет собой блестящие серые кристаллы с плотностью $4,19 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в конц. HCl и растворимые в разб. HNO_3 .

Арсениды никеля, Ni_3As_2 , Ni_2As , Ni_3As , NiAs , NiAs_2 , NiAs_3 , получают нагреванием порошкообразного металлического никеля с мышьяком при 925° в атмосфере водорода; они представляют собой гексагональные кристаллы, образующие двойные арсениды с Fe_2As .

Арсенид никеля, Ni_3As_2 , получают прямым взаимодействием элементов (взятых в стехиометрически необходимых количествах) при 925° , нагреванием до $500-850^\circ$ арсенида NiAs и восстановлением при нагревании NiO цианидом калия в присутствии элементарного мышьяка. Соединение Ni_3As_2 представляет собой серовато-черный порошок с плотностью $7,86 \text{ г/см}^3$, плавящийся примерно около 1000° .

Арсенид никеля, NiAs , встречается в природе в виде минерала никелина и представляет собой блестящие медно-красные гексагональные кристаллы с плотностью $7,6-7,8 \text{ г/см}^3$. Этот арсенид можно получить действием паров AsCl_3 на металлический никель при $500-800^\circ$ или пропусканием смеси паров As_2O_3 с водородом над сильно нагретым NiCl_2 . Он имеет кристаллическую структуру, изображенную на рис. 30. Каждый атом никеля октаэдрически окружен шестью атомами мышьяка и двумя атомами никеля, близко расположенными по вертикали.

Арсениды NiAs_2 и NiAs_3 также встречаются в природе в виде минералов.

А н т и м о н и д ы н и к е л я, NiSb , Ni_5Sb_2 , Ni_3Sb , Ni_4Sb , $\text{Ni}_{13}\text{Sb}_4$, Ni_2Sb , Ni_7Sb_3 , Ni_9Sb_4 , NiSb_2 , $\text{Ni}_5\text{Sb}_{11}$, Ni_2Sb_5 , Ni_4Sb_5 , Ni_2Sb_3 , MgNiSb , NiCoSb .

Антимонид никеля, NiSb , встречается в природе в виде минерала брейтгауптита; его можно получить пропусканием паров

сурьмы над нагретым никелем или действием паров SbCl_3 на нагретый до $600-800^\circ$ порошкообразный никель. Он представляет собой фиолетовые гексагональные кристаллы с плотностью $8,69 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1150° ; NiSb взаимодействует при нагревании с кислородом, хлором, HNO_3 и на холоду с конц. HNO_3 .

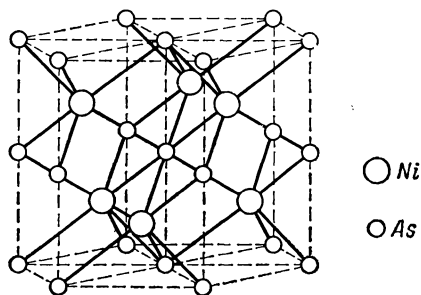


Рис. 30. Структура соединения NiAs .

К а р б и д ы н и к е л я, Ni_3C , $(\text{Ni}, \text{Fe})_3\text{C}$, MgNiC , $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{C}$, $\text{Ni}_3\text{W}_3\text{C}$, $(\text{V}, \text{Ni})_3\text{Nb}_3\text{C}$, $(\text{V}, \text{Ni})_3\text{Ta}_3\text{C}$.

Карбид никеля, Ni_3C , известен в двух формах — одну получают при растворении углерода в расплавленном никеле (при высокой температуре), другая образуется при действии CO , CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , C_6H_{14} на металлический никель при умеренной температуре.

Карбид никеля, Ni_3C , представляет собой серый порошок с плотностью $7,97 \text{ г/см}^3$, разлагающийся при нагревании в токе водорода, азота или окиси углерода.

К соединениям включения относятся также силициды Ni_3Si , Ni_5Si_2 , Ni_2Si , Ni_3Si_2 , NiSi , NiSi_2 , германиды Ni_3Ge , NiGe , стannиды Ni_4Sn , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , бориды Ni_2B , Ni_3B_2 , NiB , Ni_2B_3 , NiMo_2B_2 .

МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ПЛАТИНЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В подгруппу платины входят переходные металлы рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt).

В табл. 60 схематически показана электронная структура атомов рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины.

Таблица 60

Эле- мент	Z	K			L			M			N				O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d			
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7	—	1								4d ⁷ 5s ¹
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8	—	1								4d ⁸ 5s ¹
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	0								4d ¹⁰ 5s ⁰
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2					5d ⁶ 6s ²
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2					5d ⁷ 6s ²
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1					5d ⁹ 6s ¹

Сумма электронов незаполненных *d*- и *s*-орбиталей следующего электронного слоя равна восьми у Ru и Os, девяти у Rh и Ir и десяти у Pd и Pt,

По числу электронов на 4*d*- и 5*s*-орбиталях у Ru, Rh, Pd и 5*d*- и 6*s*-орбиталях у Os, Ir, Pt и по аналогии химических свойств платиновые металлы можно разделить на три группы: Ru — Os, Rh — Ir и Pd — Pt.

В табл. 61 приведены наиболее важные константы металлов подгруппы платины.

Таблица 61

Элемент		Рутений Ru	Родий Rh	Палладий Pd	Осмий Os	Иридий Ir	Платина Pt
Цвет	в компактном состоянии	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
	в порошке	Серый	Серовато-черный	Серовато-черный	Черный	Черный	Черный
Кристаллическая структура		Гексагональная плотнейшая	Кубическая гранцентрированная	Кубическая гранцентрированная	Гексагональная плотнейшая	Кубическая гранцентрированная	Кубическая гранцентрированная
Атомный номер		44	45	46	76	77	78
Атомный вес		104,07	102,905	106,4	190,2	192,2	195,09
Атомный радиус, А (по Полингу)		1,34	1,34	1,37	1,35	1,36	1,39
Ионный радиус, А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)		Ru ⁴⁺ 0,65; 0,63; 0,67	Rh ³⁺ 0,68; 0,69; 0,68	Pd ²⁺ —; 0,80; Pd ⁴⁺ —; 0,65	Os ⁴⁺ 0,67; —; 0,65	Ir ⁴⁺ 0,66; 0,64; 0,68	Pt ²⁺ —; —; 0,80; Pt ⁴⁺ —; —; 0,65
Атомный объем (при 20°), см ³ /з-атом		8,27	8,29	8,86	8,43	8,54	9,10
Плотность (при 20°), г/см ³		12,30	12,42	11,97	22,70	22,65	21,45
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²		220	139	49	—	172	64
Твердость по шкале Мооса		6,4	6	4,8	7	6,25	4,3
Температура плавления, °С		2450	1966	1552	2727	2454	1769
Температура кипения, °С		3727	3729	3127	4230	4130	3827
Удельная теплоемкость (при 20°), кал/г·град		0,059	0,058	0,056	0,031	0,031	0,032

Коэффициент теплопроводности λ , <i>кал·см-1·сек-1·град-1</i> (при 0°)	—	0,21	0,17	—	0,14	0,17
Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^6$ (при 0°), <i>ом·см</i>	7,64	4,70	10,88	9,5	6,10	10,96
Электропроводность ($Hg = -1$)	12,3	20,0	8,6	9,9	15,4	8,5
Магнитная восприимчивость $\chi_s \cdot 10^{-6}$, эл. магн. ед. (при 18°)	0,50	1,11	5,4	0,05	1,04	1,10
Теплота перехода атомов в газообраз- ное состояние, <i>кал</i> (при 25°)	160	138	93	174	165	121,6
Потенциал иони- зации, <i>эв</i>	$Me \rightarrow Me^+ + e^-$ $Me^+ \rightarrow Me^{2+} + e^-$ $Me^{2+} \rightarrow Me^{3+} + e^-$ $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+} + e^-$ $Me^{4+} \rightarrow Me^{5+} + e^-$ $Me^{5+} \rightarrow Me^{6+} + e^-$	7,46 18,07 31,05 45,63 66,7 85,2	8,33 19,42 32,92 48,77 65,6 89,9	8,7 15 25 40 54 68	~9,2 16 27 39 57 72	9,0 18,56 28,55 41,13 54,8 75,3
Потенциал ионизации, <i>ккал/э-атом</i>	173	177	187	~200	~212	~205
Нормальный по- тенциал, <i>э</i> (при 20°)	+0,45 —	+0,6 +0,7	+0,83 —	+0,7 —	— +1,0	+1,2 —
Нормальный потенциал окислительно- восстановительных систем, <i>э</i>	— —	$Rh^{4+}/Rh^{6+} =$ $= 1,5$ $Rh^{4+}/Rh^{3+} =$ $= 1,43$	—	—	—	—
Валентность	(II), (III), IV, (V), VI, (VII), VIII	(I), (II), III, (IV), (VI)	(I), II, (III), IV	(II), (III), IV, (V), VI, (VIII)	(I), (II), III, IV, (V), (VI)	(I), II, (III), IV, (VI)
Массовые числа природных изотопов	102, 104, 104, 100, 99, 96, 98	103	106, 108, 105, 110, 104, 102	192, 190, 189, 188, 187, 186, 184	193, 191	195, 194, 196, 192
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	5,0·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻⁶	5,0·10 ⁻⁵

В компактном состоянии рутений и осмий представляют собой блестящие серебристо-белые металлы с плотнейшей гексагональной кристаллической решеткой. Они относятся к тяжелым металлам, тверды, хрупки и тугоплавки. При действии кислорода (воздуха или паров воды) на металлические рутений и осмий образуются летучие четырехокиси RuO_4 , OsO_4 .

Под действием окислительно-щелочных расплавов металлические рутений и осмий превращаются в рутенаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$ и осматы $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{OsO}_4$.

Некоторые соединения рутения и осмия, отвечающие степеням окисления шесть и семь, проявляют свойства, напоминающие свойства соответствующих соединений марганца.

Известны многочисленные галогенидные и псевдогалогенидные координационные соединения, соответствующие различным степеням окисления рутения и осмия.

Металлические родий и иридий в компактном состоянии также являются серебристо-белыми металлами с гранецентрированной кубической структурой. Они относятся к тяжелым, относительно твердым, хрупким и тугоплавким металлам, устойчивы к действию кислот и царской водки. Характерной особенностью этих элементов является образование окислов, соответствующих степени окисления, равной трем, а не восьми, как у рутения и осмия.

Многочисленные координационные соединения трехвалентных родия и иридия проявляют большое сходство с комплексами трехвалентных хрома и кобальта.

Палладий и платина в компактном состоянии являются серебристо-белыми металлами с гранецентрированной кубической структурой кристаллической решетки. Они относятся к тяжелым тугоплавким металлам. Они мягкие, ковкие и легко прокатываются.

Из платиновых металлов осмий имеет самую высокую, а палладий наиболее низкую температуры плавления.

Для металлического палладия характерно свойство поглощать большое количество водорода.

В общем случае платиновые металлы обнаруживают большое сходство в свойствах. Все они относятся к тяжелым тугоплавким металлам, обладают низкой химической реакционной способностью, проявляют высокую устойчивость к действию многих химических реагентов, характеризуются переменной валентностью и способностью к образованию многочисленных координационных соединений, соединения их, как правило, окрашены.

Способность к образованию координационных соединений выражена очень сильно, поскольку они слабо электроположительны и имеют неполностью заполненные d -орбитали. Платиновые металлы являются типичными комплексообразователями, образуя координационные соединения, отвечающие различным степеням окисления и координационным числам.

Разделение платиновых металлов а

Порошок самородной платины, платиновых руд или их концентратов нагревают с царской водкой (3 об. ч. конц. $\text{HCl} + 1$ об. ч. конц. HNO_3)

В трудно растворимой части остаются осмий, иридий и рутений. Прокаливанием этого остатка в токе NO_2 при 300° в трубке из тугоплавкого материала удаляют осмий в виде OsO_4 .

OsO₄ улавливается раствором NaOH с образованием Na₂OsO₄, который при обработке Na₂S₂O₃·5H₂O и отфильтровывают BaSO₄. Иридий и рутений славляют с BaO₂, охлажденный продукт обрабатывают царской водкой, добавляют H₂SO₄ и отфильтровывают BaSO₄.

NH_4OH превращается \rightarrow При добавлении к раствору NH_4Cl осаждаются $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$, которые растворяются в горячей воде и обрабатываются $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ для получения соединений, содержащих анионы $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$

Губчатый осмий металлический После выпаривания досоуха (если нагреваться в токе водорода) металлические Ir и Ru сплавляют с $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ и охлажденный продукт обрабатывают водой

Синий осадок $\text{Ir}(\text{OH})_3$ превращают в $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, который при прокаливании становится водородом дает

Губчатый
иридий

В раствор переходят платина, родий, палладий (медь, железо и Zn). При добавлении к раствору порошка Fe или Zn выпадают Pt, Rh, Pd, Cu. Осадок, промывтый горячей водой, высушивают, прокалывают и обрабатывают разб. H_2SO_4 при нагревании.

в раствор переходят медь и железо ладия растворяют в царской водке и добавляют к раствору HCl и NH_4Cl

Осаждается $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, содержащий ионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, упаривают с избытком разб. NH_4OH при нагревании ↑, убавляют платину

Выпадает \uparrow При насыщении HCl раствора $[Pd(NH_3)_5Cl]Cl_2$, выпадает \uparrow $[Pd(NH_3)_5Cl_2]$, который при прокаливании дает \uparrow прокаливании дает \uparrow порошка дает \uparrow

Губчатый металл-
теский родий ↓ Губчатый металлический пал-
ладий

^a В этой схеме не учтено то обстоятельство, что в царской водке растворяются небольшие количества рутения и иридия.

Платиновые металлы взаимодействуют с фтором, хлором, кислородом, серой и фосфором только при высоких температурах. Они образуют сплавы с очень многими металлами.

Характеризуя образование окислов и сульфидов платиновых металлов, следует отметить, что их сродство к кислороду уменьшается, а к сере увеличивается в ряду Ru, Rh, Pd и Os, Ir, Pt.

Эти элементы проявляют сходство с металлами побочных подгрупп I и II групп периодической системы, так как они образуют неустойчивые окислы и устойчивые сульфиды.

Платиновые металлы обнаруживают важные каталитические свойства и являются катализаторами гидрирования и окисления.

По внешнему виду (цвету), высоким температурам плавления и кипения, склонности к образованию координационных соединений платиновые металлы сильно отличаются от металлов подгруппы железа.

В природе платиновые металлы встречаются в самородном состоянии и в виде соединений в различных минералах. К элементам, сопровождающим платиновые металлы в природе, относятся Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Pd, Mn, Mo, Re, S, As, Sb, Te.

Для извлечения платиновых металлов применяются различные методы, зависящие от исходного сырья.

Платиновые металлы извлекают из самородной платины, из различных минералов этих элементов и из анодного шлама после очистки золота, серебра, меди, никеля и др.

Обработка платиновых руд осуществляется либо царской водкой (см. схему на стр. 619), либо сплавлением с окислительно-щелочными смесями.

Разделение платиновых металлов сопряжено с некоторыми трудностями, обусловленными сходством свойств этих элементов.

РУТЕНИЙ Ru

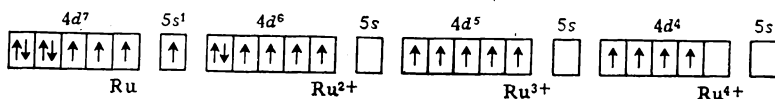
$Z = 44$; ат. вес = 101,97

Валентность (II), (III), IV, (V), VI, (VII), VIII

Массовые числа природных изотопов 102, 101, 104, 100, 99, 96 и 98

Электронная структура атома рутения: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^7 \cdot 5s^1$.

Электронная структура атома рутения и катионов Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} для $4d$ - и $5s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Рутений был открыт в 1844 г. русским химиком К. Клаусом, выделившим его из остатков от переработки платиновых руд. Название происходит от слова *Ruthenia*, что по латыни означает Россия.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе рутений встречается как в самородном виде вместе с осмием, иридием и родием, так и в виде сульфида, называемого лауритом, RuS_2 , который содержит сульфиды и других платиновых металлов. Среди платиновых элементов рутений наименее распространен в природе — его содержание в земной коре равно $5 \cdot 10^{-6}$ вес. %.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО
РУТЕНИЯ

Рутений извлекают из растворов, которые образуются при обработке платиновых руд (или концентратов платиновых руд) царской водкой. Извлечение рутения из руд, в которых он находится вместе с платиной, иридием и осмием, основано на летучести четырехоксида рутения RuO_4 . Последняя образуется при прокаливании хлоридов платиновых металлов, а эти в свою очередь — при сплавлении трудно растворимых остатков после переработки платиновых руд с NaOH и NaCl в токе газообразного хлора. Для отделения RuO_4 от OsO_4 смесь обоих окислов сплавляют с щелочами и затем обрабатывают царской водкой с целью получения одного OsO_4 , который отделяется перегонкой.

Металлический рутений может быть получен восстановлением водородом при нагревании соединений RuO_4 , Ru(OH)_3 , $(\text{NH}_4)_3[\text{RuCl}_6]$.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В слитках рутений представляет собой блестящий серебристо-белый металл с плотнейшей гексагональной кристаллической структурой. В порошкообразном состоянии металл серого цвета.

Металлический рутений имеет плотность $12,30 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), т. пл. 2450° , т. кип. 3727°С (тугоплавкий металл). Его твердость равна 6,4 по шкале Мооса (твердый и хрупкий металл, с трудом поддающийся переработке давлением). Известны четыре аллотропные модификации металлического рутения, а именно: $\alpha\text{-Ru}$ — устойчив от 0 до 1035° , $\beta\text{-Ru}$ — от 1035° до 1190° , $\gamma\text{-Ru}$ — от 1190° до 1500° и $\delta\text{-Ru}$ — от 1500° до 2450° .

При растворении сплавов Ru — Zп в HCl образуется тонкодисперсный металлический рутений, называемый взрывчатым рутением. Взрывчатость порошков платиновых металлов обусловлена тем, что гремучая смесь (образующаяся при насыщении платиновых металлов водородом и кислородом) взрывается под каталитическим действием платиновых металлов. Порошкообразный металлический рутений способен поглощать водород, причем количество поглощенного водорода зависит от степен дисперсности и температуры.

Известны сплавы рутения с Pt, Pd, Ir и Os.

С химической точки зрения металлический рутений достаточно инертен, он не взаимодействует с многочисленными химическими реагентами.

Металлический рутений, нагретый до $\sim 600^\circ$ в кислороде (или на воздухе), покрывается с поверхности синевато-черной пленкой RuO_2 , а при сжигании в кислороде (на воздухе) при $\sim 1000^\circ$ превращается в летучий RuO_4 .

При нагревании металлический рутений взаимодействует с фтором, хлором, серой, фосфором и мышьяком, образуя RuF_5 , RuCl_2 , RuCl_3 , RuS_2 , RuP_2 , RuP , Ru_2P , RuAs_2 .

При действии окиси углерода на металлический рутений при 200° и давлении 200 ат образуется $\text{Ru}(\text{CO})_5$.

Поскольку нормальный потенциал системы Ru/Ru^{2+} равен +0,45 в, металлический рутений устойчив к действию кислот и даже царской водки в отсутствие кислорода, но образует рутенаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$ под действием расплавленных окислительно-щелочных смесей ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$, $\text{KOH} + \text{KMnO}_4$, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$).

ПРИМЕНЕНИЕ

Поскольку рутений — редкий металл, к тому же твердый, хрупкий и с трудом поддается переработке давлением, его применяют только в виде сплавов, в состав которых он входит в малых количествах. Сплавы Ru — Pt и Ru — Pt — Pd используются для изготовления украшений, кончиков «вечных» перьев, электрических контактов и игл звукорегистрирующих аппаратов. Для изготовления электрических контактов применяются также сплавы Ru — Ir, Ru — Os.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Получены соединения двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести-, семи- и восьмивалентного рутения. Больше всего известно соединений трехвалентного рутения, а наиболее устойчивы соединения четырех-, шести- и семивалентного рутения.

В табл. 62 приведены некоторые соединения рутения, сгруппированные по валентности.

Таблица 62

Соединения двухвалентного рутения	$\text{Ru}(\text{OH})_2$, RuCl_2 , RuBr_2 , RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 , $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-)
Соединения трехвалентного рутения	$\text{Ru}(\text{OH})_3$, RuF_3 , RuCl_3 , RuBr_3 , RuI_3 , Ru_2S_3 , $\text{Me}^{\text{I}}[\text{RuX}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}_2[\text{RuX}_5]$, $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_5]$, $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$, $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{RuX}_6]$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+), $[\text{RuAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{RuAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{RuAm}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{RuAm}_3\text{X}_3]$, $[\text{RuAm}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, $1/2\text{En}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$
Соединения четырехвалентного рутения	RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}(\text{OH})_4$, RuCl_4 , $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, RuS_2 , $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Me}^{\text{I}}_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{Me}^{\text{I}}_3[\text{RuCl}_5(\text{OH})]$, $\text{Me}^{\text{I}}_2[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{Me}^{\text{I}}_4[\text{Cl}_5\text{Ru} - \text{O} - \text{RuCl}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ или Na^+)
Соединения пятивалентного рутения	RuF_5 и $\text{Cs}[\text{RuF}_6]$
Соединения шестивалентного рутения	$\text{Me}^{\text{I}}\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}^{\text{I}}\text{RuO}_4$, $\text{Me}^{\text{I}}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Rb^+), RuF_6
Соединения семивалентного рутения	$\text{Me}^{\text{I}}\text{RuO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ или Na^+)
Соединения восьмивалентного рутения	RuO_4

Кроме простых известны многочисленные координационные соединения рутения, которые, как правило, устойчивы, а также его металлоорганические производные.

Соединения двухвалентного рутения

Известно ограниченное число соединений двухвалентного рутения, причем большинство их неустойчиво и окрашено в темные цвета. Примеры соединений рутения(II); $\text{Ru}(\text{OH})_2$, RuCl_2 , RuBr_2 ,

RuS_2 , RuSe_2 , RuTe_2 , $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_2\text{Cl}]\text{Cl}$. Комплексы $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ получают действием α, α' -дипиридила на RuCl_3 . Они устойчивы к нагреванию и действию кислот и щелочей.

Гидроокись рутения, $\text{Ru}(\text{OH})_2$, образуется в виде коричневого осадка при обработке щелочью синего раствора RuCl_2 . Соединение $\text{Ru}(\text{OH})_2$ мало устойчиво и легко окисляется, превращаясь в $\text{Ru}(\text{OH})_3$ черного цвета.

Хлорид рутения, RuCl_2 , получают действием хлора на порошкообразный металлический рутений, нагретый до 250° в трубке из тугоплавкого материала. Он представляет собой коричневый порошок, плохо растворимый в холодной воде, кислотах и щелочах и растворимый в спирте.

Гексацианорутенат(II) калия, $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, образует бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде.

Соединения трехвалентного рутения

Известно небольшое число простых и координационных соединений электроположительного трехвалентного рутения. В отличие от координационных простые соединения рутения(III) мало устойчивы.

Примеры соединений рутения(III): $\text{Ru}(\text{OH})_3$, RuF_3 , RuCl_3 , RuBr_3 , RuI_3 , Ru_2S_3 , кислотосоль типа $\text{Me}^I[\text{RuX}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I[\text{RuX}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{X}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$, $\text{Me}_3^I[\text{RuX}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), аммины, ацидоаммины, аквоаммины (с их изомерами) типа $[\text{RuAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{RuAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{RuAm}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{RuAm}_3\text{X}_3]$, $[\text{RuAm}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_3$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$ или $1/2\text{En}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), ацетилацетонат $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$. При нагревании гексамминов и пентаминов рутения(III) с растворами щелочей получают рутениевый красный $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{Cl}]\text{Cl}$, который применяется в качестве редокс-индикатора*. Хлоросоль рутения(III) окрашены в оранжевый или красный цвет, ацетилацетонат — в кроваво-красный.

Гидроокись рутения, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, образуется в виде черного осадка при обработке растворов солей рутения(III) щелочами или при окислении гидроокиси рутения(II).

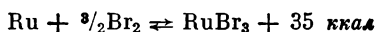
Хлорид рутения, RuCl_3 , получают действием хлора на нагретую до 125° $\text{Ru}(\text{OH})_3$ или на нагретый до 450° порошкообразный металлический рутений, а также при упаривании раствора RuO_4 в HCl в токе газообразного HCl :



* Индикатор окислительно-восстановительных реакций. —Прим. ред.

Ковалентное соединение RuCl_3 представляет собой блестящий коричнево-черный кристаллический порошок с плотностью $3,41 \text{ г/см}^3$; оно плохо растворимо в воде и кислотах, гидролизуется теплой водой, разлагается на элементы при нагревании до 627° , восстанавливается при нагревании водородом или металлическим цинком в кислой среде. При действии хлоридов щелочных металлов на трихлорид рутения образуются хлоро- и хлороаквосоли типа $\text{Me}_2[\text{RuCl}_5]$ и $\text{Me}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$.

Бромид рутения, RuBr_3 , получают нагреванием смеси исходных элементов или упариванием раствора, полученного обработкой $\text{Ru}(\text{OH})_3$ бромистым водородом HBr .



Ковалентное соединение RuBr_3 представляет собой черный порошок, который разлагается на элементы при нагревании до 600° .

Иодид рутения, RuI_3 , образуется прямым взаимодействием элементов при нагревании или обработкой RuCl_3 иодидом калия или $\text{Ru}(\text{OH})_3$ иодистым водородом.

Ковалентное соединение RuI_3 представляет собой черный кристаллический порошок, разлагающийся на элементы при нагревании до 127° .

Соединения четырехвалентного рутения

Известно небольшое число устойчивых соединений четырехвалентного рутения. В качестве примеров можно привести RuO_2 , $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}(\text{OH})_4$, RuCl_4 , $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, RuS_2 , $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$, ацидосоли типа $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$, $\text{Me}_2[\text{RuCl}_5(\text{OH})]$, $\text{Me}_2[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (где $\text{Me}^+ = \text{K}^+$ или Na^+) и полиядерные комплексы $\text{Me}_4[\text{Cl}_5\text{Ru} - \text{O} - \text{RuCl}_5]$.

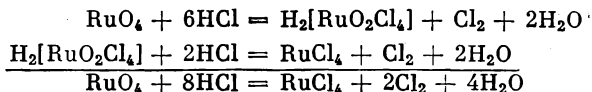
Оксид рутения, RuO_2 , получают нагреванием порошкообразного металлического рутения в кислороде при 600° или прокаливанием сульфида рутения(IV) в токе кислорода:



Оксид рутения(IV) представляет собой синие тетраэдрические кристаллы со структурой кристаллической решетки типа рутила; (плотность $6,97 \text{ г/см}^3$, т. пл. 955° , очень устойчива, разлагается только при нагревании до 1127° , плохо растворима в воде и кислотах, восстанавливается до металлического рутения водородом или окисью углерода при нагревании).

Известно соединение $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}(\text{OH})_4$ черного цвета, плохо растворимое в воде и спирте, растворимое в кислотах, разлагающееся при нагревании.

Хлорид рутения, RuCl_4 , образуется при действии HCl на четырехокись рутения:

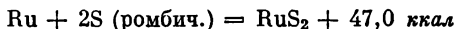


Ковалентное соединение RuCl_4 коричневого цвета, разлагается при нагревании на элементы, превращается в $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ под действием воды или в RuO_2 при прокаливании в кислороде, восстанавливается до металла при нагревании в токе водорода.

При действии хлоридов щелочных металлов на RuCl_4 образуются гексахлорорутенаты(IV) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{RuCl}_6]$ и декахлор- μ -оксидорутенаты(IV) $\text{Me}_4^{\text{I}}[\text{Cl}_5\text{Ru} - \text{O} - \text{RuCl}_5]$.

Пентагидрат $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гигроскопичные коричневые ромбоэдрические кристаллы, легко растворимые в воде и спирте.

Сульфид рутения, RuS_2 , встречается в природе в виде минерала лаурита и может быть получен при нагревании смеси порошкообразного металлического рутения с серой в кварцевой трубке без доступа воздуха или при действии сероводорода на растворы солей рутения(IV):



Соединение RuS_2 представляет собой серовато-черные кристаллы с плотностью $6,99 \text{ г/см}^3$; оно плохо растворимо в воде, кислотах, царской водке, растворяется в расплавленных щелочах и разлагается выше 1185° на элементы.

Соединения пятивалентного рутения

Пятивалентное состояние не характерно для рутения, и как следствие известно очень немного соединений рутения(V), например RuF_5 и $\text{Cs}[\text{RuF}_6]$.

Фторид рутения, RuF_5 , получают действием фтора на нагретый до 300° в платиновой трубке порошок металлического рутения.

Ковалентное соединение RuF_5 представляет собой прозрачные темно-зеленые кристаллы с плотностью $2,963 \text{ г/см}^3$, т. пл. 101° и т. кип. 272° ; RuF_5 разъедает стекло, разлагается водой и восстанавливается иодом по уравнению

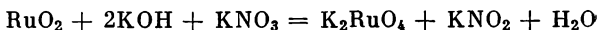
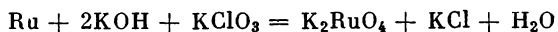
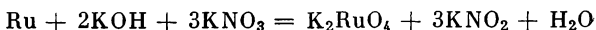


Соединения шестивалентного рутения

Соединения шестивалентного рутения, например рутенаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$, — наиболее устойчивые соединения рутения.

Известны также такие соединения рутения(VI), как хлорорутенаты(VI) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb}^+$ или K^+) и гексафторид рутения RuF_6 .

Рутенат калия, $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осаждается при концентрировании оранжевого водного раствора, полученного растворением в воде холодного расплава, образовавшегося при действии расплавленной окислительно-щелочной смеси ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$) на порошок металлического рутения или окись рутения(IV):

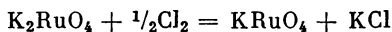


Соединение $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой темно-зеленые тетраэдрические кристаллы; они растворимы в воде, дегидратируются при нагревании до 200° , разлагаются в вакууме выше 400° . Это соединение восстанавливается водородом до RuO_2 или металлического рутения и превращается в KRuO_4 под действием разбавленных кислот.

Соединения семивалентного рутения

В качестве примеров соединений семивалентного рутения можно назвать перрутенаты $\text{Me}^{\text{I}}\text{RuO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ или Na^+), которые проявляют некоторое сходство с перманганатами и перренатами.

Перрутенат калия, KRuO_4 , выделяется при упаривании на холоду окрашенного в зеленый цвет раствора, полученного окислением концентрированного раствора $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ газообразным хлором или жидким бромом.



При длительном пропускании газообразного хлора через раствор рутената калия образуется четырехокись рутения RuO_4 в виде золотистых игл.

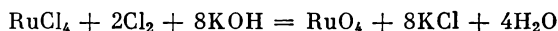
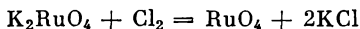
Соединение KRuO_4 представляет собой черные тетрагональные кристаллы, выше 200° оно разлагается с выделением кислорода (аналогично перманганатам), под действием щелочей превращается в рутенаты:



Соединения восьмивалентного рутения

Четырехокись рутения, RuO_4 , получают прокаливанием металлического рутения в кислороде при температуре выше 1000° , действием гипохлоритов щелочных металлов на порошкообразный металлический рутений при комнатной температуре, обра-

боткой хлором растворов рутенатов щелочных металлов или растворов солей рутения (соответствующих различным степеням окисления), обработанных избытком едкого кали:



Соединение RuO_4 представляет собой золотисто-желтые (или оранжевые) ромбоэдрические кристаллы с плотностью 3,29 г/см. и т. пл. 25,5° (27° в случае оранжевой модификации); разлагается со взрывом на RuO_2 и кислород при нагревании ниже температуры кипения (т. кип. 108°) и превращается в рутенаты под действием щелочей.



Пары четырехоксида рутения имеют сильный запах озона, они токсичны. Ковалентное соединение RuO_4 — сильный окислитель, попадая на кожу, вызывает почернение, со спиртом взаимодействует со взрывом, окисляет конц. HCl и растворяется в воде и четыреххлористом углеороде.



Металлоорганические соединения

Известны карбонильные соединения рутения $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, галогениды карбонилрутения $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Br}_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}$ и галогениды дициклопентадиенилрутения $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ru}]\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

Пентакарбонил рутения, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, получают действием окиси углерода на порошкообразный металлический рутений при температуре 200° и давлении 200 ат или на триодид рутения в присутствии порошка металлического серебра (170°, давление 450 ат).

Соединение $\text{Ru}(\text{CO})_5$ представляет собой летучую бесцветную жидкость, которая затвердевает при температуре -22°, превращаясь в бесцветные кристаллы, растворимые в спирте, хлороформе и бензоле. $\text{Ru}(\text{CO})_5$ превращается в $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ под действием ультрафиолетовых лучей и в $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ и $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ при нагревании до 50°.

Эннекарбонил рутения, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, образуется при нагревании (50°) раствора $\text{Ru}(\text{CO})_5$ в бензоле или при облучении $\text{Ru}(\text{CO})_5$ ультрафиолетовыми лучами.

Соединение $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ представляет собой оранжевые гексагональные кристаллы, устойчивые на воздухе и на свету, растворимые в воде и бензоле; при нагревании до 150° разлагаются, под действием иода образуют $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$, с окисью азота дают $\text{Ru}(\text{NO})_5$.

Додекакарбонил рутения, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, представляет собой зеленые кристаллы.

Диодид дикарбонилрутения, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, получают действием углерода на триодид рутения при нормальном давлении или обработкой иодом карбонила $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$.



Диамагнитное соединение $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ коричневого цвета, очень устойчиво, обладает низким давлением пара, взаимодействует с пиридином и цианидом калия, образуя $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Py}_2\text{I}_2$ и $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{I}_2]$ соответственно.

Бромид карбонилрутения, $\text{Ru}(\text{CO})\text{Br}$, может быть получен действием окиси углерода на RuBr_3 при температуре 183° и давлении 350 ат. Это бесцветные кристаллы, которые медленно разлагаются водой, восстанавливают аммиачный раствор нитрата серебра и разлагаются выше 200° .



ОСМИЙ Os

$Z = 76$, ат. вес = 190,2

Валентность (II), (III), IV, (V), VI, (VIII)

Массовые числа природных изотопов 192, 190, 189, 188, 187, 186, 184

Электронная структура атома осмия: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^6 \cdot 6s^2$.
Электронная структура атома осмия и катиона Os^{4+} для 5d- и 6s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Осмий был открыт в 1803 г. Теннантом в нерастворимой фракции, полученной при действии царской водки на сырую платину. Название «осмий» происходит от греческого слова *osme*, что означает «пахучий», поскольку пары четырехоксида осмия OsO_4 обладают очень неприятным запахом.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе осмий находится в смеси с иридием в минерале невянскит (осмиридий), который содержит 21,0—49,3% осмия и представляет собой белые или светло-серые гексагональные пластинчатые кристаллы с плотностью 17—22 г/см³ и твердостью

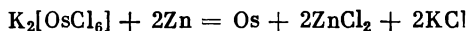
6—7 по шкале Мооса. Вместе с невьянским часто встречается минерал сысертскит, содержащий осмий, придий (иногда рутений) и представляющий собой светло-серые гексагональные кристаллы с плотностью 17,8—22,5 г/см³ и твердостью 6 по шкале Мооса. Осмий часто встречается в минералах платины, иногда в остатках от переработки золотоносных руд. Содержание осмия в земной коре равно $5 \cdot 10^{-6}$ вес. %. Залежи, содержащие осмий, встречаются в СССР, США, Тасмании, Австралии и Южной Африке.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ОСМИЯ

Осадок, полученный после обработки царской водкой сырой платины, невьянскаита или сысертскита, нагревают с царской водкой в специальном дистилляционном аппарате или прокалывают в трубке из тугоплавкого стекла в токе NO₂ при 300° с целью получения летучей четырехокиси осмия OsO₄. Отгоняющаяся OsO₄ улавливается раствором NaOH (или смесью растворов NaOH с Na₂S) в виде осмата натрия Na₂OsO₄ · nH₂O (или смеси Na₂OsO₄ · nH₂O с OsS₄). При обработке раствора осмата натрия тиосульфатом натрия и хлоридом аммония выпадает осадок хлорида тетраамминодиоксоосмия(VI) [OsO₂(NH₃)₄]Cl₂.

При прокаливании комплекса [OsO₂(NH₃)₄]Cl₂ в атмосфере водорода образуется губчатый металлический осмий, который для очистки промывают соляной и плавиковой кислотами, а затем сильно нагревают в токе водорода.

Металлический осмий получают также восстановлением окислов OsO, Os₂O₃, OsO₂, OsO₄ водородом при нагревании или гексахлороосмата (IV) калия K₂[OsCl₆] цинком в кислой среде:



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В слитках осмий представляет собой блестящий серебристо-белый металл с плотнейшей гексагональной решеткой. В порошкообразном состоянии металл черного цвета.

Металлический осмий имеет плотность 22,70 г/см³ (самый тяжелый среди платиновых металлов), т. пл. 2727°, т. кип. 4230° (наиболее тугоплавкий среди платиновых металлов) и твердость 7 по шкале Мооса (твердый и хрупкий металл, с трудом поддающийся переработке давлением).

Известны сплавы осмия с иридием, платиной, палладием и рутением.

С химической точки зрения металлический осмий во многом сходен с металлическим рутением; это инертный металл, обладаю-

щий высокой стойкостью к действию многих химических реагентов.

При обычной температуре порошкообразный металлический осмий медленно окисляется на воздухе до OsO_4 . Порошок металлического осмия, нагретый до $212\text{--}500^\circ$ на воздухе, быстро превращается в летучую четырехокись осмия. На стенках сосудов, в которых хранится металлический осмий, оседает черный порошок OsO_2 , который образуется в результате восстановления OsO_4 под действием следов органических соединений.

Осмиевая чернь (порошок) поглощает водород.

При нагревании металлический осмий взаимодействует с галогенами, серой, фосфором и мышьяком, образуя OsF_8 , OsF_6 , OsF_5 , OsF_4 , OsCl_4 , OsCl_3 , OsS_2 , OsP_2 и др.

Расплавленные окислительно-щелочные смеси ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{KOH} + \text{K}_2\text{O}_2$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$) растворяют металлический осмий с образованием осматов $\text{Me}^{\text{I}}\text{OsO}_4$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ или Na^+). При подкислении водных растворов осматов получают четырехокись и двуокись осмия.

Нормальный потенциал системы Os/Os^{2+} равен $+0,85$ в, поэтому металлический осмий не взаимодействует с кислотами и даже царской водкой в отсутствие кислорода.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря большой твердости и высокой температуре плавления и кипения металлический осмий используется в качестве легирующего элемента для платины, палладия, иридия и иногда рутения.

Сплавы $\text{Os} - \text{Ir}$ применяются при изготовлении перьев для авторучек, иглолок для циркулей, электрических контактов и др. Сплавы $\text{Os} - \text{Pt}$, как и порошок металлического осмия, служат катализаторами при синтезе аммиака, окислении углеводородов, гидрировании ацетона и в других реакциях.

Раньше из металлического осмия изготавливались нити накала для электрических ламп.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны двух-, трех-, четырех-, пяти-, шести- и восьмивалентные соединения осмия. Наиболее многочисленны и устойчивы соединения четырех- и шестивалентного осмия.

В табл. 63 приведены формулы некоторых соединений осмия, сгруппированных по валентности.

Наряду с простыми известны многочисленные комплексные соединения осмия, а также его металлоорганические производные.

Таблица 63

Соединения осмия(II)	OsO, OsCl ₂ , OsBr ₂ , OsI ₂ , OsS ₂ , OsSe ₂ , OsTe ₂ , OsSO ₃ , K ₄ [Os(CN) ₆]·3H ₂ O
Соединения осмия(III)	Os ₂ O ₃ , (OsCl ₃) _n , OsCl ₃ ·3H ₂ O, Os(NO ₃) ₃ , K ₃ [OsCl ₆], K ₂ [Os(NO ₂) ₅], K ₂ [Os(NO)Cl ₅]
Соединения осмия(IV)	OsO ₂ ·2H ₂ O, OsO ₂ , OsF ₄ , OsCl ₄ , OsBr ₄ , OsI ₄ , K ₂ [OsX ₆] (где X = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻) OsS ₂
Соединения осмия(V)	OsF ₅ , Na[OsF ₆]
Соединения осмия(VI)	OsF ₆ , MeI ₂ OsO ₄ , MeI ₂ OsO ₄ ·nH ₂ O, MeI[OsO ₂ Cl ₄], MeI[OsO ₃ Cl ₂], MeI[OsNCl ₄], Me ₂ [OsNCl ₅], Me ₂ [OsO ₂ (C ₂ O ₄) ₂], Me ₂ [OsO ₂ (NO ₂) ₄] (где MeI = K ⁺ и Na ⁺), [OsO ₂ (NH ₃) ₄]Cl ₂
Соединения осмия(VIII)	OsO ₄ , OsF ₈ , OsS ₄

Соединения двухвалентного осмия

Известно ограниченное число соединений двухвалентного осмия, которые, как правило, неустойчивы и окрашены в темный цвет. Примеры соединений осмия(II): OsO, OsCl₂, OsBr₂, OsI₂, OsS₂, OsSe₂, OsTe₂, OsSO₃, K₄[Os(CN)₆]·3H₂O.

Оксид осмия, OsO, получают нагреванием смеси порошкообразного осмия, сульфита осмия(II) OsSO₃ и карбоната натрия в токе двуокиси углерода.

Оксид OsO представляет собой серовато-черный порошок, плохо растворимый в воде и кислотах.

Хлорид осмия, OsCl₂, получают нагреванием хлорида осмия OsCl₃ при 500° и пониженном давлении:



Соединение OsCl₂ представляет собой расплывающийся на воздухе темно-коричневый порошок, плохо растворимый в воде и щелочах, растворимый в спирте, эфире и азотной кислоте, образующий Os(CO)₃Cl₂ при нагревании с окисью углерода выше 220°.

Иодид осмия, OsI₂, представляет собой зеленое твердое вещество, которое образуется при обработке кислых растворов солей

осмия(IV) иодидом калия:



Гексацианоосмат(II) калия, $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осаждается в виде желтых моноклинных кристаллов при обработке цианистым калием щелочного раствора четырехокси осмия.

Соединения трехвалентного осмия

Трехвалентное состояние не характерно для осмия. Известно небольшое число соединений осмия(III), большинство которых окрашено в темные цвета. В качестве примеров соединений осмия(III) можно назвать Os_2O_3 , $(\text{OsCl}_3)_n$, $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Os}(\text{NO}_3)_3$, $\text{K}_3[\text{OsCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO}_2)_5]$, $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ и др.

Оксид осмия, Os_2O_3 , получают восстановлением OsO_4 порошкообразным металлическим осмием при нагревании или нагреванием солей осмия(III) с карбонатом натрия в токе двуокиси углерода.

Оксид Os_2O_3 представляет собой темно-коричневый порошок (или медно-красные чешуйки), плохо растворимый в воде.

Полимер трихлорида осмия, $(\text{OsCl}_3)_n$, получается при быстром охлаждении паров, выделяющихся при нагревании металлического осмия в хлоре при 1050° .

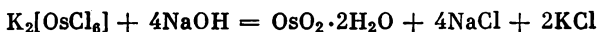
Полимер $(\text{OsCl}_3)_n$ представляет собой гигроскопичные коричневые кубические кристаллы, которые легко растворяются в воде и спирте. Он разлагается на OsCl_2 и Cl_2 выше 500° , превращается в OsO_4 при продолжительном кипячении с HNO_3 .

Известен тригидрат $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — зеленые кристаллы, растворимые в воде и спирте и разлагающиеся при сильном нагревании.

Соединения четырехвалентного осмия

Известно много устойчивых соединений четырехвалентного осмия, например $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, OsO_2 , OsF_4 , OsCl_4 , OsBr_4 , OsI_4 , $\text{K}_2[\text{OsX}_6]$ (где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-), OsS_2 .

Гидратированную окись осмия(IV), $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают нагреванием солей осмия(IV) с едким натром или карбонатом натрия в токе двуокиси углерода или гидролизом гексахлороосматов $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ при нагревании:



Соединение $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой темно-синий порошок; оно плохо растворимо в воде и кислотах, дегидратируется, превращаясь в OsO_4 и металлический осмий при нагревании

выше 460° , восстанавливается до металла водородом при нагревании.

Безводная окись осмия(IV), OsO_2 , получается нагреванием тонкодисперсного металлического осмия в парах OsO_4 и представляет собой коричнево-красные гексагональные кристаллы с плотностью $7,91 \text{ г/см}^3$, плохо растворимые в воде и кислотах, разлагающиеся выше 500° .

Фторид осмия, OsF_4 , получают пропусканием фтора над нагретым до 280° металлическим осмием. При этом OsF_4 , как правило, загрязнен OsF_5 , OsF_6 и OsF_8 .

Фторид осмия представляет собой коричневый порошок, который разлагается водой или при сильном нагревании.

Хлорид осмия, OsCl_4 , получают обработкой четырехокси осмия конц. HCl или охлаждением коричнево-желтых паров, образующихся при пропускании хлора над нагретым до $650\text{--}700^{\circ}$ металлическим осмием.

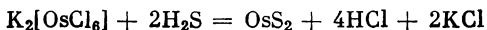
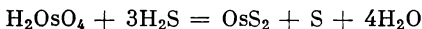
Хлорид осмия представляет собой коричнево-красные игольчатые кристаллы, которые водой медленно переводятся в $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, разлагаются при нагревании до 323° и образуют с хлоридами щелочных металлов гексахлороосматы $\text{Me}_2^I[\text{OsCl}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$).

Гексахлороосматы, $\text{Me}_2^I[\text{OsCl}_6]$, восстанавливаются цинком в кислой среде до металлического осмия.

Бромид осмия, OsBr_4 и *йодид осмия*, OsI_4 , получают нагреванием на водяной бане четырехокси осмия с концентрированным водным раствором HBr или HI .

Известны гексабромосматы типа $\text{Me}_2^I[\text{OsBr}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$ или Na^+).

Сульфид осмия, OsS_2 , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании, пропусканием сероводорода через нейтральный раствор осмиевой кислоты или через раствор гексахлороосмата(IV) калия, а также действием сероводорода на окисульфид осмия при высокой температуре.



Сульфид осмия представляет собой черные кубические кристаллы; он плохо растворим в воде и спирте, разлагается при сильном нагревании, при нагревании на воздухе превращается в OsO_4 , в атмосфере водорода восстанавливается до металла.

Соединения пятивалентного осмия

Пятивалентное состояние не характерно для осмия. Известно очень немного соединений пятивалентного осмия, например OsF_5 , $\text{Na}[\text{OsF}_6]$.

Соединения шестивалентного осмия

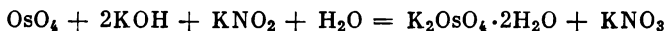
Известны многочисленные соединения шестивалентного осмия. Примеры соединений осмия (VI): OsF_6 (единственный гексагалогенид), осматы $\text{Me}^{\text{I}}\text{OsO}_4$ или $\text{Me}^{\text{I}}\text{OsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, хлорооксоосматы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{OsO}_3\text{Cl}_2]$, хлоронитридоосматы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{OsNCl}_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{OsNCl}_5]$, оксалатооксоосматы $\text{Me}^{\text{I}}[\text{OsO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, нитрооксоосматы $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$ и редко Na^+), хлорид тетраминодиоксоосмия(VI) $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

Наиболее устойчивы из соединений осмия(VI) осматы.

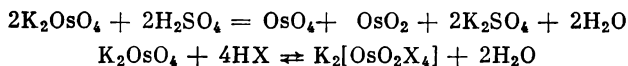
Гексафторид осмия, OsF_6 , получают вместе с OsF_4 и OsF_8 при нагревании металлического осмия в среде фтора.

Фторид осмия представляет собой желтые кристаллы с т. пл. $34,5^\circ$ и т. кип. $47,5^\circ$; OsF_6 действует на стекло, гидролизуется водой, превращаясь в OsO_4 , OsO_2 и выделяя HF , взаимодействует со многими металлами и неметаллами. Пары фторида осмия бесцветны и токсичны.

Осмаг калия, $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают восстановлением нитритом калия или спиртом четырехокси осмия в растворе едкого кали:



Соединение $\text{K}_2\text{OsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой фиолетовые октаэдрические кристаллы, которые выше 200° теряют кристаллизационную воду в инертном газе, превращаются в OsO_4 при нагревании на воздухе и разлагаются кислотами:



Соединения восьмивалентного осмия

Известно небольшое число соединений восьмивалентного осмия, обладающих сильными окислительными свойствами.

Четырехокись осмия, OsO_4 , получают окислением тонкоизмельченного порошка металлического осмия кислородом при комнатной температуре, на воздухе или в парах воды при температуре выше 212° , действием азотной кислоты на окислы осмия низших степеней окисления.

Соединение OsO_4 представляет собой диамагнитные светло-желтые моноклинные кристаллы с плотностью $4,906 \text{ г/см}^3$, т. пл. 42° и т. кип. 131° (легко летуче, очищается перегонкой); обладает резким запахом, растворимо в воде, спирте и эфире. Пары четырехокси осмия очень токсичны и действуют на слизистые оболочки глаз и органов дыхания.

Водный раствор четырехокси осмия не обладает кислотными свойствами; он служит для окрашивания биологических препаратов, изучаемых под микроскопом при идентификации жиров, кото-

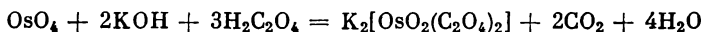
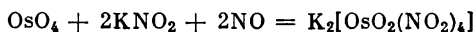
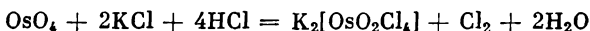
рые восстанавливают OsO_4 до $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — соединения синего цвета.

Четырехокись осмия является энергичным окислителем (по отношению к конц. HCl и различным органическим веществам) и может быть восстановлена до OsO_2 или металлического осмия:



При действии OsO_4 на гидроокись калия образуется $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$.

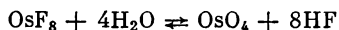
Четырехокись осмия превращается в хлоро-, нитро- или оксалоатмоксосмататы по уравнениям:



Во многих реакциях четырехокись осмия служит катализатором.

Октафторид осмия, OsF_8 , образуется при быстром охлаждении паров, полученных пропусканием фтора над нагретым до 250° металлическим осмием.

Соединение OsF_8 представляет собой желтые кристаллы с т. пл. $34,4^\circ$ и т. кип. $47,3^\circ$; OsF_8 разлагается при нагревании выше 225° , обладает окислительными свойствами, при попадании на кожу вызывает ожоги, взаимодействуют с водой по уравнению

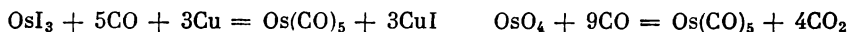


Тетрасульфид осмия, OsS_4 , осаждается в виде темно-коричневого осадка сероводородом из подкисленных растворов OsO_4 , а также может быть получен действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ или Na_2S на щелочные растворы четырехокси осмия.

Металлоорганические соединения

Известны карбонилы осмия $\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, галогениды карбонила осмия $\text{Os}(\text{CO})_4\text{X}_2$, $\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) и галогениды дициклопентадиенила $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{OsX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

Пентакарбонил осмия, $\text{Os}(\text{CO})_5$, получают действием окиси углерода на OsI_3 в присутствии металлической меди (температура 120° , давление 200 ат) или действием окиси углерода на четырехокись осмия при 100° и 50 ат .



Пентакарбонил осмия представляет собой бесцветную, летучую при комнатной температуре жидкость, которая затвердевает при -15° .

Эннеакарбонил осмия, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$, получают обработкой OsI_3 окисью углерода в присутствии меди; это желтые кристаллы, которые плавятся при 224° и очищаются сублимацией.

Дихлорид трикарбонилоسمия, $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$, получают действием окиси углерода на OsCl_3 при температуре 120° и давлении 200 ат.

Соединение $\text{Os}(\text{CO})_3\text{Cl}_2$ представляет собой бесцветные кристаллы, которые плавятся примерно при 270° и разлагаются выше 280° ; дихлорид плохо растворим в воде и большинстве кислот, при нагревании в кислороде превращается в OsO_4 .

РОДИЙ Rh

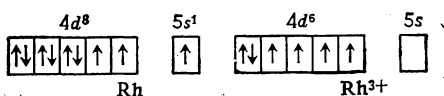
$Z = 45$; ат. вес = 102,905

Валентность (I), (II), III, (IV), (VI)

Массовое число единственного природного изотопа равно 103

Электронная структура атома родия: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 \cdot 4p^6 \cdot 4d^8 \cdot 5s^1$.

Электронная структура атома родия и катиона Rh^{3+} для 4d- и 5s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Родий был открыт (1803 г.) Волластоном, который, исследуя самородную платину, выделил красный комплексный хлорид и, восстанавливая последний водородом, получил новый металл; его название происходит от греческого слова rhodon, что означает «розовый», поскольку большинство солей родия окрашены в розовый цвет.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе родий встречается в качестве примеси в самородной платине ($\sim 1,3\%$ Rh), в невянските ($\sim 0,5-7,7\%$), в платиниридии, в лаурите RuS_2 , в самородном золоте некоторых месторождений, а также в ряде полиметаллических руд. Содержание родия в земной коре равно $1 \cdot 10^{-6}$ вес. %. Залежи родия находятся в Мексике, Бразилии, Южной Америке, СССР.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ

Родий может быть извлечен из самородной платины, руд или концентратов платиновых руд посредством различных химических процессов или с помощью ионообменных смол.

а) При действии царской водки на самородную платину, платиновые руды или их концентраты в раствор переходят родий, платина, палладий, железо и медь в виде простых хлоридов и хлоросоединений. Для удаления элементов неплатиновой группы к раствору добавляют железный или цинковый порошок. Осадок родия, платины, палладия и меди после промывания горячей водой, сушки и прокаливании обрабатывают разб. H_2SO_4 при нагревании, чтобы перевести в раствор железо и медь в виде $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Добавляя HCl и NH_4Cl к раствору, полученному растворением родия, платины и палладия в царской водке, переводят в осадок платину в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, а в раствор переходят анионы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. При обработке избытком разб. NH_4OH в осадок выпадает $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, а в растворе остается $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

б) Раствор, полученный действием царской водки на самородную платину, платиновые руды или их концентраты, выпаривают досуха, затем твердый остаток растворяют в воде и обрабатывают смесью карбоната и нитрита натрия для осаждения катионов Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} (в виде карбонатов) и с целью перевода в раствор анионов $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$. После обработки раствора газообразным хлором и NH_4Cl осаждается $(\text{NH}_4)_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, а в растворе остаются платина и палладий в виде комплексных анионов.

в) Смолой дауэкс-50 в Na-форме катионы неплатиновых металлов извлекаются из водных растворов, содержащих также и комплексные анионы $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. С помощью ионообменных смол можно извлечь и ионы амминохлоридов платиновых металлов.

Металлический родий получают в виде прошка восстановлением его солей водородом или щавелевой кислотой в кислой среде либо формальдегидом или гидразингидратом в щелочной среде. Действуя водородом на $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, при нагревании получают губчатый металлический родий, который охлаждают в токе CO_2 , чтобы предохранить от окисления.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии родий представляет собой блестящий серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. Порошкообразный родий серовато-черного цвета, вследствие чего его часто называют родиевой чернью. Тонкодисперсный металлический родий обладает пирофорными свойствами. Известен также коллоидный родий, который получают восстановлением гидразином трихлорида родия.

Металлический родий имеет плотность $12,42 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), т. пл. 1966° , т. кип. 3729° (тугоплавкий металл), твер-

дость 6 по шкале Мооса, поддается переработке, его можно вытягивать в проволоку и прокатывать при нагревании.

Расплавленный родий растворяет до 7% углерода, который выделяется в виде микроскопических кристаллов графита при охлаждении.

Известны сплавы родия с платиной, палладием, иридием и др.

Измельченный металлический родий поглощает водород.

С химической точки зрения металлический родий — неактивный элемент. При обычной температуре на воздухе металлический родий очень устойчив, а при нагревании примерно до 1000° или под действием окислительно-щелочных расплавов ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KClO}_3$) родий образует окислы Rh_2O_3 , RhO_2 .

При нагревании металлический родий взаимодействует с фтором, хлором, бромом, серой, фосфором, давая соответствующие соединения: RhF_3 , RhF_4 , RhCl_3 , RhBr_3 , Rh_2S_3 , Rh_2S_5 , Rh_2S_4 , Rh_9S_8 , RhP_3 , RhP_3 , RhP_2 , Rh_5P_4 , Rh_2P .

Сплавлением металлического родия с NaCl в атмосфере хлора можно получить $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, а при сильном нагревании металлического родия с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ или KHSO_4 получается $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$.

Металлический родий в виде порошка растворяется в царской водке, в H_2SO_4 и HCl в присутствии кислорода воздуха.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический родий применяют для покрытия поверхностей рефлекторов, поскольку такая поверхность обладает большой отражательной способностью. В радиотехнике применяют контакты, изготовленные из металлического родия или сплавов родий — платина. Металлический родий применяют в ювелирной промышленности, так как электролитически осажденный родий дает блестящие покрытия.

Родиевая чернь широко применяется в качестве катализатора (при гидрировании или дегидрировании многих соединений) или черного пигмента для нанесения рисунков на фарфор.

Сплавы родий — платина применяются в качестве катализаторов, в промышленности синтетических волокон, в ювелирном деле, для изготовления термпар и кончиков перьев в авторучках.

Из родий-иридиевых сплавов изготавливаются термоэлементы.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения родия(III); небольшое число соединений родия(II) и (IV) и несколько соединений родия(I) и (VI) мало устойчивы.

Таблица 64

Соединения двух- валентного ро- дия	RhO , RhF_2 , RhCl_2 , RhBr_2 , RhI_2 , RhS , $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}\{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4]\text{Cl}_2$
Соединения трех- валентного ро- дия	Rh_2O_3 , $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Rh}(\text{OH})_3$, RhF_3 , RhCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RhBr_3 , RhI_3 , $\text{Rh}(\text{SCN})_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rh_2S_3 , $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{MeI}[\text{RhX}_6]$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, NO_2^- , CN^- , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{MeI}[\text{RhCl}_5]$, $[\text{RhAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{Rh}(\text{Am})_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$, $[\text{RhAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{RhAm}_4\text{X}_2]\text{X}$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$ или $\frac{1}{2}\text{En}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$
Соединения четы- рехвалентного родия	RhO_2 , $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RhF_4

В табл. 64 приведены формулы некоторых соединений двух-, трех- и четырехвалентного родия. Кроме простых и координационных соединений родия, сгруппированных по валентности, указаны и его металлоорганические соединения.

Соединения двухвалентного родия

Известно немного соединений двухвалентного родия, например RhO , RhF_2 , RhCl_2 , RhBr_2 , RhI_2 , RhS , $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}\{\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4]\text{Cl}$, хелатное соединение с диметилглиоксимом.

Оксид родия, RhO , представляет собой черно-коричневое вещество, плохо растворимое в воде и кислотах.

Хлорид родия, RhCl_2 , получают нагреванием хлорида родия(III) при 950° ; это порошок, который может быть окрашен в различные цвета — от темно-коричневого до фиолетово-красного.

Сульфид родия, RhS , получают нагреванием металлического родия до красного каления в парах серы; он представляет собой темно-серые кристаллы, плохо растворимые в воде, кислотах и царской водке.

Соединения трехвалентного родия

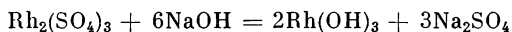
Известно большое число устойчивых соединений трехвалентного родия. В качестве примеров можно назвать Rh_2O_3 , $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Rh}(\text{OH})_3$, RhF_3 , RhCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, RhBr_3 , RhI_3 , $\text{Rh}(\text{SCN})_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Rh_2S_3 , $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 12, 15$), $\text{MeRh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где

$\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, ацидосоли типа $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{RhX}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ и $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{CN}^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}, \frac{1}{2}\text{SO}_3^{2-}, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{RhX}_5]$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$), гексаммины, аквопентаммины, ацидопентаммины, диацитотетраммины и триацитотриаммины типа $[\text{RhAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{RhAm}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$, $[\text{RhAm}_5\text{X}]\text{X}$, $[\text{RhAm}_4\text{X}_2]\text{X}$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, или $\frac{1}{2}\text{En}$, а $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) и $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$. Многие координационные соединения родия(III) обнаруживают сходство с аналогичными соединениями хрома(III) и кобальта(III).

Окись родия, Rh_2O_3 , получают нагреванием порошкообразного металлического родия, нитрата родия $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ или хлорида родия RhCl_3 на воздухе при 800° .

Окись родия представляет собой зеленые кристаллы со структурой корунда; она плохо растворима в воде, кислотах и царской водке, восстанавливается до металлического родия водородом при нагревании, разлагается на элементы при нагревании до 1200° , образуя промежуточные неустойчивые окислы RhO , Rh_2O .

При обработке растворов солей родия(III) $[\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, RhCl_3 , $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ щелочами или карбонатами щелочных металлов получается гидратированная окись родия, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или гидроокись родия, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, в виде желтого студнеобразного осадка; последний растворим в кислотах или избытке щелочи и превращается в Rh_2O_3 при обезвоживании:



Фторид родия, RhF_3 , можно получить действием фтора на нагретый до $500\text{--}600^\circ$ металлический родий:



Фторид родия представляет собой красные ромбические кристаллы с плотностью $5,28 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1127° , т. кип. 1227° , плохо растворимые в воде, кислотах и спирте.

Хлорид родия, RhCl_3 , получают действием газообразного хлора на порошкообразный металлический родий, нагретый до $250\text{--}300^\circ$, или дегидратацией $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выше 180° .



Хлорид родия представляет собой расплывающийся на воздухе красновато-коричневый порошок; он плохо растворим в воде и кислотах, сублимируется при 800° и выше 948° разлагается на элементы.

При упаривании солянокислого раствора $\text{Rh}(\text{OH})_3$ выпадают темно-красные кристаллы $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; соединение растворимо в воде и превращается в RhCl_3 путем нагревания выше 180° .

Действие металлического цинка на водный раствор хлорида родия приводит к образованию металлического родия.

При обработке раствора хлорида родия гидроокисью аммония получается хлорид хлоропентамина родия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ — желтый кристаллический осадок, растворимый в соляной кислоте:

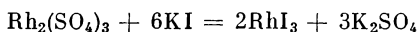


Бромид родия, RhBr_3 , получают прямым взаимодействием элементов ($\sim 250^\circ$):



Бромид родия образуется в виде коричневого порошка, который разлагается на элементы при нагревании до 527° . Комплексные аммины $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Br}_3$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$ являются производными RhBr_3 .

Иодид родия, RhI_3 , получают действием иодида калия на растворы солей родия(III) при кипячении:



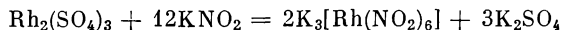
Иодид родия представляет собой черное вещество, плохо растворимое в воде, разлагающееся при 327° ; служит для приготовления некоторых комплексных аминов родия(III).

Сульфид родия, Rh_2S_3 , получают действием H_2S на RhCl_3 (360°); это серовато-черный порошок, устойчивый до 500° ; выше этой температуры на воздухе или в кислороде он воспламеняется и горит с образованием металлического родия.

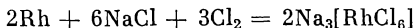
При пропускании сероводорода через нагретый водный раствор $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 100^\circ$) выпадает $\text{Rh}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$ — соединение серого цвета.

Известен также *гидросульфид родия*, $\text{Rh}(\text{HS})_3$, черного цвета, разлагающийся при нагревании.

Гексанитрородат(III)калия, $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, образуется в виде светло-желтого, растворимого в HCl осадка при обработке сульфата родия(III) нитритом калия:



Гексахлорородат(III)натрия, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, в виде красных триклинных кристаллов получают нагреванием металлического родия и хлорида натрия в атмосфере газообразного хлора:



Соединения четырехвалентного родия

Четырехвалентное состояние не характерно для родия. Из немногих соединений можно назвать RhO_2 , $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и RhF_4 .

Оксид родия, RhO_2 , получают сплавлением металлического родия с гидроокисью и нитратом калия ($800\text{—}900^\circ$); это твердое черное вещество.

Гидратированная окись родия, $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получается электролитическим окислением $\text{Rh}(\text{OH})_3$ в избытке щелочи или при окислении растворов солей родия(III) хлором в щелочной среде.

Соединение $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой оливково-зеленое твердое вещество, плохо растворимое в воде, растворимое в кислотах и щелочах, превращающееся в Rh_2O_3 при нагревании в атмосфере инертного газа.

Фторид родия, RhF_4 , получают нагреванием металлического родия до 50° в атмосфере фтора или пропусканием фтора над фторидом или хлоридом родия(III) (нагретыми до 500°).

Фторид родия представляет собой коричнево-красное вещество, которое очищается сублимацией при 550° .

Металлоорганические соединения

Известны карбонилы родия $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$, галогениды карбонилродия $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), галогениды дициклопентадиенилродия $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}]\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), а также соединение $\text{HRh}(\text{CO})_4$.

Октакарбонил родия, $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, получают действием окиси углерода на металлический родий при высоком давлении или пропусканием окиси углерода под давлением над иодидом родия(III), нагретым до $70\text{--}75^\circ$, в присутствии металлической меди.

Соединение $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ представляет собой оранжевые кристаллы, которые плавятся с разложением (76°).

Додекакарбонил родия, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, получают действием окиси углерода при низком давлении в присутствии металлической меди на RhCl_3 , нагретый до $\sim 100^\circ$. Это красные кристаллы, разлагающиеся при нагревании до 150° .

Тетракарбонилродиевая кислота, $\text{HRh}(\text{CO})_4$, получается действием окиси углерода и водорода на металлический родий при низком давлении.

Соединение $\text{HRh}(\text{CO})_4$ представляет собой желтую летучую жидкость, которая затвердевает при -10° и образует белый осадок с раствором HgCl_2 .

ИРИДИЙ Ir

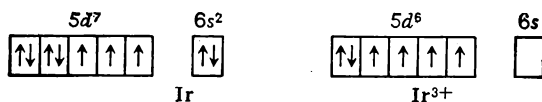
$Z = 77$; ат. вес = 192,2

Валентность (I), (II), III, IV, (V), (VI)

Массовые числа природных изотопов 193 и 191

Электронная структура атома иридия: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 5d^7 \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома иридия и катиона Ir^{3+} для $5d$ - и $6s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1803 г. Теннант отделил иридий от осмия из черного порошка, который остается после растворения сырой платины в царской водке. Название «иридий» происходит от греческого слова *iridis*, что означает «радуга», поскольку растворы солей иридия многоцветны.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе иридий встречается в самородном состоянии и вместе с осмием, платиной, рутением и родием в минералах невяньските и сысертските, упомянутых при описании распространенности в природе осмия. В невяньските содержится 46,8—77,2 вес. % иридия.

Иридий был найден в метеоритном железе, его присутствие установлено в фотосфере Солнца.

Содержание иридия в земной коре $1 \cdot 10^{-6}$ вес. %. Залежи иридия находятся в СССР, США, Канаде и Тасмании.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ

Иридий извлекают из различных видов осмиридия из нерастворимой в царской водке фракции самородной платины, из анодного шлама и из карбонильных остатков, образующихся в процессе рафинирования никеля.

Разновидности осмиридия или трудно растворимые в царской водке фракции от обработки самородной платины сплавляются с BaO_2 . После охлаждения расплав обрабатывают водой, растворяют в царской водке и многократным упариванием с соляной кислотой осаждают двуокись кремния. Затем отфильтровывают BaSO_4 (образующийся при осаждении иона Ba^{2+} серной кислотой) и хлоридом аммония осаждают из раствора ацидосоли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ — соединение красновато-желтого цвета.

При термическом разложении (или при нагревании в атмосфере водорода) соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ образуется губчатый металлический иридий.

Для отделения иридия от рутения сплавы иридий — рутений сплавляют с окислительно-щелочной смесью $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ и после охлаждения обрабатывают водой для перевода в раствор рутения в виде $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и для осаждения иридия в виде $\text{Ir}(\text{OH})_3$. Затем рутенат калия $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ превращают в $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$, а $\text{Ir}(\text{OH})_3$ — в $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$.

Для удаления неплатиновых металлов из водных растворов гексахлоросолей платиновых металлов применяют смолу дауэкс-50 в Na-форме.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии иридий представляет собой блестящий серебристо-белый металл с кубической гранцентрированной структурой. В порошкообразном состоянии он черного цвета.

Металлический иридий имеет плотность $22,65 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), т. пл. 2454° , т. кип. 4130° (тугоплавкий), твердость 6,25 по шкале Мооса. Иридий хрупок и с трудом перерабатывается давлением (прокатывается и протягивается при $1200\text{—}1300^\circ$). Электропроводность иридия примерно в 16 раз больше, чем у ртути.

При действии соляной кислоты на сплавы $\text{Ir} - \text{Zn}$ образуется тонкодисперсный порошок иридия, который может взрываться и теряет эту способность после продолжительного нагревания при $100\text{—}200^\circ$.

В отличие от металлического иридия в компактном состоянии порошкообразный иридий (соответственно иридиевая чернь) поглощает водород.

Расплавленный металлический иридий растворяет углерод, который при охлаждении выделяется в виде кристалликов графита, сильно увеличивая хрупкость металла.

Известны сплавы иридия с платиной, осмием, рутением, родием, медью и цинком.

С химической точки зрения иридий — инертный металл; он очень устойчив к действию многих химических реагентов.

На воздухе при обычной температуре металлический иридий не изменяется; при нагревании до 700° превращается в IrO_2 .

При повышенной температуре порошкообразный металлический иридий взаимодействует с фтором, хлором, бромом, иодом, серой, фосфором, образуя соответствующие соединения: IrF_6 , IrCl_4 , IrCl_3 , IrCl_2 , IrCl , IrBr_3 , IrI_3 , Ir_2S_3 , IrS_2 , Ir_3S_8 — коричневый, Ir_2P — серо-синий, IrP_2 — серовато-черный.

Металлический иридий не взаимодействует с кислотами и царской водкой, но растворяется в окислительно-щелочных расплавах ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$) и в расплавленном $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

При сильном нагревании металлического иридия с KCl в атмосфере хлора образуется $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$.

ПРИМЕНЕНИЕ

Из металлического иридия изготавливают катоды (которые не амальгамируются), контакты для магнето, провода для свечей двигателей внутреннего сгорания, лабораторную посуду и инструменты.

Порошкообразный иридий применяют в качестве катализатора в реакциях превращения кислорода в озон, хлорной воды в хлорноватистую кислоту и в других реакциях.

Из иридий-осмиевых сплавов делают кончики перьев в авторучках, опорные оси для стрелок морских компасов, а также эталоны для точного измерения длины.

Сплавы иридий — платина применяются для изготовления термоэлементов, эталонов для измерения длины кислотостойкой химической аппаратуры и в ювелирном деле.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения трех- и четырехвалентного иридия и ограниченное число соединений одно-, двух-, пяти- и шестивалентного иридия с низкой устойчивостью.

Таблица 65

Соединения двухвалентного иридия	IrCl_2 , IrBr_2 , IrI_2 , IrS , $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{CN})_6]$
Соединения трехвалентного иридия	Ir_2O_3 , $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_3$, IrCl_3 , IrBr_3 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrI_3 , $\text{Ir}(\text{CN})_3$, $\text{Ir}(\text{SCN})_3$, Ir_2S_3 , $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeIr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ti^+), $\text{K}_3[\text{IrX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^- , CN^- , $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{SO}_3^-$), $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$, $[\text{IrAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{IrAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{IrAm}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{IrAm}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, $1/2\text{En}$, Py , и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{IrCl}_6]$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})][\text{IrCl}_6]$
Соединения четырехвалентного иридия	IrO_2 , $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_4$, IrF_4 , IrCl_4 , IrI_4 , IrS_2 , $\text{MeI}[\text{IrX}_6]$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ и $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
Соединения шестивалентного иридия	IrO_3 , IrF_6 , IrOF_4 , IrS_3

В табл. 65 приведены формулы некоторых соединений двух-, трех-, четырех- и шестивалентного иридия.

Помимо простых и координационных соединений иридия, сгруппированных по валентности, указаны и его металлоорганические соединения.

Соединения одновалентного иридия

Одновалентное состояние не характерно для иридия. Известно немного соединений иридия(I), например IrCl и галогениды карбонилиридия типа $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

Хлорид иридия, IrCl , получают действием газообразного хлора на металлический иридий, нагретый до температуры выше 773° , а также термическим разложением IrCl_3 или IrCl_2 при температуре выше 773° .

Хлорид иридия представляет собой медно-красные кристаллы, которые разлагаются на компоненты при нагревании выше 798° .

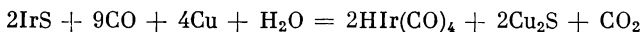
Соединения двухвалентного иридия

Известно ограниченное число соединений двухвалентного иридия. В качестве примеров можно назвать IrCl_2 , IrBr_2 , IrI_2 , IrS , $\text{K}_4[\text{Ir}(\text{CN})_6]$, $[\text{IrD}_2\text{H}_2\text{NH}_4\text{X}]$, где D_2H_2 означает две молекулы диметилглиоксима без двух атомов водорода.

Хлорид иридия, IrCl_2 , получают нагреванием губчатого металлического иридия или хлорида иридия IrCl_3 в токе хлора при 763° .

Соединение IrCl_2 представляет собой блестящие темно-зеленые кристаллы, плохо растворимые в кислотах и щелочах и разлагающиеся при нагревании до 773° на IrCl и хлор, а выше 798° — на составные элементы.

Сульфид иридия, IrS , получают нагреванием металлического иридия в парах серы; это блестящее темно-синее твердое вещество, которое плохо растворимо в воде и кислотах, растворяется в K_2S и взаимодействует с влажной окисью углерода в присутствии меди:



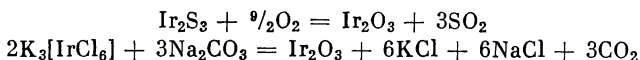
Соединения трехвалентного иридия

Известно большое число устойчивых соединений трехвалентного иридия. Примеры соединений иридия(III): Ir_2O_3 , $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_3$, IrCl_3 , IrBr_3 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrI_3 , $\text{Ir}(\text{CN})_3$, $\text{Ir}(\text{SCN})_3$, Ir_2S_3 , $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^I\text{Ir}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+), $\text{K}_3[\text{IrX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^- , CN^- , $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$), $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$, $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$, $[\text{IrAm}_6]\text{X}_3$, $[\text{IrAm}_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{IrAm}_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{IrAm}_5(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_3$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, $1/2\text{En}$, Py и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-),

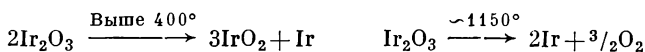
а также дидерные комплексы $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6][\text{IrCl}_6]$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot [\text{IrCl}_6]$.

Координационные соединения трехвалентного иридия относятся к наиболее устойчивым соединениям иридия.

Оксид иридия, Ir_2O_3 , получают при легком прокаливании сульфида иридия(III) или при нагревании $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с Na_2CO_3 :



Соединение Ir_2O_3 представляет собой твердое темно-синее вещество, плохо растворимое в воде и спирте, растворимое в H_2SO_4 , разлагающееся при нагревании выше 400° :



При действии щелочей на раствор $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ в атмосфере двуокиси углерода получают $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_3$ в виде оливково-зеленого осадка; последний реагирует со щелочами, превращается в $\text{IrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ под действием азотной кислоты или кислорода, при нагревании разлагается на $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и металлический иридий.

Хлорид иридия, IrCl_3 , образуется при действии хлора на порошкообразный (или губчатый) металлический иридий, нагретый до 600° :

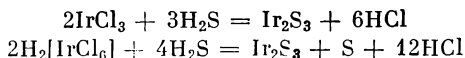


Соединение IrCl_3 оливково-зеленого цвета, имеет плотность $5,30 \text{ г/см}^3$; оно летуче, плохо растворимо в воде, кислотах и щелочах, разлагается на IrCl_2 и хлор при 765° , на IrCl и хлор при 773° , на элементы при температуре выше 798° .

Бромид иридия, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, осаждается при упаривании раствора $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в бромистоводородной кислоте. Бромид $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образует оливково-зеленые кристаллы, растворимые в воде, плохо растворимые в спирте, дегидратирующиеся при нагревании до $105\text{--}120^\circ$. Безводная соль IrBr_3 при сильном нагревании разлагается на элементы.

Иодид иридия, IrI_3 , представляет собой твердое зеленое вещество, слабо растворимое в холодной воде и спирте, растворимое в теплой воде и разлагающееся при нагревании до 427° .

Сульфид иридия, Ir_2S_3 , получают пропусканием сероводорода через подкисленный соляной кислотой раствор хлорида иридия(III), нагретый до 100° , барботированием сероводорода через растворы солей иридия(IV) и нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой при температуре не выше 1050° в вакуумированной кварцевой трубке:

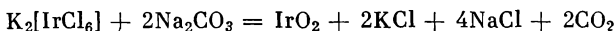
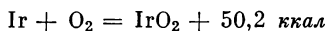


Соединение Ir_2S_3 — твердое коричневое вещество, которое разлагается на элементы при нагревании выше 1050° , плохо растворимо в воде и растворяется в HNO_3 и растворе K_2S .

Соединения четырехвалентного иридия

Известны многочисленные устойчивые соединения иридия(IV); в качестве примера можно назвать IrO_2 , $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_4$, IrF_4 , IrCl_4 , IrBr_4 , IrI_4 , IrS_2 , $\text{Me}^{\text{I}}[\text{IrX}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+ и $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^-), $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

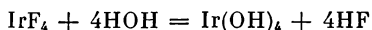
Оксид иридия, IrO_2 , получают нагреванием порошкообразного металлического иридия на воздухе или в кислороде при температуре $\sim 700^\circ$, нагреванием дигидрата $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 300° в азоте и прокаливанием $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ с Na_2CO_3 .



Оксид иридия представляет собой черные тетрагональные кристаллы с кристаллической решеткой типа рутила и плотностью $3,15 \text{ г/см}^3$; она плохо растворима в воде, спирте и кислотах, восстанавливается до металла водородом при нагревании и термически диссоциирует на элементы при нагревании до 1100° .

При обработке раствора IrCl_4 или $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ горячими щелочами образуется $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ir}(\text{OH})_4$ в виде синего осадка, который растворяется в HCl или HBr с образованием $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ или $\text{H}_2[\text{IrBr}_6]$.

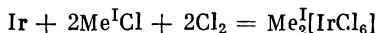
Фторид иридия, IrF_4 , получают нагреванием IrF_6 с порошком металлического иридия при 150° . Это желтая маслянистая жидкость, которая разлагается на воздухе и гидролизуетс водой:



Хлорид иридия, IrCl_4 (с примесью IrCl_3), получают нагреванием ($600\text{—}700^\circ$) металлического иридия с хлором под давлением.

IrCl_4 представляет собой гигроскопичное коричневое твердое вещество, растворимое в холодной воде и разлагающееся теплой.

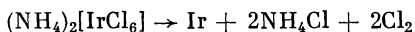
При нагревании порошкообразного металлического иридия с NaCl или KCl в атмосфере хлора образуется $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$:



Гексахлороиридат(IV) аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, получают обработкой раствора $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ хлоридом аммония.

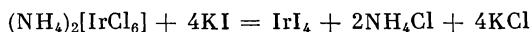
Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ образует темно-красные октаэдрические кристаллы, плохо растворимо в холодной воде, растворяется в горячей, восстанавливается до металлического иридия при

нагревании с углем или в токе водорода, разлагается при прокаливании по уравнению



Бромид иридия, IrBr_4 , получают путем растворения при низкой температуре окиси иридия(IV) в бромистоводородной кислоте. Он представляет собой расплывающееся на воздухе синее вещество, которое растворяется в спирте, растворяется в воде с разложением и диссоциирует при нагревании на элементы.

Иодид иридия, IrI_4 , может быть получен кипячением раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ с иодидом калия:



Черное твердое соединение IrI_4 плохо растворимо в воде и разлагается выше 100° .

Сульфид иридия, IrS_2 , получают нагреванием порошкообразного металлического иридия с серой (или с полисульфидами щелочных металлов) в кварцевой трубке без доступа воздуха (в вакууме) или пропусканием сероводорода через растворы солей иридия(IV).

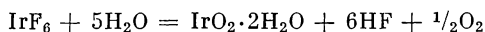
Сульфид IrS_2 — коричневое твердое вещество, плохо растворимое в воде; под действием окиси углерода при нагревании восстанавливается сначала до Ir_2S_3 , а затем до металлического иридия.

Соединения шестивалентного иридия

Соединений шестивалентного иридия известно довольно мало, и все они, как правило, мало устойчивы. В качестве примеров соединений иридия(VI) упоминаются IrO_3 , IrF_6 , IrOF_4 , IrS_3 .

Фторид иридия, IrF_6 , получают нагреванием порошкообразного металлического иридия в атмосфере фтора в трубке из флюорита (CaF_2) (250°).

Соединение IrF_6 представляет собой желтые тетрагональные кристаллы с плотностью $6,0 \text{ г/см}^3$, т. пл. $44,4^\circ$ и т. кип. 53° ; под действием металлического иридия при нагревании превращается в IrF_4 , восстанавливается водородом до металлического иридия, разъедает влажное стекло (образуется IrOF_6), реагирует с водой по уравнению



Сульфид иридия, IrS_3 , получают нагреванием (600°) IrCl_3 с избытком серы в вакууме; это серый, плохо растворимый в кислотах порошок.

Металлоорганические соединения

Известны карбонильные соединения иридия $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, галогениды карбонилиридия $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-), галогениды дициклопентаденилиридия $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{IrX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), а также соединение $\text{HIr}(\text{CO})_4$.

Октакарбонил иридия, $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, получают действием окиси углерода под давлением на порошок металлического иридия, нагретый до $160-180^\circ$, или действием окиси углерода под давлением 200 ат на соединения $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$, $\text{K}_2[\text{IrI}_6]$.

Соединение $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$ представляет собой зеленые кристаллы, которые сублимируются при 160° и растворяются в хлороформе, оно превращается в $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ при нагревании со щелочами или кислотами.

Додекакарбонил иридия, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, получается действием окиси углерода на IrI_3 при пониженном давлении; образует оранжево-желтые кристаллы, которые разлагаются при 210° .

Г а л о г е н и д ы к а р б о н и л и р и д и я, $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2$. Нагреванием галогенидов иридия IrX_3 до 150° с окисью углерода при давлении 1 ат получают оба типа галогенидов карбонилиридия — $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-).

Галогениды типа $\text{Ir}(\text{CO})_3\text{X}$ окрашены в коричневый цвет, сублимируются при $\sim 115^\circ$, разлагаются водой и более устойчивы на воздухе, чем галогениды $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{X}_2$, которые легко теряют окись углерода, сублимируются ($\sim 150^\circ$) и окрашены в светло-желтый цвет.

ПАЛЛАДИЙ Pd

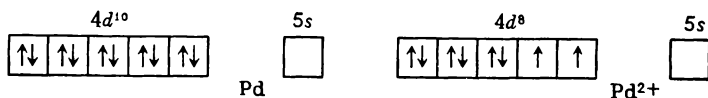
$Z = 46$; ат. вес = 106,4

Валентность (I), II, (III), IV

Массовые числа природных изотопов 106, 108, 105, 110, 104, 102

Электронная структура атома палладия: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^0$.

Электронная структура атома палладия и катиона Pd^{2+} для $4d$ - и $5s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Палладий был открыт в 1803 г. Виллостоном и назван в честь маленькой планеты (астероида) Pallas, открытой в 1802 г. другим Волластоном Олберсом.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

В природе палладий встречается как в самородном состоянии вместе с платиной (в палладийсодержащей платине присутствует 0,1—7% Pd и 80—88% Pt), золотом (в палладийсодержащем золоте, названном порпецитом, имеется до 5—11% Pd и 4% Ag), ртутью (палладийсодержащая ртуть потарит), так и в виде соединений, например стибнопалладините Pd_3Sb , станнопалладините Pd_3Sn_2 , палладите PdO , браггите $(\text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ni})\text{S}$ и др.

Содержание палладия в земной коре $5 \cdot 10^{-6}$ вес.%. Залежи, содержащие палладий, находятся в СССР, Бразилии, Колумбии и Сьерра-Неваде.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАЛЛАДИЯ

При обработке царской водкой сырой платины или платиновых руд (соответственно концентратов платиновых руд) палладий, платина и родий переходят в раствор в виде анионов $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. После отделения платины и родия палладий выделяется в виде желтого осадка $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Металлический палладий (в порошкообразном или губчатом состоянии) получают термическим разложением соединений PdO , PdF_2 , PdCl_2 , PdBr_2 , PdI_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, PdO_2 , $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PdBr}_6]$, действием CO , CH_4 , C_2H_4 или H_2 в кислой среде ($\text{Zn} + \text{HCl}$) на водный раствор хлорида палладия(II), обработкой водой соединений $[\text{PdCOCl}_2]_2$, восстановлением водородом соединений PdF_3 , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{Me}^I[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+), действием цинка, железа, магния на водные растворы солей палладия.

Металлический палладий получают также восстановлением формальдегидом различных солей палладия в щелочной среде.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии палладий представляет собой блестящий серебристо-белый металл с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой. В порошкообразном состоянии он имеет серовато-черный цвет. Металлический палладий обладает плотностью $11,97 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), т. пл. 1552° , т. кип. 3127° (тугоплавкий металл, хотя в платиновой группе у него самые низкие температуры плавления и кипения); твердость равна 4,8 по шкале Мооса (металл ковкий, тягуч, способен перерабатываться давлением). В ряду металлов, поддающихся катодному распылению, палладий стоит впереди Au , Ag , Pb , Sn , Pt , Cu , Cd , Ni , Ir , Fe .

Металлический палладий (в виде тонкой пластинки, порошка, губки или в коллоидном состоянии) обладает большой абсорбционной способностью по отношению к различным газам — водороду, окиси углерода, кислороду и др.

В отличие от остальных платиновых металлов абсорбция водорода палладием сопровождается образованием твердого раствора или образованием гидридов включения Pd_2H , $\text{PdH}_{0,6}$. Наибольшей абсорбционной способностью по отношению к водороду обладает коллоидный палладий, затем порошкообразный и, наконец, губчатый палладий. При комнатной температуре один объем металлического палладия поглощает 2800 объемов водорода, и поглощающая способность возрастает при добавлении к металлическому палладию серебра, золота или бора. Палладий может отдавать водород при нагревании в вакууме до 300° .

Благодаря поглощенному атомарному водороду палладий проявляет восстановительные свойства по отношению к HgCl_2 , Fe_2Cl_6 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, KClO_3 , KNO_3 и др.

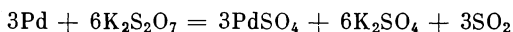
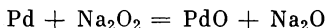
Известны многочисленные сплавы палладия с платиной, иридием, золотом, серебром, медью, никелем, кобальтом и ртутью.

С химической точки зрения палладий — инертный металл, он устойчив к действию многих химических реагентов.

При обычной температуре на воздухе или в кислороде металлический палладий не изменяется, а при нагревании до красного каления превращается в окись палладия(II) PdO черного цвета.

Фтор, хлор, иод, сера и селен взаимодействуют с металлическим палладием при нагревании, образуя PdF_2 , PdF_3 , PdCl_2 , PdI_2 , PdS , PdSe . При действии азота, фосфора и мышьяка на металлический палладий при высокой температуре образуются различные соединения включения. Расплавленный металлический палладий растворяет углерод, который при охлаждении выделяется в виде микроскопических частиц графита.

При высокой температуре металлический палладий взаимодействует с расплавленными Na_2O_2 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



Поскольку нормальный потенциал системы Pd/Pd^{2+} равен $+0,987$, металлический палладий растворяется в конц. HNO_3 , горячей конц. H_2SO_4 и в царской водке.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический палладий служит для защитных и декоративных покрытий деталей из меди и серебра. Процесс палладирования осуществляется электролитическим путем.

В химической промышленности металлический палладий в виде пластинок, листов, в губчатом, порошкообразном и коллоидном состояниях применяется как катализатор многочисленных химических реакций. В качестве примеров таких реакций можно назвать синтез воды из элементов, окисление NH_3 до окислов азота, окисление углеводов кислородом, гидрирование жиров. Катализаторами могут служить различные соли палладия и палладированный асбест, который получают прокаливанием асбеста, пропитанного раствором хлорида палладия(II) и небольшим количеством спирта. В присутствии палладированного асбеста окисляются водород (20°), спирт (150°), бензин (250°), окись углерода (290°), метан (404°).

К веществам, оказывающим вредное действие на палладий при использовании его в качестве катализатора, относятся I_2 , H_2S , HgCl_2 , HCN , AsH_3 .

Из металлического палладия и сплавов $\text{Pd} - \text{Rh}$, $\text{Pd} - \text{Au}$, $\text{Pd} - \text{Au} - \text{Pt}$, $\text{Pd} - \text{Au} - \text{Ag}$, $\text{Pd} - \text{Ag} - \text{Co}$, $\text{Pd} - \text{Pt} - \text{Ir}$ изготовляют электрические контакты, которые используются в различных областях электротехники. Из сплавов $\text{Pd} - \text{Au} - \text{Pt}$ делают термоэлементы. Сплавы $\text{Pd} - \text{Au}$, $\text{Pd} - \text{Au} - \text{Pt}$, $\text{Pd} - \text{Pt} - \text{Ir}$ применяются для изготовления хирургических инструментов. В зубопротезной технике используют сплавы палладия с золотом или серебром, медью, иридием.

В ювелирном деле применяются сплавы палладия с платиной или золотом, которые иногда содержат иридий, медь и серебро.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения двухвалентного палладия и ограниченное число соединений одно-, трех- и четырехвалентного палладия, для которых характерна низкая устойчивость.

В табл. 66 приведены формулы некоторых соединений двух-, трех- и четырехвалентного палладия. Помимо простых указывается довольно много координационных соединений палладия.

Соединения одновалентного палладия

Одновалентное состояние не характерно для палладия. В качестве примера можно назвать соединение Pd_2S .

Сульфид палладия, Pd_2S , получают нагреванием $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ с 25 вес. % серы под слоем буры при 1065° . Он представляет собой зеленовато-серое аморфное вещество с плотностью $9,3 \text{ г/см}^3$; плохо растворимо в воде, кислотах и царской водке,

Таблица 66

Соединения двух- валентного пал- ладия	PdO , $\text{PdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Pd}(\text{OH})_2$, PdF_2 , $(\text{PdCl}_2)_n$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PdRCI}_2]_2$ (где R = третичные фосфины, третичные арсины, окись углерода), PdBr_2 , $\text{H}_2[\text{PdBr}_4]$, $\text{Me}_2[\text{PdBr}_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$, $[\text{PdR}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PdRBr}_2]_2$ (где R = третичные фосфины, третичные арсины), PdI_2 , $\text{H}_2[\text{PdI}_4]$, $\text{Me}_2[\text{PdI}_4]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$, $[\text{PdRI}_2]$ (где R = третичные фосфины, третичные арсины), $\text{Pd}(\text{CN})_2$, $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$, $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PdS , $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$, ацетилацетонат, диметилглиоксимат и др.
Соединения трех- валентного пал- ладия	$\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PdF_3 , $\text{H}_2[\text{PdCl}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{PdCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_5]$
Соединения четы- рехвалентного палладия	$\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdS_2 , PdSe_2 , $\text{Me}_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ (где X = Cl^- , Br^-), $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

Соединения двухвалентного палладия

Известны многочисленные устойчивые соединения, в которых двухвалентный палладий находится в виде катионов Pd^{2+} , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ или аниона $[\text{PdX}_4]^{2-}$ (где X = Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , $1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Помимо простых соединений палладия(II) упоминаются многочисленные координационные соединения класса тетраамминов, тетрацидосоединений, хелатных соединений, соединений типов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ (где X = Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , OH^- , $1/2\text{SO}_4^{2-}$, $1/2\text{SO}_3^{2-}$, $1/2\text{CO}_3^{2-}$) и $[\text{PdRX}_2]_2$, (где X = Cl^- , I^- , NO_2^- , SCN^- , SC_2H_5 и R = третичные фосфины, третичные арсины, окись углерода, этилен и др.).

Окись палладия, PdO , получают сильным нагреванием металлического палладия в кислороде, прокаливанием $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, нагреванием (600°) PdCl_2 с NaNO_3 , сильным нагреванием амальгамы палладия, действием расплавленной Na_2O_2 на металлический палладий и нагреванием (200°) $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Соединение PdO — наиболее устойчивый окисел палладия; PdO представляет собой черный порошок с плотностью $8,31 \text{ г/см}^3$, плохо растворимый в воде и кислотах. Оно разлагается на эле-

менты при 877° и обладает окислительными свойствами (окисляет водород в воду и окись углерода до двуокиси).

Гидроокись палладия, $\text{Pd}(\text{OH})_2$ или $\text{PdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется в результате гидролиза $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ горячей водой или при кипячении растворов солей палладия(II) со щелочами.

Гидроокись палладия представляет собой коричнево-красный порошок; она плохо растворяется в воде, растворяется в кислотах, может быть обезвожена нагреванием до PdO и обладает слабо выраженными окислительными свойствами.

Гидроокись тетраамминопалладия(II), $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, образует бесцветные кристаллы.

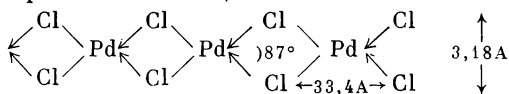
Известно соединение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ желтого цвета; оно получается при обработке $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$ гидратом окиси бария.

Фторид палладия, PdF_2 , получают прямым взаимодействием элементов при высокой температуре или нагреванием PdF_3 со стехиометрически необходимым количеством порошкообразного металлического палладия:



Фторид палладия представляет собой коричневые кристаллы со структурой кристаллической решетки типа рутила, плотностью $5,8 \text{ г/см}^3$, т. пл. 727° и т. кип. 1227° ; он плохо растворим в воде и растворяется в плавиковой кислоте с образованием тетрафторопалладиевой кислоты $\text{H}_2[\text{PdF}_4]$.

Полимер хлорида палладия,



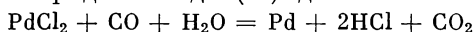
получают нагреванием порошкообразного или губчатого палладия в токе хлора при высокой температуре:



Соединение $(\text{PdCl}_2)_n$ представляет собой расплывающиеся на воздухе красные кристаллы, которые плавятся при $\sim 940^\circ$, сублимируются при 738° и хорошо растворяются в воде.

Хлорид палладия, PdCl_2 , безводный или растворенный в спирте, поглощает сухую окись углерода, образуя аддукт $[\text{PdCOCl}_2]_2$ коричневого цвета, который разлагается водой с выделением металлического палладия.

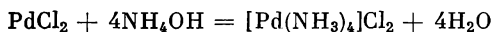
При действии сероводорода на хлорид палладия(II) образуется сульфид палладия(II). Водород, окись углерода, метан, этан восстанавливают хлорид палладия(II) до металла.



При упаривании водного раствора хлорида палладия(II) выпадают в осадок расплывающиеся на воздухе коричневые призматические кристаллы $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

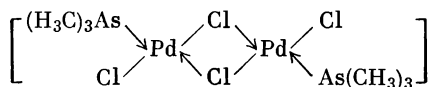
При растворении металлического палладия в соляной кислоте в присутствии хлора или при действии соляной кислоты на полимер хлорида палладия (II) образуется $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$.

Обработка водных растворов хлорида палладия(II) избытком аммиака дает хлорид тетраамминопалладия(II):



Известны стереоизомеры комплекса типа неэлектролита $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, которые образуются при обработке $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ аммиаком или $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ соляной кислотой; они окрашены в коричнево-желтый цвет и плохо растворимы в воде. При замещении молекул аммиака в соединении $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ молекулами аминов, диаминов, гидразинов, фосфинов PR_3 (где R = алкильная группа), арсинов AsR_3 или тиоэфиров SR_2 , селеноэфиров SeR_2 и т. д. образуются многочисленные координационные соединения аналогичного типа.

Известны нейтральные координационные соединения типа $[\text{PdRCl}_2]_2$ (где R = третичные фосфины, третичные арсины, этилен или окись углерода). Для дихлоро(триметиларсин)палладия(II) приведена формула



Известны тетрахлоропалладаты(II) $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ красновато-коричневого цвета и $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ коричнево-красного цвета; они образуются при действии хлора на металлический палладий в присутствии хлоридов NaCl , KCl или при обработке солянокислого раствора хлорида палладия(II) NaCl или KCl .

Известны также дихлородинитропалладаты(II), например $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]$, которые получают при действии KNO_2 на соединение $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$.

Бромид палладия, PdBr_2 , получают действием бромной воды на металлический палладий или действием KBr на PdCl_2 .

Бромид палладия представляет собой коричнево-красное вещество с т. пл. 627° ; оно разлагается на элементы при нагревании до высокой температуры, плохо растворимо в воде и растворяется в водном растворе HBr или бромидов щелочных металлов с образованием тетрабромопалладиевой кислоты $\text{H}_2[\text{PdBr}_4]$ или тетрабромопалладатов(II) $\text{Me}_2[\text{PdBr}_4]$.

Известен бромид тетраамминопалладия(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$ и стереоизомеры комплексов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$, $[\text{PdR}_2\text{Br}_2]$ (где R = амин, диамин, гидразин, фосфин, арсин). Получены также нейтральные

комплексы типа $[\text{PdRBr}_2]_2$ (где R = третичные фосфины, третичные арсины, этилен).

Иодид палладия, PdI_2 , получают нагреванием порошка металлического палладия в парах иода, действием раствора иода на металлический палладий или обработкой иодистым калием водного раствора хлорида палладия(II).

Иодид палладия представляет собой темно-красный порошок, который разлагается на элементы при нагревании до 360° , плохо растворим в воде и спирте и растворяется в HI или в растворах иодидов щелочных металлов с образованием тетраиодопалладиевой кислоты $\text{H}_2[\text{PdI}_4]$ или тетраиодопалладатов(II) $\text{Me}_2^+[\text{PdI}_4]$ (где $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+$).

Известны иодид тетраамминопалладия(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$, стереоизомеры соединения $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{I}_2]$, а также соединения с аналогичной формулой, в которых молекулы аммиака замещены молекулами аминов, диаминов, гидразинов, фосфинов, арсинов и др. Упоминается также нейтральное координационное соединение типа $[\text{PdRI}_2]_2$ (где R = третичные фосфины или третичные арсины).

Цианид палладия, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, представляет собой желтоватобелое вещество, слабо растворимое в воде и спирте и растворяющееся в HCN или KCN с образованием $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ или $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$.

Известен тетрацианопалладат(II) бария $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид палладия, PdS , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании, термическим разложением сульфида палладия PdS_2 или пропусканием сероводорода через водный раствор солей палладия(II), например PdCl_2 или $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, нагретый до $70-80^\circ$.

Сульфид PdS_2 представляет собой темно-коричневое твердое металлоподобное вещество с т. кип. 950° ; он плохо растворим в воде, соляной кислоте, сульфиде аммония и растворяется в азотной кислоте и царской водке.

Сульфат палладия, $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осаждается при упаривании на холоду раствора $\text{Pd}(\text{OH})_2$ в серной кислоте или металлического палладия в горячей конц. H_2SO_4 .

Соединение $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует расплывающиеся коричнево-красные кристаллы.

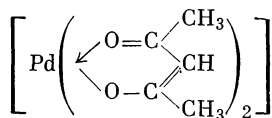
Нитрат палладия, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, выпадает в осадок при упаривании на холоду раствора металлического палладия в азотной кислоте.

Нитрат палладия представляет собой расплывающиеся на воздухе желто-коричневые призматические кристаллы; при термическом разложении $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ образуется PdO , с аммиаком он дает соединение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Горячей водой гидролизует $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, образуя $\text{Pd}(\text{OH})_2$.

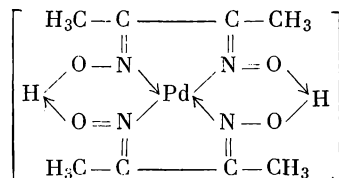
Известны стереоизомеры комплексного соединения $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$.

Хелатные соединения

При действии ацетилацетона $\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, диметилглиоксима $\text{HON} = \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) = \text{NOH}$, дифенилглиоксима $\text{HON} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{NOH}$, тиосемикарбазида $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ на растворы солей палладия(II) образуются окрашенные, плохо растворимые хелатные соединения



Желтые кристаллы



Желтые кристаллы

Соединения трехвалентного палладия

Известно небольшое число соединений трехвалентного палладия, причем все они плохо растворимы. В качестве примеров можно назвать $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PdF_3 , $\text{H}_2[\text{PdCl}_5]$, $\text{Rb}_2[\text{PdCl}_5]$, $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_5]$.

Гидратированная окись палладия, $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получается окислением водного раствора $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ озоном (8°) или электролитическим путем.

Соединение $\text{Pd}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой темно-коричневый порошок, который взрывается при нагревании, плохо растворим в HNO_3 и H_2SO_4 и растворяется в HCl с выделением хлора.

Фторид палладия, PdF_3 , получается действием фтора на металлический палладий или на PdF_2 (200°), а также обработкой фтористым бромом BrF_3 иодида палладия PdI_2 при нагревании:



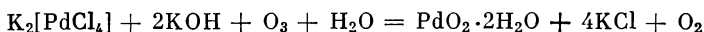
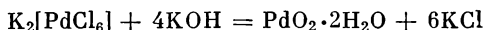
Фторид палладия представляет собой гигроскопичные парамагнитные черные ромбические кристаллы с плотностью $5,06 \text{ г/см}^3$; при нагревании выше 227° он разлагается, растворим в плавиковой кислоте, обладает окислительными свойствами, восстанавливается до металла водородом при нагревании, окисляет соляную кислоту до элементарного хлора.

Соединения четырехвалентного палладия

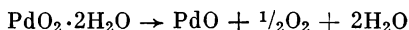
Хотя соединения четырехвалентного палладия более устойчивы, чем соединения палладия(III), все же они обладают окислительными свойствами и проявляют склонность к переходу в соединения палладия(II). В качестве примеров соединения четырехвалентного палладия можно назвать $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PdS_2 , PdSe_2 ,

$\text{Me}_2[\text{PdCl}_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$, $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

Гидратированная окись палладия, $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получается обработкой гексахлоропалладата(IV) калия $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ щелочью или действием озона на растворы солей палладия(II) (в присутствии избытка щелочей или карбонатов щелочных металлов).



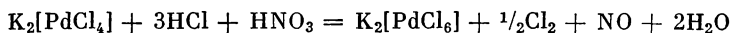
Соединение $\text{PdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется в виде темно-красного осадка; оно растворимо в разбавленных кислотах и концентрированных растворах щелочей, обладает окислительными свойствами, восстанавливается до металла водородом при нагревании, разлагается выше 200° .



Сульфид палладия, PdS_2 , получают сплавлением PdCl_2 с серой ($450-500^\circ$) или обработкой спиртом, а затем разб. HCl холодного продукта, полученного при нагревании докрасна в инертном газе смеси 1 ч. $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$, 12 ч. серы и 12 ч. NaOH .

Сульфид палладия(IV) представляет собой темно-коричневые кристаллы, которые превращаются в сульфид палладия(II) нагреванием до температуры выше 600° и образуют двойные сульфиды с сульфидными щелочных металлов.

Гексахлоропалладат(IV) калия, $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$, получают, пропуская ток хлора через раствор $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ или при обработке $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ царской водкой.



Соединение $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ образует красные октаэдрические кристаллы; оно растворяется в воде, а под действием горячей воды высвобождает хлор, превращаясь в $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$.

Гексахлоропалладаты(IV), $\text{Rb}_2[\text{PdCl}_6]$, $\text{Cs}_2[\text{PdCl}_6]$, представляют собой красные кристаллы, плохо растворимые в воде.

Хлорид дихлор-бис-(дитиридил)палладия(IV), $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, в виде оранжевого осадка получается при действии хлора на суспензию $[\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}_2]$ в хлороформе.

ПЛАТИНА Pt

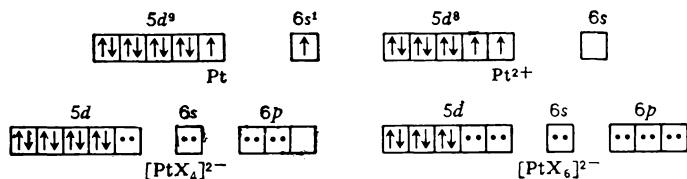
$Z = 78$; ат. вес = 195,09

Валентность (I), II, (III), IV, (VI)

Массовые числа природных изотопов 195, 194, 196, 198, 192

Электронная структура атома платины: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot 5s^2 5p^6 \cdot 5d^9 \cdot 6s^1$.

Электронная структура атома платины, катиона Pt^{2+} и анионов $[PtX_4]^{2-}$, $[PtX_6]^{2-}$ для $5d$ -, $6s$ - и $6p$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Платина была открыта Антониом Улио в 1735 г. в золотоносных песках р. Пинто (Колумбия) и описана как элемент Уэстоном в 1750 г.

Название «платина» происходит от испанского слова *platina* — уменьшительное от *plata*, что означает серебро. Длительное время платину рассматривали как фальсифицированное серебро, поскольку ее не могли расплавить и растворить как серебро.

В чистом виде платина стала известна с 1845 г., после того как были открыты другие платиновые металлы. Вначале платина имела ограниченное применение. В первой половине XIX в. в России из нее чеканили монеты. Позднее из платины стали отливать слитки и делать оправу для драгоценных камней. Промышленное использование платины начинается одновременно с изучением ее свойств.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе платина встречается в наносных залежах, в виде сплавов с различными металлами и иногда в виде соединений с мышьяком, серой и др. в различных минералах.

В качестве примеров сплавов платины можно назвать ферроплатину, купферроплатину, никель-, палладий-, иридий- и родий-содержащую платину и др. Содержание платины в этих сплавах составляет 75—88 вес.%. Обычно сплавы платины с палладием содержат иридий и родий и не содержат рутения и осмия.

Платиновыми минералами являются поликсен (самородная платина), невьянскит (сплав осмиридия, содержащий 0,1—55% платины), сперилит $PtAs_2$ (содержит 56,6% Pt), куперит PtS , бреггит $(Pt, Pd, Ni)S$ и др.

Поликсен содержит до 80—88% платины и представляет собой серебристо-белые или светло-серые кубические кристаллы с плотностью 15—19 г/см³ и твердостью 4—4,5 по шкале Мооса.

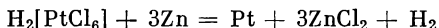
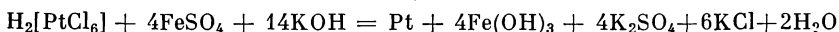
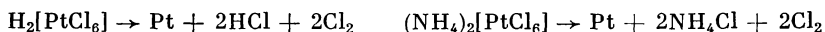
Содержание платины в земной коре $5 \cdot 10^{-5}$ вес.%. Залежи платины находятся в Колумбии, Бразилии, Канаде, СССР, Южной Африке, Калифорнии, Новой Зеландии.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ

Платину извлекают гидрометаллургическим путем из сырой платины, из платиновых руд (или их концентратов) и из анодного шлама, образующегося при электролитическом рафинировании никеля или меди.

При обработке хлоридом аммония раствора, полученного действием царской водки на сырую платину или на концентраты платиновых руд, образуется желтый осадок $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$.

Черный порошок металлической платины получается при термическом разложении соединений PtO , PtO_2 , PtX_2 , PtX_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (где $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-), $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, PtS , Pt_2S_3 , PtCl_3 , восстановлением слабо подкисленных растворов солей платины металлическим цинком, алюминием, кадмием, железом, а также восстановлением растворов солей платины в щелочной среде при нагревании их с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

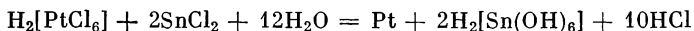


Чтобы отделить порошкообразную платину от гидроокиси железа, последнюю растворяют в разбавленной соляной кислоте.

Для восстановления соединений платины в щелочной среде до порошкообразного металла можно также использовать формальдегид и гидразин.

При действии окиси углерода на растворы $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ образуется коллоидная платина красного цвета, которая при хранении превращается в черную порошкообразную платину.

Действием хлорида олова(II) на $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ можно также получить коллоидную платину (красного цвета), которая с гексагидроксооловянной(IV) кислотой $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ образует адсорбционное соединение кроваво-красного цвета, названное пурпуреоплатиной. Кислота $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ образуется при гидролизе хлорида олова(IV).



Прокаливанием сульфида платины(II) в токе водорода получают губчатую металлическую платину.

Для очистки сырую платину растворяют в царской водке и хлоридом аммония осаждают соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, которое при термическом разложении дает металлическую платину 99%-ной чистоты (1% — платиновые металлы).

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии платина представляет собой блестящий серебристо-белый металл с гранцентрированной кубической

кристаллической решеткой. В порошкообразном состоянии металлическая платина черного цвета, в коллоидном — красного. При нагревании порошка платины (платиновой черни) до $700-800^{\circ}$ образуется губчатая платина, которая при $1200-1300^{\circ}$ превращается в компактную металлическую платину.

Если растворять сплав $Zn - Pt$ в соляной кислоте, то образуется взрывающаяся (гремучая) платина.

Металлическая платина имеет плотность $21,45 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), т. пл. 1769° , т. кип. 3827° (тугоплавкий металл) и твердость 4,3 по шкале Мооса (самый мягкий среди платиновых металлов). Платина легко перерабатывается давлением. Электропроводность ее в 9,7 раза больше, чем у ртути.

Металлическая платина хорошо сваривается со стеклом, обладая тем же коэффициентом расширения.

Известны многочисленные сплавы платины с оловом, свинцом, медью, серебром, золотом, иридием, палладием, железом, кобальтом, никелем, цинком и др.

Водород легко диффундирует через нагретую платину. В отличие от палладия в платине водород растворяется в очень малых количествах. Платина поглощает атомарный водород и отдает его значительно труднее, чем палладий. Метан, кислород, азот, аргон, гелий, хлор, окись углерода, аммиак и другие газы не диффундируют через платину, благодаря чему они могут быть очищены от водорода.

С химической точки зрения платина обладает низкой реакционной способностью, она очень устойчива к действию многочисленных химических реагентов.

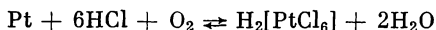
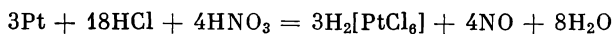
Из всех платиновых металлов у платины наименьшее сродство к кислороду, она устойчива на воздухе при обычной температуре. При нагревании ($350-450^{\circ}$) платины в кислороде образуется PtO_2 или PtO .

При нагревании металлической платины в атмосфере фтора, хлора или паров иода образуется PtF_4 , PtF_2 , $PtCl_4$, $PtCl_2$, PtI_4 .

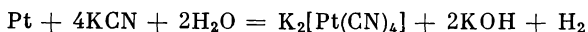
Металлическая платина взаимодействует при нагревании с серой, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом (или органическими соединениями, которые выделяют углерод), кремнием, бором, образуя PtS , Pt_2P , Pt_5P_4 , PtP_2 , арсениды, аптимониды, карбиды, силициды и бориды — хрупкие и ломкие соединения. Вследствие этого запрещается пользоваться сосудами и инструментами из платины при прокаливании сульфидов, сульфитов, тиосульфатов и смесей, содержащих фосфор, мышьяк, сурьму, углерод, кремний, бор в элементарном состоянии или в виде соединений. Расплавленная платина растворяет углерод, который при охлаждении выделяется в виде микрочастиц графита.

Газообразная смесь хлора и окиси углерода превращает платину в $[PtCOCl_2]$.

Поскольку нормальный потенциал системы Pt/Pt^{2+} при 25° равен $+1,2 \text{ в}$, платина растворяется в царской водке и в HCl в присутствии кислорода:



Цианиды щелочных металлов действуют на платину в присутствии паров воды выше $500\text{--}600^\circ$:



Поскольку платина реагирует с окислительно-щелочными расплавами ($\text{KOH} + \text{KNO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{KOH} + \text{KClO}_3$, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$), не рекомендуется плавление перекисей металлов или окислительно-щелочных смесей в платиновых сосудах.

Сосуды (чашки, тигли и др.) из платины чистят механическим, а затем химическим способом — кипячением в HCl или HNO_3 (но не с их смесью), либо расплавляя в них одно из соединений Na_2CO_3 , KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. После механической и химической очистки сосуды из платины очень тщательно промывают горячей дистиллированной водой, а затем прокаливают в окислительном пламени.

ПРИМЕНЕНИЕ

Благодаря исключительной химической стойкости, высокой температуре плавления, превосходным механическим и особым каталитическим свойствам платина применяется в самых разнообразных отраслях.

В химической промышленности распространены чашки, тигли, ячейки, шпатели, сита, фильтры, катоды, перегонные аппараты и другая аппаратура, изготовленная из платины, а металлическая платина (порошкообразная или губчатая, а также в виде сит, пластинок или в коллоидном состоянии) применяется в качестве катализатора при получении азотной кислоты окислением аммиака, серной кислоты контактными методом, при дегидрировании спирта и в других реакциях. Каталитическая способность платины уменьшается в присутствии металлов Al , Co , Bi и полностью исчезает в присутствии Cu , Zn , Ag , Sn , Fe . К веществам, отравляющим платиновые катализаторы, относятся окись углерода, цианистоводородная кислота, иод, фосфор, мышьяк, сера и др.

В электротехнической промышленности платиновые сплавы идут на изготовление электрических контактов, плавких предохранителей для различных приборов, катодов, антикатодов для рентгеновских трубок и катушек для электрических печей.

В современной пирометрии платина служит для изготовления электрических термометров сопротивления и термоэлементов для измерения температур в интервале между 1200 и 1600° .

Сплавы платина — иридий и платина — золото применяются в зубоорудческой технике и для изготовления шприцов.

Из сплава платины с 10% иридия был изготовлен международный эталонный метр, который находится на хранении в Международном бюро мер и весов.

Платина и ее сплавы служат для изготовления украшений и оправы для драгоценных камней в ювелирных изделиях.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно очень много устойчивых соединений двух- и четырехвалентной платины и ограниченное число соединений одно-, трех- и шестивалентной платины.

Благодаря склонности к комплексообразованию платина образует очень много координационных соединений.

В табл. 67 приведены формулы многих соединений платины, сгруппированных по валентности.

Таблица 67

Соединения двухвалентной платины	PtO , PtF_2 , PtCl_2 , PtBr_2 , PtI_2 , $\text{Pt}(\text{CN})_2$, PtS , $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\text{Me}_2[\text{PtX}_4]$, $\text{Me}_2[\text{PtX}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Na^+ , $\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, CN^- , NO_2^-), $\text{MeI}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, NH_4^+), $[\text{PtAm}_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Am}_2]\text{Cl}_2$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, NH_2OH , N_2H_4), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{PtAm}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{PtAmCl}_2]_2$ (где $\text{Am} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeII}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeII}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]_2$
Соединения трехвалентной платины	$\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtF_3 , PtCl_3 , PtBr_3 , PtI_3 , $\text{Pt}(\text{CN})_3$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_5]$, $\text{K}[\text{PtCl}_4]$, $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\text{Cl}_3]$
Соединения четырехвалентной платины	$\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtF_4 , PtCl_4 , PtBr_4 , PtI_4 , PtS_2 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PtP_2O_7 , $\text{H}_2[\text{PtX}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OH^-), $\text{Me}_2[\text{PtX}_6]$ или $\text{Me}_2[\text{PtX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ag^+ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^- , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), $\text{Me}_2[\text{PtCl}_5\text{OH}]$, $\text{Me}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, $\text{Me}_2[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]$, $\text{Me}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$, $\text{Me}_2[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$, $\text{Me}_2[\text{PtO}_2\text{X}_2]$, $\text{MeI}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$, $[\text{PtAm}_6]\text{X}_4$, $[\text{PtAm}_5\text{X}]\text{X}_3$, $[\text{PtAm}_4\text{X}_2]\text{X}_2$, $[\text{PtAm}_3\text{X}_3]\text{X}$, $[\text{PtAm}_2\text{X}_4]$
Соединения шестивалентной платины	$3\text{PtO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, PtF_6

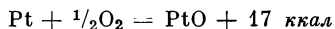
Для соединений платины характерна большая гамма расцветок желтого, оранжевого, красного, коричневого, зеленого и черного. Разбавленные растворы солей двух- и четырехвалентной платины окрашены в светло-желтый цвет, а концентрированные — от красновато-желтого до коричнево-желтого.

В таблице приведены также некоторые алкильные производные платины.

Соединения двухвалентной платины

Известны многочисленные устойчивые соединения двухвалентной платины. Кроме простых получено множество координационных соединений платины(II) класса ацидосолей, аминов, ацидоаминов и хелатов.

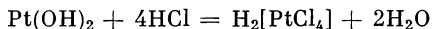
Оксид платины, PtO, получают нагреванием губчатой платины при 450° в токе кислорода:



Оксид PtO представляет собой серовато-черный кристаллический порошок с плотностью 14,9 г/см³; она плохо растворима в воде, растворяется в кислотах с образованием солей платины(II), разлагается на элементы при нагревании выше 507°, восстанавливается до металла водородом при нагревании.

Гидрооксид платины, Pt(OH)₂, получают обработкой едким кали раствора K₂[PtCl₄] в атмосфере газообразной CO₂.

Соединение Pt(OH)₂ представляет собой черный порошок, который слабо растворим в воде, растворяется в концентрированных кислотах (HCl, HNO₃, H₂SO₄), восстанавливается до металла перекисью водорода и окисляется озоном или KMnO₄ до окиси платины(IV) PtO₂·2H₂O.



Фторид платины, PtF₂, получают нагреванием тонкой платиновой проволоки до 500—600° в токе газообразного фтора в трубке из флюорита.

Фторид платины представляет собой зеленовато-желтое твердое вещество, плохо растворимое в воде и разлагающееся на элементы при нагревании до высокой температуры.

Хлорид платины, PtCl₂, получают нагреванием губчатой платины в токе хлора (500°), нагреванием кислоты H₂[PtCl₄] при 240° или прокаливанием хлорида платины(IV) до 350°.



Хлорид платины представляет собой оливково-зеленое твердое вещество с плотностью 5,87 г/см³; он плохо растворим в воде, выше 581° разлагается на элементы, растворяется в разб. HCl

с образованием $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, присоединяет окись углерода, давая карбонильные соединения $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$.

Известны тетрахлороплатинаты(II) $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Na^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$), хлороамминплатинаты(II) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, NH_4^+), комплексные хлориды типа $[\text{PtAm}_4]\text{Cl}_2$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, NH_2OH , N_2H_4 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{NH}_2$), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Am}_2]\text{Cl}_2$ (где $\text{Am} = \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), хлорид $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$, а также координационные соединения типа неэлектролитов общей формулы $[\text{PtAm}_2\text{Cl}_2]$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3$, C_2H_4 , R_3P , R_3As , R_2S , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$, а R — алкильная группа), $[\text{PtAmCl}_2]_2$ (где $\text{Am} = \text{C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

Бромид платины, PtBr_2 , получают нагреванием соединений PtBr_4 , $\text{H}_2[\text{PtBr}_6]$ выше 180° :

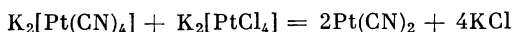


Бромид платины представляет собой коричневое твердое вещество с плотностью $6,65 \text{ г/см}^3$; выше 410° он разлагается на элементы, плохо растворим в воде и растворяется в HBr , KBr и бромной воде.

Иодид платины, PtI_2 , получают нагреванием PtCl_2 с раствором иодида калия.

Черное твердое соединение PtI_2 имеет плотность $6,4 \text{ г/см}^3$, разлагается на элементы нагреванием до 327° плохо растворимо в воде и растворяется в HI .

Цианид платины, $\text{Pt}(\text{CN})_2$, получают в виде желто-коричневого студнеобразного осадка обработкой раствора $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ тетрахлороплатинатом(II) калия $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$:



Известна кислота $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и несколько тетрацианоплатинатов(II): $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\text{Hg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Сульфид платины, PtS , получают действием расплавленной серы на порошкообразную платину под слоем буры, сплавлением PtCl_2 с серой и Na_2CO_3 , нагреванием смеси платины с пиритом ($1200\text{—}1400^\circ$), пропусканием газообразного сероводорода через раствор тетрахлороплатинатов или платино(II)-тетрахлористоводородной кислоты.

Сульфид платины представляет собой темно-зеленый кристаллический порошок с плотностью $8,847 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде, устойчив к действию кислот и царской водки, разлагается

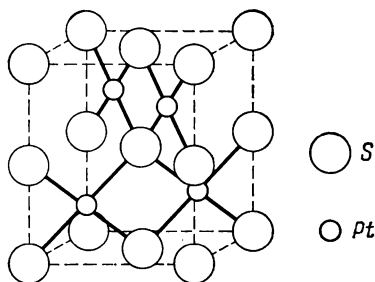


Рис. 31. Структура соединения PtS .

на элементы при нагревании до высокой температуры, восстанавливается до металла водородом при нагревании.

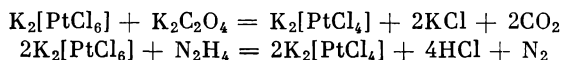
На рис. 31 изображена структура кристаллической решетки сульфида платины(II), в которой каждый атом платины имеет четыре копланарные связи и каждый атом серы тетраэдрически координирован.

Координационные соединения

Известны многочисленные моноядерные и ограниченное число полиядерных координационных соединений платины(II). Моноядерные комплексы платины(II) относятся к классам ацидосоединений, амминов, ацидоамминов и хелатов.

1. Координационные соединения типа $H_2[PtX_4]$, $H_2[PtX_4] \cdot nH_2O$, $Me_2^I[PtX_4]$, $Me_2^I[PtX_4] \cdot nH_2O$, $Me^III[PtX_4] \cdot nH_2O$ включают ацидосоединения платины(II). Примеры: $H_2[PtCl_4]$, $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$, $K_2[PtCl_4]$, $(NH_4)_2[PtCl_4]$, $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $NaK[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$, $Ca[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O$, $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$, $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$, $K[PtC_2H_4Cl_3]$.

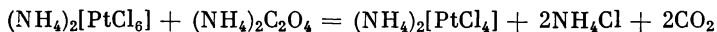
Тетрахлороплатинат(II) калия, $K_2[PtCl_4]$, выпадает в осадок при концентрировании раствора, полученного кипячением раствора $K_2[PtCl_6]$ с $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ или N_2H_4 :



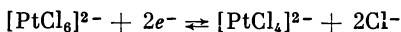
Эти реакции восстановления рекомендуется проводить в нейтральной среде, поскольку в щелочной среде они протекают до образования металлической платины.

Соединение $K_2[PtCl_4]$ образует красные кристаллы, которые под действием KNO_2 превращаются в бесцветные $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O$, а после обработки KCN переходят в желтое кристаллическое вещество $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O$. Пропуская этилен $H_2C = CH_2$ над $K_2[PtCl_4]$, получают $K[PtC_2H_4Cl_3]$, который при обработке аммиаком превращается в $[Pt(NH_3)(C_2H_4)Cl_2]$.

Тетрахлороплатинат(II) аммония, $(NH_4)_2[PtCl_4]$, выпадает в виде красных кристаллов при концентрировании раствора, полученного восстановлением $(NH_4)_2[PtCl_6]$ оксалатом аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ в присутствии небольшого количества K_2CO_3 .



Для восстановления $(NH_4)_2[PtCl_6]$ до $(NH_4)_2[PtCl_4]$ можно также использовать в качестве восстановителя гидразин, сернистую кислоту и хлорид меди(I), поскольку окислительно-восстановительный потенциал уравнения



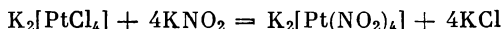
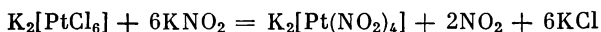
равен + 0,72 в.

Платино(II)-тетрацианистоводородная кислота, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде красных кристаллов из раствора, полученного при обработке $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ серной кислотой или при пропускании сероводорода через растворы солей $\text{Cu}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$, $\text{Hg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$.

Тетрацианооплатинат(II) калия, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде желтых кристаллов из раствора, полученного действием KCN на раствор $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ или обработкой теплой водой остывшего продукта, образующегося при прокаливании губчатой металлической платины с $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

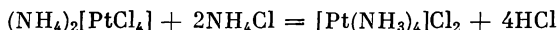
Тетрацианооплатинат(II) бария, $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, представляет собой зеленовато-желтые кристаллы, которые светятся под действием рентгеновских и канальных лучей, а также в результате радиоактивного облучения; на этом свойстве основано их применение для флюоресцирующих экранов.

Тетранитроплатинат(II) калия, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде бесцветных кристаллов при упаривании растворов, полученных кипячением 45—50%-ного раствора KNO_2 с $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ или $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$.

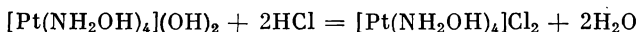
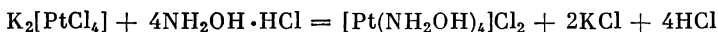


2. Координационные соединения типа $[\text{PtAm}_4]\text{X}_2$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{OH}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2, \text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2, \text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{NH}_2, \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ и $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{OH}^-, \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$) включают тетрамины платины(II).

Хлорид тетраминплатины(II), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (*I* основание Рейзе), представляет собой бесцветные кристаллы. Его получают действием аммиака на *цис*-дихлородиаминоплатину(II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (*соль Пейроне*) или обработкой $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ хлоридом аммония:



Хлорид тетрагидроксиламинплатины(II), $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}_2$, образует бесцветные кристаллы. Его получают обработкой $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ избытком солянокислого гидроксиламина $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ или обработкой основания *Александра* $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$ разбавленной соляной кислотой:



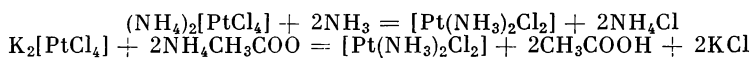
3. Координационные соединения типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Am}_2]\text{Cl}_2$ (где $\text{Am} = \text{N}_2\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) включают хлориды диаминдигидразин- (или дипиридин-) платины(II) и их стереоизомеры.

4. Координационные соединения типа $\text{Me}^I[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) охватывают ацидоамминплатинаты(II), например оранжевые соли Косса $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$.

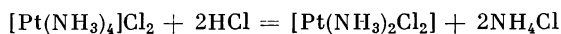
5. Координационные соединения типа $[\text{PtAm}_3\text{X}]\text{X}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$), например соль Клеве $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]$, включают галогениды моногалогенотриамминплатины(II).

6. Координационные соединения типа $[\text{PtAm}_2\text{X}_2]$ (где $\text{Am} = \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}, \text{C}_4\text{H}_9\text{NC}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{R}_2\text{S}$, а $\text{R} =$ алкильная группа; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{NO}_2^-, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) и $[\text{PtAmCl}_2]_2$ (где $\text{Am} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), как и ацетилацетонат платины(II), являются комплексными соединениями незлектролитного типа.

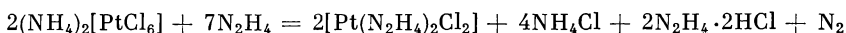
цис-Дихлородиамминплатина(II) (соль Пейроне), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, образуется в виде кристаллов интенсивно-желтого цвета в результате обработки насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ 18%-ным аммиаком или при обработке $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 20%-ным раствором $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$:



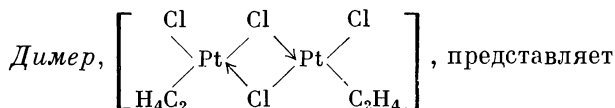
транс-Дихлородиамминплатина(II) (II основание Рейзе), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, — соединение светло-желтого цвета, растворимость которого меньше растворимости *цис*-изомера, образуется в результате обработки $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ концентрированной соляной кислотой при нагревании:



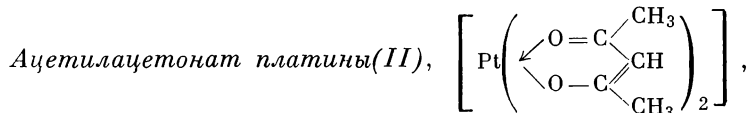
Дихлородигидразинплатина(II), $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$, — белое вещество, устойчивое на воздухе; можно получить действием безводного гидразина на суспензию $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ в метаноле:



Динитродигидразинплатина(II), $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_2)_2]$, получается при обработке $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ гидразингидратом; представляет собой бесцветные кристаллы, плохо растворимые в холодной воде и разлагающиеся со взрывом при нагревании.

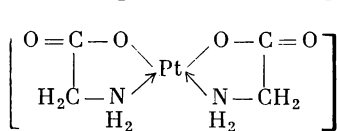


собой оранжевые кристаллы, которые растворяются в хлороформе и эфире, разлагаются при $125-130^\circ$ и превращаются в $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2]$ под действием избытка пиридина.

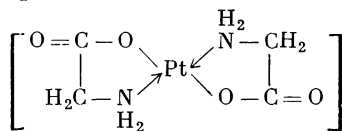


в виде желтых кристаллов получают обработкой соединения $K_2[PtCl_4]$ ацетилацетоном в присутствии щелочей.

Гликолят платины в *цис*-форме представляет собой бесцветные игольчатые кристаллы, а в *транс*-форме — бесцветные пластинки.



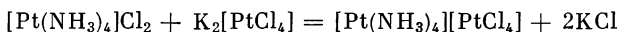
цис-Форма



транс-Форма

7. Диядерные координационные соединения.

Тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II) (соль *Магнуса*), $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, получают обработкой раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ 10%-ным раствором $K_2[PtCl_4]$:



Соединение $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ образует темно-зеленые кристаллы, плохо растворимые в воде, спирте и соляной кислоте.

Трихлороамминплатинат(II) тетраамминплатины(II), $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)_3Cl_3]_2$, выделяется в виде оранжево-желтого твердого вещества.

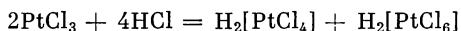
Соединения трехвалентной платины

Известно небольшое число соединений трехвалентной платины, причем все они относительно неустойчивы. В качестве примеров соединений платины(III) можно назвать $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$, PtF_3 , $PtCl_3$, $PtBr_3$, PtI_3 , $Pt(CN)_3$, $K_2[PtCl_5]$, $K[PtCl_4]$, $[Pt\{N(C_2H_5)_3\}_4Cl]Cl_2$, $[Pt\{N(C_2H_5)_3\}_2Cl_3]$ и др.

Гидратированная окись платины, $Pt_2O_3 \cdot nH_2O$, образуется в виде темно-коричневого осадка при обработке раствора $PtCl_3$ раствором карбоната натрия.

Хлорид платины, $PtCl_3$, получают нагреванием (390°) $PtCl_4$ в токе газообразного хлора.

Хлорид платины представляет собой темно-зеленое твердое вещество с плотностью $5,256 \text{ г/см}^3$; при нагревании выше 435° он разлагается на элементы, растворяется в воде и взаимодействует с соляной кислотой при нагревании по уравнению



Бромид платины, $PtBr_3$, представляет собой темно-зеленое твердое вещество, плохо растворимое в воде; при нагревании до 450° разлагается на элементы.

Иодид платины, PtI_3 , — черное твердое вещество, по внешнему виду напоминающее графит; разлагается при нагревании до 270° , плохо растворяется в воде.

Сульфид платины, Pt_2S_3 , представляет собой серый порошок с плотностью $5,52 \text{ г/см}^3$, плохо растворимый в воде, кислотах и царской водке, разлагающийся на элементы выше 225° .

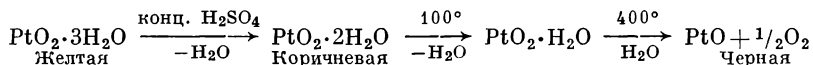
Соединения четырехвалентной платины

Известны многочисленные устойчивые соединения четырехвалентной платины.

В качестве примеров соединений платины(IV) можно назвать $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PtF_4 , PtCl_4 , PtBr_4 , PtI_4 , PtS_2 , $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, PtP_2O_7 и многочисленные кислотосоединения, ацидодиоксосоединения, амины и ацидоамины.

Гидратированная окись платины, $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получается кипячением водного раствора PtCl_4 с едким натром.

Соединение $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой желтый порошок, плохо растворимый в воде; обладает амфотерными свойствами, растворяется в соляной кислоте с образованием $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или в щелочах с образованием гексагидроксоплатинатов(IV) $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+) и ступенчато дегидратируется, превращаясь при 400° в PtO :



Подкисление $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ уксусной кислотой вызывает образование коричневого осадка $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При действии кислорода на нагретую до $\sim 350^\circ$ металлическую платину получается черный порошок PtO_2 , который плохо растворим в воде и кислотах и разлагается на элементы при нагревании до 450° .

Фторид платины, PtF_4 , получают пропусканием газообразного фтора над нагретой докрасна металлической платиной. Он представляет собой красновато-желтые кристаллы, которые гидролизуются водой, плавятся при 627° и разлагаются на элементы выше $700-800^\circ$.

Хлорид платины, PtCl_4 , образуется путем хлорирования металлической платины или нагревания (360°) кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в атмосфере хлора.

Хлорид платины представляет собой гигроскопичные красновато-коричневые кристаллы с плотностью $2,43 \text{ г/см}^3$; он легко растворим в воде, разлагается на элементы при высокой температуре и на PtCl_2 и хлор — при нагревании до 370° .

Нагревание PtCl_4 в атмосфере водорода приводит к образованию металлической платины, а действие сероводорода на PtCl_4 при температуре ниже 100° — к образованию PtS_2 . Из водных растворов PtCl_4 выпадают кристаллы $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

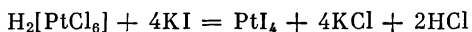
Известны кристаллогидраты $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 4, 5, 7$).

Бромид платины, PtBr_4 , образуется при растворении платины в бромистоводородной кислоте, содержащей элементарный бром, или при нагревании $\text{H}_2[\text{PtBr}_6]$ до 180° .

Бромид платины представляет собой темно-коричневый порошок с плотностью $5,69 \text{ г/см}^3$; он растворим в воде, спирте, эфире, бромистоводородной кислоте и разлагается на элементы при сильном нагревании.

Растворение PtBr_4 в воде дает кислоту $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Br}_4]$.

Иодид платины, PtI_4 , получают прямым взаимодействием элементов в запаянной трубке или путем обработки концентрированного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ горячим раствором $\frac{1}{2}\text{KI}$:



Иодид платины (IV) представляет собой темно-коричневый порошок с плотностью $6,064 \text{ г/см}^3$; он разлагается на элементы при нагревании до 370° и растворяется в HI с образованием $\text{H}_2[\text{PtI}_6]$.

Сульфид платины, PtS_2 , получают прокаливанием соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ с серой без доступа воздуха или пропусканием сероводорода через водный раствор PtCl_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ или гексахлороплатинатов(IV) $\text{Me}_2^I[\text{PtCl}_6]$, $\text{Me}_2^I[\text{PtCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид платины представляет собой черно-коричневый порошок с плотностью $7,22 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде и сульфидах щелочных металлов, растворяется в конц. HNO_3 , царской водке и полисульфидах щелочных металлов, разлагается на PtS и серу при нагревании.

Сульфат платины, $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образует желтые пластинчатые кристаллы, растворимые в воде, спирте, эфире и кислотах.

Пирофосфат платины, PtP_2O_7 , представляет собой желтовато-зеленое твердое вещество с плотностью $4,85 \text{ г/см}^3$, разлагающееся выше 600° .

Координационные соединения

Известны многочисленные мооядерные координационные соединения платины(IV), относящиеся к ацидосоединениям ацидо-диоксосоединениям, амминам и ацидоамминам.

Число координационных соединений платины(IV) очень велико, поскольку у многих комплексов встречаются изомерные формы.

В качестве примеров комплексов класса ацидосоединений упоминаются гексаацидокислоты $\text{H}_2[\text{PtX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OH^-) и гексаацидосоли $\text{Me}_2^I[\text{PtX}_6]$ или $\text{Me}_2^I[\text{PtX}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+$, Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ag^+ и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^- , $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Платинохлористоводородная кислота, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, осаждается при упаривании раствора, полученного растворением губчатой платины (или платиновой черни) в царской водке, растворением PtCl_4 или $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в соляной кислоте, обработкой губчатой платины соляной кислотой, содержащей хлор, и электролизом раствора HCl с использованием платинового анода.

Соединение $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой расплывающиеся на воздухе коричнево-красные кристаллы, легко растворимые в воде, спирте и эфире.

Хлорид олова(II), сульфат железа(II), окись углерода, металлический цинк и др. восстанавливают платинохлористоводородную кислоту до металлической платины.

Гексахлороплатинат(IV) натрия, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадает в осадок при упаривании раствора, полученного нейтрализацией 15—20%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ насыщенным раствором карбоната натрия.

Соединение $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует оранжево-красные кристаллы, легко растворимые в воде.

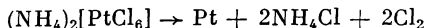
Гексахлороплатинат(IV) калия, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, получают обработкой 15—20%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1—12%-ным раствором KCl , подкисленным HCl .

Соединение $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ образуется в виде желтых кристаллов, плохо растворимых в холодной воде, спирте и эфире. В кристаллической решетке $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ шесть атомов хлора сгруппированы вокруг атома платины, с которым они связаны октаэдрически.

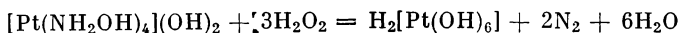
Охлаждением раствора, полученного кипячением $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ с одним из растворов KBr , KI , KSCN , выделяют кристаллы $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$, $\text{K}_2[\text{PtI}_6]$, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$ соответственно красного, черного и красного цвета.

Гексахлороплатинат(IV) аммония, $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, получают обработкой 15—20%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12—15%-ным раствором NH_4Cl .

Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ образуется в виде желтых кристаллов, которые растворяются в холодной воде, спирте и эфире и разлагаются при прокаливании по уравнению

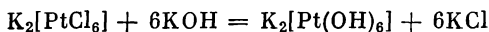


Гексагидроксоплатинат(IV) водорода, $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, получают действием перекиси водорода на основание Александра $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2$:



Соединение $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ имеет вид желтых игольчатых кристаллов: оно плохо растворяется в воде, теряет молекулу воды при 100° и три молекулы воды при 120°.

Гексагидроксоплатинаты(IV), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, получают обработкой гексахлороплатинатов щелочами или растворением $\text{PtO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в щелочах:



Известны хлорогидроксоплатинаты типов $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{PtCl}_5\text{OH}]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtCl}(\text{OH})_5]$, диацидодиоксоплатинаты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{PtO}_2\text{Cl}_2]$ и ацидоамминплатинаты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+ , и $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-).

Имеются сообщения о координационных соединениях класса амминов $[\text{PtAm}_6]\text{X}_4$ и ацидоамминов $[\text{PtAm}_5\text{X}]\text{X}_3$, $[\text{PtAm}_4\text{X}_2]\text{X}_2$, $[\text{PtAm}_3\text{X}_3]\text{X}$, $[\text{PtAm}_2\text{X}_4]$, например $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{PtEnNH}_3\text{NO}_2\text{Cl}_2]\text{X}$, $[\text{PtEnNH}_3\text{ClBrNO}_2]\text{X}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Соединения шестивалентной платины

Известно ограниченное число соединений шестивалентной платины, причем все они устойчивы только в определенных условиях.

Окись платины, $3\text{PtO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется на аноде при электролизе холодного раствора $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в 2 н. растворе КОН.

Соединение $3\text{PtO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой коричнево-красный порошок, растворимый в HCl , HNO_3 , H_2SO_4 ; оно относительно неустойчиво и разлагается на окись платины(IV) с выделением кислорода.

Фторид платины, PtF_6 , представляет собой темно-красные кристаллы с т. пл. $56,7^\circ$.

Алкильные производные платины

Иодид триметилплатины, $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$, получают обработкой PtCl_4 метилмагниийодидом:



Соединение $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ образует оранжевые кристаллы; оно растворяется в воде и бензоле, разлагается при 250° , не взаимодействует на холоду с минеральными кислотами, превращается в $(\text{CH}_3)_3\text{PtOH}$ под действием окиси Ag_2O , будучи растворенным в бензоле, поглощает аммиак, образуя $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{I}$, реагирует с ацетилацетонатом таллия(I), давая ацетилацетонат триметилплатины.

Тетраметилплатина, $(\text{CH}_3)_4\text{Pt}$, образуется при обработке $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ метилнатрием; это светло-желтое твердое вещество, которое растворяется в горячем бензоле и разлагается при высокой температуре.

Гексаметилплатина, $(\text{CH}_3)_3\text{Pt} - \text{Pt}(\text{CH}_3)_3$, представляет собой светло-желтое твердое вещество, которое растворяется в бензоле и превращается в $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$ под действием иода.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА МЕДИ)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ

В побочной подгруппе I группы периодической системы (в подгруппе меди) находятся переходные металлы медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au).

В табл. 68 показана электронная структура атомов меди, серебра и золота.

Таблица 68

Эле- мент	Z	K		L			M				N				O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d			
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1										$3s^2 3p^6 3d^{10} \cdot 4s^1$		
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1						$4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^1$		
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	1			$5s^2 5p^6 5d^{10} \cdot 6s^1$		

Атомы этих элементов имеют по одному электрону на последнем электронном уровне и по 18 электронов на предпоследнем электронном уровне в отличие от щелочных металлов, которые на предпоследнем электронном уровне имеют по 8 электронов (за исключением лития, у которого 2 электрона).

В химических реакциях атомы металлов подгруппы меди могут терять как валентные электроны, так и электроны предпоследнего электронного уровня. При этом образуются соединения, в которых медь может иметь валентность I, II или III, серебро — I, реже II или III, золото — I или III и очень редко II. В отличие от ионов щелочных металлов (которые всегда электроположительны, одновалентны и имеют устойчивую конфигурацию инертного газа), ионы металлов подгруппы меди могут проявлять переменную валентность и не обнаруживают устойчивой конфигурации.

В табл. 69 приведены наиболее важные константы металлов побочной подгруппы I группы периодической системы.

Металлы подгруппы меди окрашены: медь в медно-красный, серебро в серебристо-белый, золото в золотисто-желтый цвет; они обладают гранецентрированной кубической решеткой, имеют небольшие значения ионных и атомных радиусов, являются тяжелыми металлами; это металлы с высокой плотностью (от 8,96 до 19,3 г/см³ при 20°) и малым значением атомных объемов (от 7,1 до 10,23 см³/г-атом при 20°).

Медь, серебро и золото — вязкие, ковкие и тягучие металлы (легко протягиваются, прокатываются и штампуются); имеют твердость ~2,5 по шкале Мооса, плавятся при температуре около 1000°, характеризуются низкой летучестью, кипят в области температур 2177—2707°. Элементы подгруппы меди имеют высокую электро- и теплопроводность, они диамагнитны, легко образуют сплавы как между собой, так и с другими химическими элементами, для них характерно небольшое число природных изотопов.

С химической точки зрения металлы подгруппы меди устойчивы, относительно инертны (в ряду напряжений они расположены после водорода). Их химическая активность уменьшается от меди к золоту, а потенциалы ионизации находятся между 7,72 и 9,23 эв (потенциалы ионизации щелочных металлов значительно меньше).

С кислородом непосредственно взаимодействует только медь, с серой — медь и серебро, с галогенами — все три металла (медь при комнатной температуре, золото при нагревании). Медь и серебро растворяются в разб. HNO₃ или конц. H₂SO₄ при нагревании, а золото — в царской водке, в хлорной воде и в безводной H₂SeO₄ при нагревании.

Устойчивые соединения металлов подгруппы меди соответствуют двухвалентной меди, одновалентному серебру и трех- и одно-валентному золоту. Многочисленные соединения металлов подгруппы меди легко восстанавливаются до металла.

Большинство солей, содержащих ионы Cu⁺ и Ag⁺, плохо растворимо в воде и неустойчиво во влажном состоянии. Некоторые соединения меди(I) легко окисляются, а ряд соединений серебра(I) легко восстанавливается.

Растворимые соединения меди, серебра и золота токсичны. Галогениды и псевдогалогениды меди, серебра и золота, соответствующие степени окисления I, растворяются в разбавленном аммиаке и концентрированных растворах галогеноводородов или их солей с образованием координационных соединений.

По физико-химическим свойствам металлы подгруппы меди и щелочные металлы (которые обладают большим атомным объемом, малой плотностью и являются мягкими, легко летучими и высоко активными металлами) и их соединения существенно раз-

Таблица 69

Элемент	Медь Cu	Серебро Ag	Золото Au
Цвет	Медно-красный	Серебристо-белый	Золотисто-желтый
Кристаллическая структура	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая	Гранецентрированная кубическая
Атомный номер	29	47	79
Атомный вес	65,542	107,870	196,967
Атомный радиус, А (для координационного числа (12))	1,28	1,44	1,44
Ионные радиусы, А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	Cu ⁺ 1,0; 0,96; 0,96 Cu ²⁺ —; —; 0,72	Ag ⁺ 1,13; 1,16; 1,26	Au ⁺ —; 1,37; 1,37 Au ³⁺ —; —; 0,85
Атомный объем (при 20°), см ³ /г-атом	7,1	10,27	10,23
Плотность (при 20°), г/см ³	8,96	10,50	19,3
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	37,4—42,0	25	18,5
Твердость по шкале Мооса	2,5—3	2,5—2,7	2,5
Температура плавления, °С	1083	960,5	1063,4
Скрытая теплота плавления, кал/град	42	21,07	15,8
Температура кипения, °С	2582	2177	2707

Удельная теплоемкость (при 20 °C), $\text{кал/г} \cdot \text{град}$	0,092	0,056	0,031
Коэффициент теплопроводности λ , $\text{кал} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ (при 0°)	0,94	1,0	0,75
Сопротивление $\rho \cdot 10^8$ (при 0°), $\text{ом} \cdot \text{см}$	1,692	1,47	2,44
Электропроводность ($\text{Hg}=1$)	55,6	63,9	38,5
Магнитная восприимчивость $\chi_s \cdot 10^{-6}$, эл.-магн. ед. (при 18°)	—0,086	—0,20	—0,15
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, ккал (при 25°)	81,52	69,12	82,29
Потенциал ионизации, эв $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+ + e^-$ $\text{Me}^+ \rightarrow \text{Me}^{2+} + e^-$ $\text{Me}^{2+} \rightarrow \text{Me}^{3+} + e^-$	7,72 20,29 36,83	7,57 21,48 34,82	9,22 20,5 30,46
Потенциал ионизации, $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^+$ ккал/г-атом	178,0	174,7	212,7
Нормальные потенциалы (при 25°), в	$\text{Cu/Cu}^+ + 0,522$ $\text{Cu/Cu}^{2+} + 0,346$	$\text{Ag/Ag}^+ + 0,799$	$\text{Au/Au}^+ + 1,7$ $\text{Au/Au}^{3+} + 1,5$
Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных систем, в	$\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+} + 0,153$		$\text{Au}^+/\text{Au}^{3+} + 1,29$
Валентность	I, II, (III)	I, (II), (III)	I, III
Массовые числа природных изотопов	63,65	107, 109	197
Распространенность элементов в земной коре, вес. %	0,01	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$

личаются. Поскольку в изменении свойств элементов подгруппы меди наблюдается вторичная периодичность (что не имеет места в случае щелочных металлов), серебро нельзя рассматривать как элемент, промежуточный между медью и золотом. В электрохимическом ряду металлы подгруппы меди расположены среди элементов с пониженной активностью, а щелочные металлы — среди наиболее активных.

В отличие от щелочных металлов элементы подгруппы меди значительно труднее теряют электрон последнего электронного уровня (и, следовательно, труднее окисляются), образуют ионы различной валентности, причем последние окрашены (даже если молекула содержит бесцветный анион). Все эти элементы способны образовывать координационные соединения, большинство которых легко растворимо в воде.

Элементы подгруппы меди высших степеней окисления образуют окрашенные соединения, поскольку при образовании этих катионов появляются незаполненные *d*-орбитали.

Соединения металлов подгруппы меди и щелочных металлов различаются устойчивостью, растворимостью, окраской, магнитными свойствами и химическим характером. Поскольку медь, серебро и золото — слабо электроположительные элементы, они образуют соединения кислотного характера в отличие от щелочных металлов.

Оксиды меди, серебра и золота плохо растворимы в воде, обладают слабо выраженными основными свойствами, с водой не взаимодействуют, окрашены, очень легко восстанавливаются, в то время как оксиды щелочных металлов белого цвета, хорошо растворимы в воде (с образованием сильных оснований), с трудом восстанавливаются. Все галогениды щелочных металлов легко растворимы в воде, в то время как некоторые галогениды металлов подгруппы меди в воде практически нерастворимы. Сульфиды меди, серебра и золота окрашены и плохо растворимы в воде, в то время как сульфиды щелочных металлов частично гидролизуются водой с образованием щелочей и выделением сероводорода.

В отличие от щелочных металлов элементы подгруппы меди встречаются в природе в самородном состоянии; медь и серебро в виде сульфидов, вместе с сульфидами других металлов (Pb, Zn и др.), а золото в виде теллурида.

По отношению к металлам VIII группы и побочной подгруппы II группы (между которыми они расположены в периодической системе элементов) металлы подгруппы меди обладают средними значениями в ряду физико-химических свойств (атомный радиус, атомный объем, плотность, твердость, температура плавления, температура кипения, химическая активность и др.), и наблюдается сходство по горизонтали, т. е. Ni — Cu — Zn, Pd — Ag — Cd, Pt — Au — Hg.

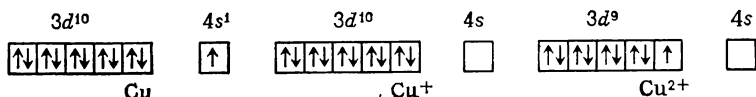
МЕДЬ Cu

 $Z = 29$; ат. вес = 63,542

Валентность I, II, (III)

Заряд $1+$, $2+$, $3+$

Массовые числа природных изотопов 63 и 65

Электронная структура атома меди: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^1$.Электронная структура атома меди и катионов Cu^+ и Cu^{2+} для $3d$ - и $4s$ -орбиталей:

ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Медь была известна еще в древние времена: о ней упоминается и в «Илиаде» и старинных персидских рукописях. В Египте, Ассирии, Финикии и на Американском материке были найдены изделия из меди, «возраст» которых превышает 6000 лет. Самые древние предметы были изготовлены из почти чистой меди, а несколько позднее появляются изделия из бронзы (сплав медь — олово) — наступает бронзовый век, из которого до наших дней дошли многие изделия из этого металла.

Название «медь» было дано в честь острова Кипр, где в древности и было развито производство медных изделий. Богатые залежи меди привлекали внимание к этому острову, и Кипр последовательно завоевывался египтянами, ассирийцами, финикийцами, греками, персами и римлянами.

В Азии были найдены остатки медных копей.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе медь находится в самородном состоянии, а также в виде соединений (главным образом сульфидов) в различных полиметаллических минералах.

Самородная медь образовывалась в результате различных геологических процессов, путем восстановления таких соединений, как сульфиды, куприт и малахит. В качестве примесей самородная медь содержит окись Cu_2O , иногда железо, свинец, серебро, реже ртуть или золото. Для металлургической промышленности самородная медь не представляет интереса, поскольку она редко встречается в природе.

Залежи самородной меди имеются в СССР, США, Румынии.

К наиболее важным минералам меди относятся следующие.

Халькозин, Cu_2S , содержащий 79,8% меди; встречается в виде компактных масс, состоящих из серовато-черных бипирамидаль-

ных призматических кристаллов с плотностью $5,7 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—3 по шкале Мооса.

Халькопирит, CuFeS_2 , содержащий 34,57% меди, встречается в виде желтых (как латунь) тетраэдрических кристаллов с плотностью $4,2 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3—4 по шкале Мооса.

Борнит, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}_2 \cdot \text{FeS}$, содержащий 63,3% меди, встречается в виде хрупких компактных масс медно-красного цвета. Его плотность равна 5 г/см^3 , твердость 3 по шкале Мооса.

Ковелин, CuS , содержащий 66,5% меди, встречается в виде мелких пластинчатых кристаллов, окрашенных в индиго-синий цвет, с плотностью $4,6 \text{ г/см}^3$ и твердостью 1,5—2 по шкале Мооса.

Куприт, Cu_2O , содержащий 88,8% меди, встречается в виде серовато-красных кубических кристаллов с плотностью $5,85—6,16 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3,5—5 по шкале Мооса.

Мелаконит (или *тенорит*), CuO , черного цвета, часто встречается вместе с купритом в железных и марганцевых рудах.

Малахит, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, содержащий 57,4% меди, встречается в виде зеленых сталактитных масс с плотностью $3,9—4,1 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса.

Азурит, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ или $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, содержащий 55,3% меди, встречается в виде темно-синих игольчатых призматических кристаллов с плотностью $3,7—3,9 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса.

Хризоколл, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, встречается в виде типичного геля светло-синего цвета с плотностью $2—2,3 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—4 по шкале Мооса.

Помимо этих минералов известны также кубанит CuFe_2S_3 , теннантит Cu_3AsS_3 или $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, тетраэдрит Cu_3SbS_3 или $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, анаргит Cu_3AsS_4 или $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$, халькостибит CuSbS_2 , атакамит $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, катангит $5\text{CuSiO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, халкантит $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, оливенит, туркоаза, халькосидерит, тиролит, халькофиллит.

В природе большинство соединений меди встречается вместе с соединениями других металлов, образуя полиметаллические руды, которые кроме ценной части содержат пустую породу кислого (редко щелочного) характера. В среднем содержание меди в рудах составляет 1—2 вес. %.

Важные залежи медной руды находятся в СССР, США, Югославии, Испании, Португалии, ГДР, Конго и Румынии.

Медь относительно широко распространена в природе, ее содержание в земной коре равно 0,01 вес. %.

Методом спектрального анализа было доказано наличие меди в спектрах Солнца и многих звезд. В метеоритах содержание меди велико — примерно в 16 раз больше, чем в земной коре.

Соединения меди в следовых количествах были обнаружены в большинстве растений и в крови некоторых моллюсков, кара-

катиц, устриц, ракообразных и др. В частности, гемоцианин — это белок, в состав которого входит медь и который является синим дыхательным пигментом крови упомянутых существ.

ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ РУД

Почти вся мировая добыча металлической меди в настоящее время основывается на переработке сульфидных, окисных и карбонатных медных руд. Поскольку содержание меди в рудах мало (в среднем примерно 1—2%), руды измельчают (в щековых дробилках, пневматическими молотками и др.), размалывают (в мельницах различного типа), обогащают с помощью гравитационных (основанных на разностях плотностей руд и пустой породы) и флотационных методов. Измельченную и фракционированную по размерам частиц медную руду промывают водой, при этом пустая порода в значительной части удаляется.

Обогащение руд методом флотации осуществляется на флотационных установках и основывается на разнице свойств поверхности частиц сульфидов и пустой породы.

Во флотационную ячейку (рис. 32), где порошкообразная руда (природный сульфид меди) перемешивается с водой, содержащей небольшое количество скипидара, креозота и других слабо полярных веществ, названных пенообразователями, подают воздух, при этом частицы сульфида меди всплывают вместе с пузырьками воздуха и пенообразователем; образующаяся пена выливается через края флотационной ячейки, а частицы породы (силикаты, алюмосиликаты и др.) оседают на дно ячейки.

Пенообразователи представляют собой маслянистые вещества, интенсивно способствующие увлечению и селективному накоплению в пене на поверхности воды частиц сульфидной руды. Для увеличения адгезионной способности флотируемых материалов к пленке пенообразователя добавляют коллекторы (ксантогенаты, пальмитат натрия, диэтилдитиофосфат натрия, шавелевую кислоту, керосин), которые способны превратить гидрофильный (нефлотабильный) в гидрофобный (флотабильный) материал. Поскольку коллекторы оказывают селективное действие, они специфичны для определенных веществ.

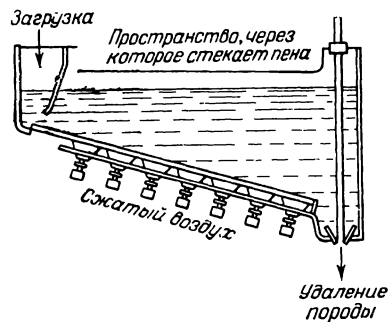


Рис. 32. Флотационная ячейка с перемешиванием со сжатым воздухом.

Вещества, обладающие свойствами, противоположными кол-лекторам (т. е. вещества, превращающие флотабильные материалы в нефлотабильные), называются депрессантами. С помощью депрессантов (это известковое молоко для пирита, сода для сульфидов металлов, силикат натрия для глины, цианид натрия для обманки, бикарбонат натрия для галенита) осуществляется дифференциальная флотация.

Вещества, которые сводят на нет действие депрессантов, называются активаторами. Наиболее известными активаторами являются серная кислота (для пирита), сульфат меди (для обманки), сульфид натрия, ксантогенаты, ароматические производные тиомочевины (для окисленных сульфидов).

Дифференциальной флотацией комплексных руд, осуществляемой при помощи депрессантов и активаторов, отделяют ценную часть от пустой породы и выделяют минералы из полиметаллических руд. Дифференциальная (селективная) флотация основана на свойстве частиц различных сульфидов и пустой породы по-разному смачиваться водой и маслами определенных плотностей. В дифференциальной флотации важную роль играет рН и температура смеси, находящейся в флотационной ячейке, поскольку при определенных значениях рН и температуры может флотироваться только один компонент.

Флотация применяется для обогащения и разделения сульфидов, арсенидов, антимонидов цветных металлов (меди, свинца, цинка, молибдена и др.), а также для обогащения кислородсодержащих минералов меди, угольной пыли, графита, каолина.

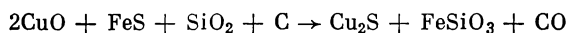
Для извлечения меди концентраты руд перерабатываются пиро-или гидрометаллургическими методами. Выбор метода переработки зависит от характера руды и от содержания в ней меди.

Пирометаллургический метод наиболее старый; он используется при переработке руд (сульфидов, окислов или карбонатов) с большим содержанием меди (концентратов медных руд). При плавлении концентратов полиметаллических сульфидных руд (таких, как смеси Cu_2S , CuFeS_2 , FeS_2 , As_2S_3 , Sb_2S_3 , ZnS) с флюсами (например, SiO_2) в шахтных печах медь с определенной частью железа образует медный пек $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, остальное железо, цинк и другие металлы переходят в шлак в виде силикатов, а мышьяк, сурьма, фосфор и частично сера превращаются в летучие окислы.

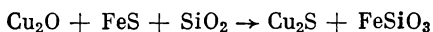
Сульфид меди, Cu_2S , имеет т. пл. 1228° ; он устойчив при высокой температуре, в расплавленном состоянии растворяет сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также сульфиды свинца, цинка, железа, никеля, кобальта. При затвердевании растворов или эвтектик, полученных растворением вышеупомянутых сульфидов в сульфиде меди(I), образуются пеки с плотностью 4—5 г/см³.

Расплавленный сульфид меди(I) смешивается в любых пропорциях с сульфидом железа(II) FeS (т. пл. 1168°). При затвердевании эта система ведет себя как состоящая из двух твердых растворов, которые образуют эвтектику с содержанием меди 28 %.

При прокаливании сульфидов меди (1200°) образуется окись меди(II), которая при нагревании с сульфидом железа(II), песком (SiO₂) и углем взаимодействует по уравнению



В случае закиси меди имеет место следующая реакция:



При растворении сульфида железа(II) в сульфиде меди(I) образуется медный пек Cu₂S·FeS (называемый также медным камнем), который содержит 20—45 % меди и отделяется от шлака вследствие более высокой плотности.

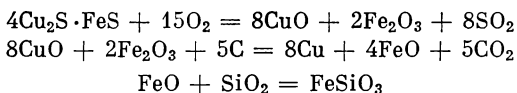
При переработке медных пеков с двуокисью кремния в качестве флюса в конверторах (вертикальных или горизонтальных) типа бессемеровских (футерованных магнезитовым кирпичом) образуется газообразный SO₂ и силикатный шлак FeSiO₃, который плавает на поверхности «черной меди» (сырая медь с содержанием 96—98 % Cu). При переработке пека в конвертор через расплавленный пек пропускают сильную струю воздуха.

Сырая медь и шлак образуются в конверторе в результате следующих реакций, которые протекают в две стадии:



Когда в конверторе окисляется сульфид железа(II), пламя окрашивается в желто-зеленый цвет; начало окисления сульфида меди вызывает изменение цвета пламени — оно становится синим; исчезновение синего пламени — сигнал для прекращения подачи воздуха во избежание окисления сырой меди, которая остается в расплавленном состоянии благодаря теплоте, выделяющейся при горении серы.

Сырую медь можно получить и при нагревании пека (сильно прокаленного) с коксом и двуокисью кремния:



При сплавлении руд, содержащих окислы меди, с двуокисью кремния, сульфидом железа(II) и другими сернистыми минералами также образуется медный пек, который в дальнейшем перерабатывается в конверторах по процессу, описанному выше.

Из минералов, содержащих окислы металлов, можно извлечь медь путем нагревания этих минералов примерно до 600° (в шахтных печах) с SiO_2 и углем (коксом), поскольку при 600° углерод или окись углерода восстанавливают окислы меди до металла, а двуокись кремния с окисью железа(II) и окислами других металлов образуют шлак, который собирается на поверхности сырой меди.

Гидрометаллургический метод применяют при переработке бедных медных руд (главным образом окисленных) и содержащих медь отходов металлургической переработки других металлов. В процессе гидрометаллургической переработки с помощью некоторых химических реагентов (H_2SO_4 , NH_4OH , NaCN , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) плохо растворимые соединения меди (и самородная медь) переводят в легко растворимые соединения, а затем различными способами их извлекают из раствора.

Если руды и отходы содержат медь в виде легко растворимых при обычной температуре соединений, медь извлекают простым выщелачиванием руд и отходов этими растворителями. При выборе реагентов, при помощи которых медь переводится в раствор, учитывается характер как медных руд или отходов, так и пустой породы.

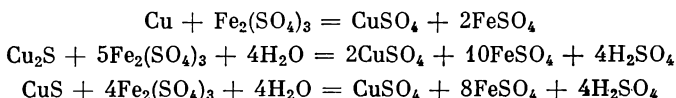
При обработке порошкообразных медных руд, содержащих малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, азурит $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, куприт Cu_2O , мелаконит CuO , хризоколл $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, разб. H_2SO_4 (в больших емкостях со свинцовым покрытием) образуется водный раствор сульфата меди.

Если руды содержат комплексные сульфиды меди, сначала осуществляют сульфатирующее или хлорирующее прокаливание этих руд, а затем прокаленный продукт обрабатывают разб. H_2SO_4 , в которую добавлено небольшое количество сульфата железа(III). Сульфатирующее прокаливание комплексных сульфидов меди осуществляется при температуре $450\text{--}480^\circ$ в токе воздуха:



При хлорирующем прокаливании смесь комплексных сульфидов меди с избытком хлорида щелочного (или щелочноземельного) металла нагревают до красного каления, подавая избыточное количество воздуха. При хлорирующем прокаливании соединения меди, серебра, свинца и др. переходят в хлориды, соединения железа — в окислы.

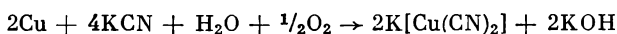
Самородная медь и сульфидные медные руды медленно растворяются в серной кислоте, содержащей ионы Fe^{3+} .



Эти реакции активируются кислородом воздуха, который вновь окисляет сульфат железа (II).

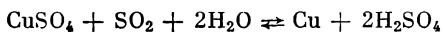
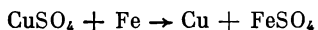
При обработке медьсодержащих руд и отходов водным раствором аммиака медь переходит в раствор в виде комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Растворению соединений меди в аммиаке благоприятствует присутствие соли аммония (карбоната или цианида). В аммиачных растворах с большим или меньшим содержанием карбоната наряду с комплексным ионом меди находятся и комплексные ионы цинка, кадмия, серебра, никеля и кобальта.

Медные руды растворяют в водных растворах цианидов щелочных металлов в присутствии окислителя (кислорода или гипохлоритов):

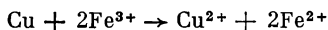


Для цианирования медных руд применяют растворы цианида (NaCN , KCN), более концентрированные, чем растворы, применяемые для растворения золота и серебра.

Из кислых водных растворов солей меди (таких, как растворы сульфата меди) медь можно извлечь восстановлением SO_2 под давлением при 150° , катодным восстановлением (с применением труднорастворимых анодов из графита, магнетита, свинца, силицида железа, сплава медь — сурьма) и адсорбцией на сульфированных катионообменных смолах (или сульфированном угле).



При осаждении элементарной меди присутствие ионов Fe^{3+} способствует растворению:



Для извлечения меди из растворов, содержащих и другие катионы, применяют катионообменные смолы дуолит С-20 в Н-форме (регенерирование осуществляют 5%-ной HCl , при этом металлы переходят в элюент в виде хлоридов) и амберлит ХЕ-77 в Са-форме (регенерируют 9,4%-ным раствором CaI_2 при $25-27^\circ$).

При сжигании сульфированного угля, насыщенного солями меди(II), образуется элементарная медь высокой чистоты.

Из аммиачных растворов, в которых медь находится в виде комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ее можно извлечь фенолформальдегидными катионообменными смолами типа $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ или путем катодного восстановления.

Из растворов комплексных цианидов медь извлекают цинком или алюминием, катодным восстановлением или адсорбцией на активированном угле либо сильно основных анионообменных смолах типа RCl , которые удерживают комплексный анион меди и регенерируются смесью HCl с бутанолом или ацетоном.

АФФИНАЖ И РАФИНИРОВАНИЕ

Аффинаж — металлургический процесс, целью которого является получение чистого металла из сырого путем удаления примесей. Методы аффинажа у различных металлов различны, поскольку они могут основываться на окислении или восстановлении примесей, на ликвации (примеси с более высокой температурой плавления остаются нерасплавленными), на сегрегации (примеси с более низкой температурой плавления выделяются селективным отверждением), на адсорбции (примеси адсорбируются без участия химической реакции).

Для получения чистого металла после процесса аффинажа проводят электролитическое или пирометаллургическое рафинирование, например перегонку в вакууме или атмосфере инертных газов.

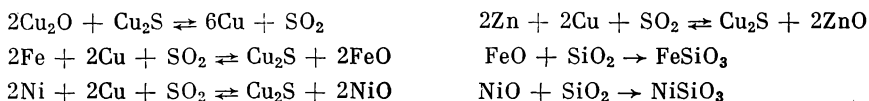
Рафинирование меди

Сырая медь (называемая «черной медью»), которая образуется при металлургическом получении, содержит 93—98,5% Cu и загрязнена кислородом, железом, мышьяком, сурьмой, свинцом, цинком, никелем, кобальтом, оловом, висмутом, серой и, возможно, серебром, золотом, платиной. Свинец, сера, селен, теллур, висмут и кислород — примеси, вредные для меди, а мышьяк, фосфор, никель, железо, марганец и кремний улучшают механические свойства меди.

Пирометаллургическое рафинирование меди

Если сырую медь расплавляют в отражательной печи, в которую вдувают сжатый воздух, происходит окисление элементов S, Fe, Ni, Zn, Co, Sn, Pb, As, Sb (частично металлической меди) и связывание двуокисью кремния (из кислой обкладки печи) с превращением в шлак (силикаты).

Несколько реакций, протекающих в отражательной печи, приведено ниже:



При нагревании расплава двуокись серы полностью элиминируется, окислы As_2O_3 и Sb_2O_3 частично улетучиваются, а большая часть сурьмы остается в меди.

После удаления шлака для раскисления частично окисленной меди в расплав бросают сырые березовые чурки, которые при температуре печи образуют пары воды, водород и окись углерода.

Все эти газы перемешивают расплав, способствуют удалению двуокиси серы, восстанавливают окись меди(I) до металла.

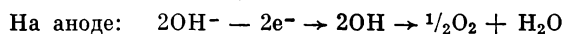
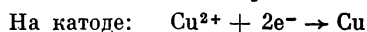
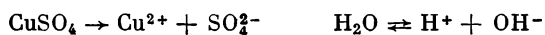
Медь, рафинированная пирометаллургическим методом, содержит 1% Cu_2O , висмут, олово и иногда серебро, золото, платину и платиновые металлы. Из такой меди отливают аноды, которые в дальнейшем служат для получения электролитической меди.

Электролитическое рафинирование меди

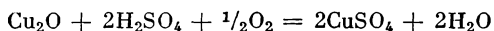
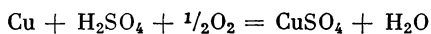
Электролизерами для электролитической очистки меди являются бетонные чаны, стенки которых обложены свинцовыми пластинами. В них наливают электролит — раствор сульфата меди с серной кислотой и добавкой сульфата натрия. В отсутствие серной кислоты при электролизе сульфата меди в большей или меньшей степени образуется Cu_2O .

В электролизер определенным образом помещают аноды из пирометаллургически рафинированной меди и катоды из чистой меди. При пропускании электрического тока (определенного напряжения) на катоде осаждается чистая медь, а аноды, состоящие из сырой меди (с примесями цинка, железа, олова, никеля, висмута), растворяются в результате процессов окисления. Неметаллические примеси и металлы, менее активные, чем медь (серебро, золото, платина, платиновые металлы), находящиеся в анодах, выпадают в виде шлама на дно электролизера. Из анодного шлама извлекают серебро, золото, платину и платиновые металлы.

При электролизе водного раствора сульфата меди на катоде оседает чистая медь, а на аноде выделяется кислород:



Выделяющийся на аноде кислород вместе с серной кислотой электролита растворяет медь, наиболее активные сопутствующие металлы и окись меди(I) анода:



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В компактном состоянии металлическая медь медно-красного цвета с ярким металлическим блеском в хорошо отполированном состоянии (отражательная способность соизмерима с отражательной способностью алюминия). Очень тонкие листы меди просвечивают. Цвет меди в коллоидном состоянии может быть от зеленого до фиолетового.

Медь относится к тяжелым металлам (плотность равна $8,96 \text{ г/см}^3$ при 20°) с твердостью 2,5—3 по шкале Мооса; имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку. Количество природных изотопов у нее невелико. Медь пластична, исключительно легко куется (можно получить фольгу толщиной $2,6 \text{ мк}$), способна к вытягиванию.

Механические свойства меди ухудшаются при загрязнении висмутом, свинцом, серой, теллуром, кислородом, поскольку образуются хрупкие и легко летучие сплавы.

Металлическая медь плавится при 1083° , кипит при 2582° , диамагнитна, является очень хорошим тепло- и электропроводником. Наиболее вредное влияние на электропроводность меди оказывает фосфор, который часто намеренно добавляют при металлургическом получении меди в качестве раскислителя.

Известно большое количество сплавов, которые медь образует с элементами Zn, Sn, Al, Ni, Pb, Mn, Be, Fe, Mg, Hg, Ag, Au и Si.

Сплавы меди с цинком, называемые латунями, могут быть классифицированы по составу на красные латуни (содержащие менее 20% цинка и обладающие хорошей тягучестью), желтые латуни (содержащие 20—50% цинка), белые латуни (хрупкие с содержанием цинка 50—80%) и специальные латуни (которые помимо меди и цинка содержат свинец, никель, марганец, железо олово и алюминий).

Сплавы меди с оловом (или алюминием), называемые бронзами, классифицируются по составу на оловянные, алюминиевые, фосфористые и специальные бронзы; последние кроме меди и олова могут содержать алюминий, свинец, никель, марганец, железо, кремний, бериллий и др.

К наиболее широко применяемым сплавам меди следует отнести: латуни (80—20% Cu, остальное цинк), бронзу (90% Cu и 10% Sn), томпак (90% Cu и 10% Zn), аргентан (65% Cu, 20% Zn, 15% Ni), «новое серебро» (50% Cu, 25% Zn, 25% Ni), константан (60% Cu, 40% Ni), никелин (56% Cu, 31% Ni, 13% Zn), манганин (85% Cu, 12% Mn, 3% Ni), мельхиор (80% Cu, 20% Ni), сплав Деварда (50% Cu, 45% Al, 5% Zn).

С химической точки зрения медь относительно инертна, хотя она непосредственно взаимодействует с кислородом, серой, галогенами и другими элементами, реагирует с HNO_3 , конц. H_2SO_4 , H_2S , NaCl, NaCN, с сульфатами и нитратами щелочных металлов, аммиаком, солями аммония и др.

Порошок металлической меди, полученный при 100° восстановлением окиси меди окисью углерода, обладает пирофорными свойствами.

Во влажном воздухе (не содержащем CO_2 , H_2S , SO_2) металлическая медь покрывается плотной защитной пленкой, состоящей из смеси металлической меди и закиси меди и образующейся

по уравнениям

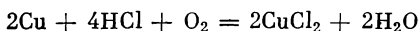


Если во влажном воздухе присутствуют газообразные CO_2 , H_2S , SO_2 , то медь покрывается защитной пленкой, состоящей из основного карбоната и основного сульфата меди.

При нагревании до $100\text{--}130^\circ$ на воздухе медь покрывается пурпурной пленкой окиси меди(I). Около 200° образуется смесь Cu_2O и CuO . Очень сильно нагретая на воздухе или в кислороде, медь горит ярко-зеленым пламенем и превращается в CuO .

В присутствии двуокиси углерода водные растворы хлоридов щелочных металлов действуют на медь с образованием основного карбоната (идентичного малахиту), а в отсутствие CO_2 образуется оксихлорид меди (идентичный природному атакамиту). Металлическая медь взаимодействует с фтором (500°), хлором, бромом (300°), а на холоду — с водными растворами иода.

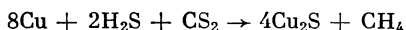
Нагретые концентрированные галогеноводородные кислоты реагируют с порошкообразной металлической медью на воздухе или в кислороде:



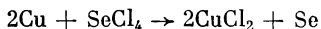
Сера, селен и теллур легко взаимодействуют с медью при нагревании или при растирании в ступке.

Медь сульфидируется в результате соприкосновения с H_2S (газообразным или в виде водного раствора) или с сульфидами металлов на воздухе или в кислороде.

Медь взаимодействует с сероводородом в присутствии сероуглерода с образованием сульфида меди(I) и метана:



Хлорид селена(IV) SeCl_4 реагирует с металлической медью по уравнению



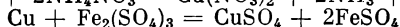
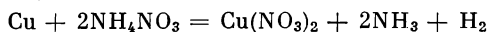
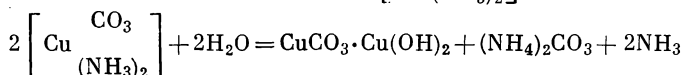
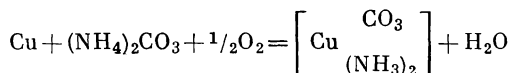
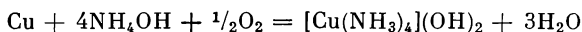
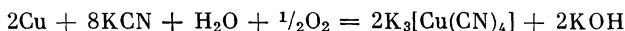
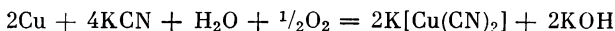
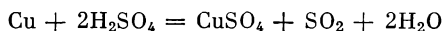
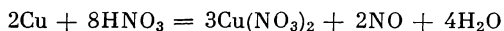
Металлическая медь с азотом непосредственно не взаимодействует, но при действии аммиака на нагретую до красного каления медь образуется нитрид Cu_3N . Действием на медь азотистоводородной кислоты или азид натрия на сульфат меди получают азид меди CuN_3 — коричнево-красный осадок, неустойчивый, способный разлагаться со взрывом.

При обычной температуре металлическая медь восстанавливает двуокись азота, а около 200° — окись азота:

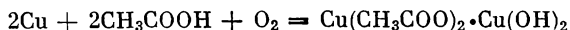


Нагревание без доступа воздуха металлической меди с фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом и кремнием приводит к образованию фосфидов Cu_3P , Cu_3P_2 , арсенидов Cu_3As_2 , Cu_3As , Cu_5As_2 , карбида и силицидов.

Металлическая медь растворяется в HNO_3 , конц. H_2SO_4 при нагревании, а также в водных растворах цианидов щелочных металлов, в аммиаке или растворах (расплавах) солей аммония и в растворах солей железа(III):

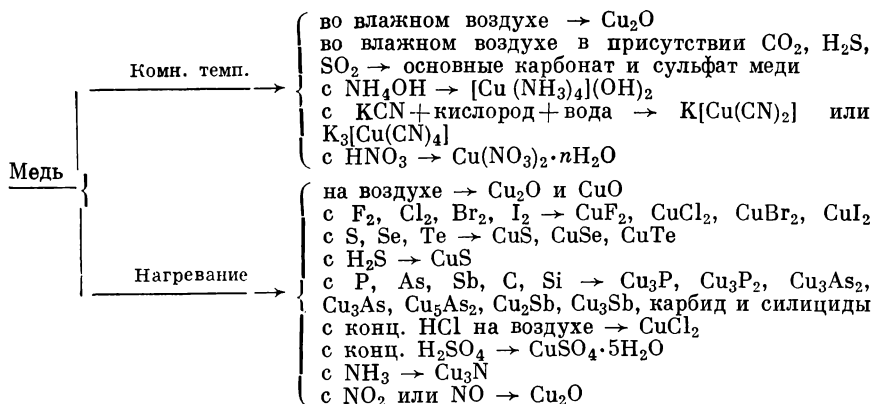


Ортофосфорная кислота медленно растворяет нагретый порошок меди. Органические кислоты (как в водных, так и в спиртовых, альдегидных, кетонных и других растворах) взаимодействуют с металлической медью в присутствии кислорода воздуха. С уксусной кислотой медь легко образует основной ацетат меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, называемый ярь-медянкой:



Поскольку медь — металл с невысокой химической активностью (нормальный потенциал системы Cu/Cu^{2+} равен $+0,346$ в), она может быть вытеснена из растворов своих солей более активными металлами или путем катодного восстановления.

Химические свойства меди наглядно иллюстрируются следующей схемой:



Хотя большинство соединений меди очень токсично, некоторые из них применяются для лечения проказы, анемии, диабета и др. Разбавленные растворы сульфата меди служат рвотным средством. Летальная доза для человека 2—3 г медной соли.

Медь играет особо важную биологическую роль, являясь, вероятно, катализатором окислительных процессов в клетках.

Соединения меди (например, сульфат меди) служат для приготовления противоспоровых препаратов, которые используются как средства защиты растений (например, виноградной лозы) от грибковых заболеваний.

К наиболее известным из числа применяемых для опрыскивания растений препаратов относятся смеси сульфата меди с известью или сульфата меди с карбонатом натрия (также основной карбонат меди).

ПРИМЕНЕНИЕ

Медь, ее сплавы и соединения благодаря исключительно ценным физико-химическим свойствам в настоящее время применяются во всех отраслях современной техники.

В электротехнической промышленности электролитическая медь (обладающая высокой электропроводностью) служит для изготовления электрических проводов. Порошкообразная медь идет на изготовление коллекторных щеток электромоторов и динамомашин.

В теплообменных системах благодаря высокой теплопроводности металлическая медь применяется для производства котлов, радиаторов, змеевиков и др.

В металлургической промышленности медь служит для получения различных сплавов (латуни, бронзы и др.). Из латуни изготовляют детали машин, автоклавы, водопроводные краны, краны на газовых линиях, дверные ручки, петли и др. Из бронзы отливают медали, статуи, различные декоративные сосуды. Из аргона делают посуду и музыкальные инструменты.

Часто металлическую медь применяют в качестве легирующей добавки к сплавам алюминия или железа.

В химической промышленности медь служит катализатором процесса разложения метана и аналогичных углеводородов. Сплав Дебарда разлагает воду и восстанавливает в кислой среде NO и NO₂ до NH₃. Благодаря своей коррозионной устойчивости медь применяется для защитных покрытий других металлов.

В производстве минеральных красителей применяется малахитовая и швейнфуртская зелень.

Соединения меди служат красителями в стекольной промышленности.

В сельском хозяйстве некоторые соединения меди применяются как фунгициды, в частности для виноградариков.

Медь необходима для нормального развития растений; ее отсутствие вызывает болезнь, называемую хлорозом, и задерживает рост растений.

Медь широко используется при лечении анемии у животных.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения двухвалентной меди, ограниченное число соединений одновалентной меди и всего несколько соединений трехвалентной меди.

Наряду с простыми получены многочисленные координационные соединения, несколько металлоорганических производных и соединения включения.

В табл. 70 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений меди различных степеней окисления.

Благодаря ярко выраженной склонности к образованию координационных соединений для меди известны многочисленные ацидо- и аквосоли, комплексные амины, хелатные соединения и др.

Соединения одновалентной меди

Большинство соединений одновалентной меди белые (CuCl , CuBr , CuI , CuCN , CuSCN , CuCH_3COO), некоторые же красного (Cu_2O , CuF , $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$), желтого (CuOH), синего (Cu_2S) и черного (Cu_2Se , Cu_2Te) цвета. Как правило, соединения меди(I) устойчивы при высокой температуре, плохо растворимы в воде, во влажном состоянии легко окисляются кислородом воздуха (обладают отчетливо выраженными восстановительными свойствами), проявляют склонность к образованию координационных соединений.

Из водных растворов солей меди(I) выпадают кристаллы солей меди(II), поскольку в растворе равновесие смещается вправо.



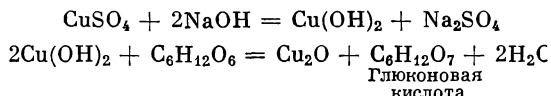
Благодаря этому смещению в водном растворе соли меди(I) образуются всегда в присутствии восстановителей.

При растворении плохо растворимых соединений (Cu_2O , CuCl , CuBr , CuI , CuCN) в избытке аммиака, солей аммония, галогеноводородов, цианидов щелочных металлов, органических аминов (пиридина, пиперидина, хинолина) образуются растворимые координационные соединения, большинство которых бесцветно.

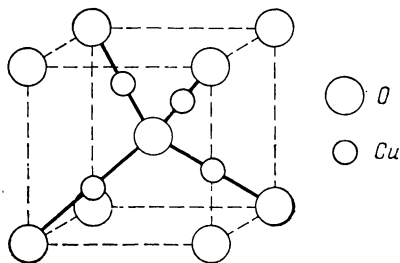
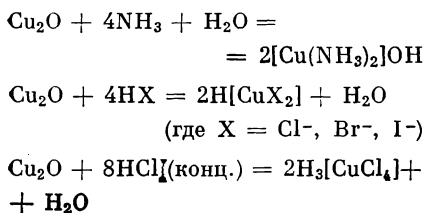
В координационных соединениях ион меди(I) может иметь координационные числа 2, 3 и 4.

Неорганические соединения

Закись меди, Cu_2O , встречается в природе в виде минерала куприта и представляет собой красные октаэдрические кристаллы. В лаборатории Cu_2O получают обработкой растворов солей меди (II) растворами щелочей или карбонатов щелочных металлов в присутствии восстановителей (глюкозы, гидроксилamina). Вначале образуется желтый осадок CuOH , который при кипячении переходит в красный осадок Cu_2O :

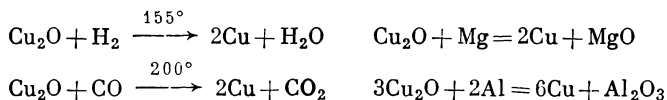


Соединение Cu_2O представляет собой диамагнитные кубические кристаллы, цвет которых меняется от коричневого до карминово-красного, плавятся при 1229° (без разложения), плохо растворимы в воде, растворяются в аммиаке или галогеноводородах с образованием координационных соединений:

Рис. 33. Структура закиси Cu_2O .

Кристалл закиси меди(I) образован как бы путем взаимопроникновения двух кубов. В кубической решетке (рис. 33) ионы кислорода расположены тетраэдрически, а ионы меди(I) находятся в каждой тетраэдрической группе между ионами кислорода.

При нагревании закись меди легко восстанавливается до металла водородом, окисью углерода или магнием, цинком, алюминием, щелочными металлами.

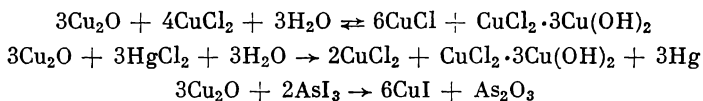


Если восстановление осуществляется магнием, цинком или алюминием, образуется не чистая медь, а ее сплавы.

При 1025° Cu_2O превращается в CuO , а выше 1050° — термически диссоциирует на элементы:



Закись меди взаимодействует с хлоридом меди(II), хлоридом ртути(II) и иодидом мышьяка(III):

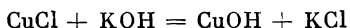


Прокаливанием Cu_2O с серой в атмосфере водорода (либо действием полисульфидов или тиосульфатов щелочных металлов на Cu_2O) получают сульфид меди(I) Cu_2S синевато-черного цвета.

Из закиси меди и металлической меди изготовляют выпрямители (купроксид) переменного тока.

Закись меди Cu_2O применяется в качестве пигмента в стекольной и керамической промышленности.

Гидрат закиси меди, CuOH , получают обработкой солей меди(I) (или смеси соли меди(II) с восстановителем) щелочью при низкой температуре и $\text{pH} = 3$:



При кипячении CuOH легко превращается в красную закись меди(I):



Желтое соединение CuOH имеет плотность $3,368 \text{ г/см}^3$, оно неустойчиво, легко окисляется, плохо растворимо в воде и легко растворяется в аммиаке с образованием бесцветных ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$, которые быстро окрашиваются в синий цвет благодаря окислению иона меди(I).

Фторид меди (полуфтористая медь), CuF , получается действием газообразного фтористого водорода на сильно нагретый хлорид меди(I) или нагреванием ($1100\text{--}1200^\circ$) фторида меди(II):

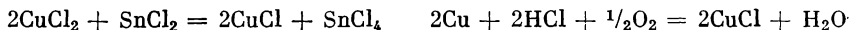
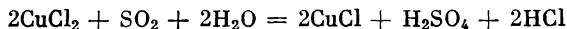
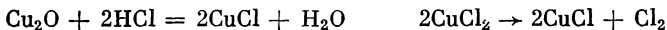


Соединение CuF образует рубиново-красные кристаллы с т. пл. 908° ; они устойчивы в сухом воздухе, плохо растворимы в воде, спирте, безводном фтористом водороде, разлагаются во влажном воздухе или водой по уравнению



Хлорид меди (полухлористая медь), CuCl , получается растворением Cu_2O в HCl , нагреванием CuCl_2 , восстановлением CuCl_2 двуокисью серы [хлоридом олова(II), солями гидразина или гидроксиламина, цинком, алюминием, серебром], действием хлора на суспензию меди в органической жидкости, которая не взаимодействует с галогенами, обработкой металлической меди соляной кислотой в присутствии кислорода воздуха, азотной кислоты или

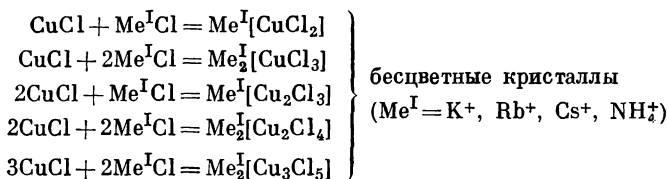
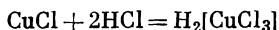
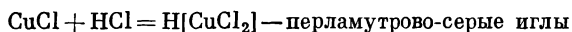
хлората калия.



При сгорании тонкодисперсной меди (или тонкой медной проволоки), нагретой в атмосфере хлора, образуется смесь хлоридов меди(I) и (II).

Хлорид одновалентной меди представляет собой бесцветное твердое вещество с кристаллической структурой типа цинковой обманки ZnS , плотностью $3,7 \text{ г/см}^3$, т. пл. 434° , т. кип. 1367° ; он устойчив в сухой атмосфере, плохо растворим в воде, эфире, ацетоне, окисляется и разлагается на свету и во влажной атмосфере.

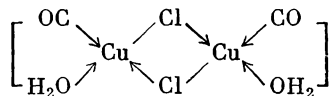
Осадок полухлористой меди растворяется в аммиаке, соляной кислоте, хлоридах щелочных металлов или NH_4Cl , тиосульфатах, пиридине, пиперидине, хинолине за счет процесса комплексобразования.



Аммиачные растворы хлорида одновалентной меди содержат ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+\text{Cl}^-$.

При действии газообразного NH_3 на CuCl на холоду или при обработке солянокислого раствора CuCl небольшим количеством аммиака [при действии на порошок меди горячего раствора NH_4Cl или аммиачного раствора хлорида меди(II)] образуются бесцветные кристаллы $[\text{CuNH}_3]\text{Cl}$. Если хлорид меди(I) нагревают в атмосфере газообразного NH_3 , образуются черные кристаллы $[\text{CuNH}_3] \cdot [\text{CuCl}_2]$ или $2\text{CuCl} \cdot \text{NH}_3$.

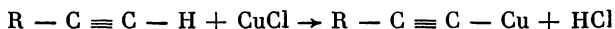
Солянокислые или аммиачные растворы хлорида одновалентной меди легко поглощают окись углерода, образуя димер



красный осадок, который разлагается водой, в вакууме или при нагревании.

Солянокислые растворы хлорида меди(I) поглощают газообразный фосфин с образованием $[\text{CuPH}_3]\text{Cl}$.

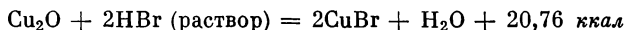
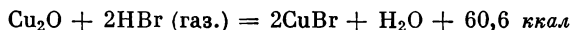
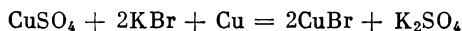
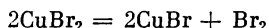
Хлорид меди в аммиачном растворе легко поглощает ацетилен и углеводороды типа $R - C \equiv C - H$ с образованием красных осадков, которые становятся взрывчатыми при высушивании и разлагаются под действием кислот.



Поскольку солянокислые или аммиачные растворы хлорида меди(I) очень легко окисляются, их хранят в присутствии металлической меди в герметически закрытых сосудах.

Хлорид меди(I) применяется в газовом анализе для поглощения окиси углерода, фосфористого водорода и ацетилена.

Бромид меди (полубромистая медь), $CuBr$, образуется при действии брома на тонкий порошок металлической меди (взятой в избытке), при сильном нагревании металлической меди в токе газообразного HBr , путем термического разложения $CuBr_2$, нагревания сульфата двухвалентной меди и бромида щелочного металла в присутствии уксусной кислоты и медных опилок или действия SO_2 на раствор сульфата меди и бромида щелочного металла, а также взаимодействием бромистоводородной кислоты с Cu_2O :



Соединение $CuBr$ представляет собой светло-желтые тетраэдрические микрокристаллы с плотностью $4,72 \text{ г/см}^3$, т. пл. 483° и т. кип. 1345° ; они синеют на свету, плохо растворимы в воде и растворяются в HCl , HBr , аммиаке, солях аммония, пиридине, концентрированных растворах хлоридов, бромидов или тиосульфатов щелочных металлов с образованием координационных соединений.

Под действием азотной или серной кислоты бромид меди(I) разлагается, а при нагревании на воздухе конечным продуктом разложения является CuO .

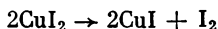
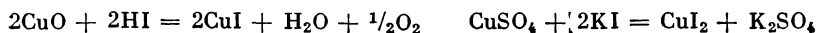
По многим химическим свойствам бромид меди(I) аналогичен хлориду меди(I).

Бромид меди(I) с бромидными щелочных металлов или аммония образует бромосоли типа $Me^I[CuBr_2]$, $Me^I_2[CuBr_3]$.

При охлаждении слабо кислого раствора бромида меди(I) с бромидом аммония выпадают бесцветные ромбоэдрические кристаллы $2NH_4[CuBr_2] \cdot H_2O$. Охлаждение бромистоводородного раствора бромида меди(I) с бромидом аммония в присутствии металлической меди в атмосфере CO_2 приводит к осаждению бесцветных кристаллов $(NH_4)_2[CuBr_3]$.

В результате кипячения гидроокиси тетраамминмеди(II) с порошкообразной медью и спиртовым раствором брома получается соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$.

Иодид меди, CuI , встречается в природе в виде минерала маршита; в лаборатории он может быть получен обработкой металлической меди иодом (в парах или растворе), действием иодистоводородной кислоты на металлическую медь, закись меди или соли меди(I), обработкой растворов солей меди(II) раствором иодида щелочного металла (при этом в качестве промежуточного продукта образуется неустойчивое соединение CuI_2).



Свежеприготовленное соединение CuI представляет собой мелкие бесцветные или белые тетраэдрические кристаллы с плотностью $5,65 \text{ г/см}^3$, т. пл. 588° и т. кип. 1293° ; при нагревании они становятся коричнево-красными, а затем черными, плохо растворимы в воде, сероуглероде, в растворах хлоридов, бромидов, сульфатов и нитратов щелочных металлов, растворяются в цианидах, растворах аммиака и в жидком аммиаке.

Щелочи и карбонаты щелочных металлов превращают иодид меди(I) в гидроокись CuOH , а кислоты его разлагают.

Суспензия CuI в воде может быть восстановлена до металлической меди кипячением с железом, цинком или оловом.

Иодид меди(I) образует с различными иодидами иодосоли, например $2\text{NH}_4[\text{CuI}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}[\text{CuI}_3]$ и др.

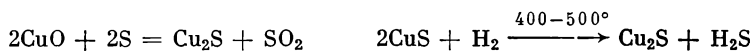
По охлаждении раствора, полученного добавлением спиртового раствора иода к раствору $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ при кипячении, выпадают зеленые кристаллы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{CuI}_2]$.

В результате действия спиртового раствора иода на $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ при кипячении в присутствии порошкообразной металлической меди образуется соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{I}$.

Известно также соединение $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}\}]\text{I}$.

Сульфид меди, Cu_2S , встречается в природе в виде минерала халькозина; в лаборатории может быть получен прямым взаимодействием элементов при сильном нагревании, растиранием смеси серного цвета с восстановленной медью, прокаливанием окислов, окисульфидов, сульфидов и некоторых солей меди(II) с серой в атмосфере водорода (или инертного газа), действием сероводорода на металлическую медь, взаимодействием многих сульфидов металлов (или паров сероуглерода) с металлической медью, восстановлением сульфида меди(II) спиртом, арсенидом натрия,

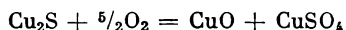
водородом и восстановлением сульфата меди серой.



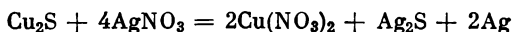
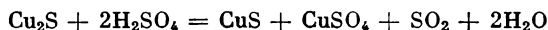
Сульфид меди(I) представляет собой синие (или синевато-черные) октаэдрические кристаллы с плотностью $5,97 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 1100° ; он плохо растворим в воде и растворяется в кипящей разб. HNO_3 . При нагревании Cu_2S в атмосфере водорода до 800° образуется металлическая медь и сероводород:



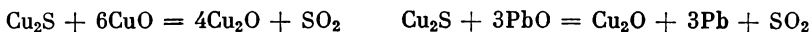
Нагревание сульфид меди(I) на воздухе (или в кислороде) приводит к образованию окиси и сульфата меди(II):



Концентрированная серная кислота и нитрат серебра взаимодействуют с сульфидом меди(I) по уравнениям:

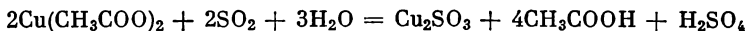


Сульфид меди(I) взаимодействует с окислами меди(I) и (II) и окисью свинца(II):



Соединение Cu_2S образует с различными сульфидами координационные, двойные или тройные сульфиды, например $\text{Na}[\text{CuS}]$, $\text{K}[\text{CuS}]$, $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S}$, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{CuS} \cdot \text{K}_2\text{S}$, $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$, $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3\text{S}_{10}$.

Сульфит меди, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется в результате пропускания SO_2 через раствор ацетата меди(II), к которому добавлена уксусная кислота:

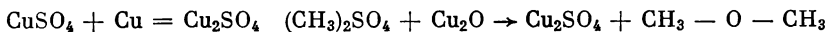


Перламутрово-белое соединение $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ неустойчиво, под действием горячей воды превращается в основную соль $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot 9\text{CuO}$ фиолетового цвета, а затем в Cu_2O .

Сульфит меди(I) образует с сульфитами щелочных и некоторых трехвалентных металлов двойные соли типов $\text{Me}^I[\text{CuSO}_3]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+) и $\text{Me}^{3+}[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{3+} = \text{La}^{3+}$, Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+}).

Сульфат меди, Cu_2SO_4 , получают нагреванием сульфата меди(II) с металлической медью или диметил-, либо диэтилсульфата

с Cu_2O при 160° в отсутствие следов воды:

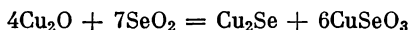
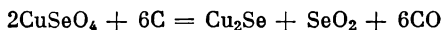
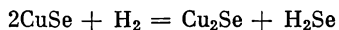


Соединение Cu_2SO_4 представляет собой серый порошок, который устойчив в сухом воздухе на холоду и разлагается под действием влаги. При нагревании сульфата меди до 100° в сухом воздухе образуется основная соль $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$.

| Сульфат меди растворяется в конц. HCl , уксусной кислоте и аммиаке.

Известны также сульфаты $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCO}]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Селенид меди, Cu_2Se , образуется путем восстановления селенида меди(II) CuSe водородом или селената меди(II) CuSeO_4 углем при нагревании, а также действием закиси меди(I) на двуокись селена.

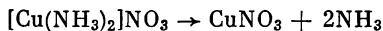
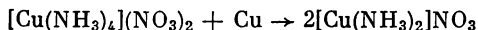


Соединение Cu_2Se представляет собой черный или темно-зеленый порошок; он способен разлагать растворимые соли золота и серебра.

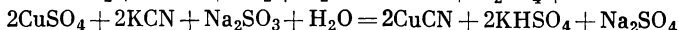
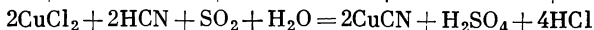
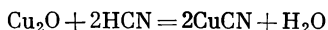
Теллурид меди, Cu_2Te , получают действием паров теллура на сильно нагретую медь или действием теллурида алюминия на солянокислые растворы хлорида меди(I), а также действием закиси меди на бромид теллура.

Соединение Cu_2Te существует либо в виде мелких октаэдрических кристаллов серого цвета, либо в виде черного порошка.

Нитрат меди, CuNO_3 , получают в виде белого порошка, всегда загрязненного $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, в результате диссоциации нитрата диаминмеди(I) при потере аммиака. Нитрат диаминмеди(I) получают восстановлением аммиачных растворов нитрата меди(II) металлической медью:



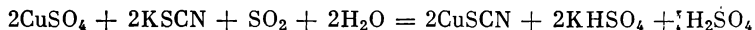
Цианид меди, CuCN , получают действием водных растворов цианистоводородной кислоты на закись меди, цианистоводородной кислоты или цианидом калия на хлорид меди(I), обработкой раствора хлорида меди(II) цианистоводородной кислотой в присутствии газообразного SO_2 или действием цианида щелочного металла на сульфат меди(II) в присутствии сульфита щелочного металла:



Цианид меди(I) представляет собой белые клиноромбические кристаллы с т. пл. 473° ; при сильном нагревании он разлагается, плохо растворим в воде и растворяется в HCl , H_2SO_4 , аммиаке, солях аммония, цианидах щелочных металлов.

При растворении хлорида меди(I) в растворах, содержащих избыток цианидов щелочных металлов, образуются комплексные цианиды типов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cu}_3(\text{CN})_4]$, $\text{Me}_3^{\text{I}}[\text{Cu}_2(\text{CN})_5]$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cu}_3(\text{CN})_5]$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $1/2\text{Ca}^{2+}$, $1/2\text{Sr}^{2+}$, $1/2\text{Ba}^{2+}$, $1/2\text{Mg}^{2+}$, $1/2\text{Zn}^{2+}$).

Тиоцианат меди, CuSCN , образуется в виде белого осадка при обработке растворов солей меди(II) тиоцианатом калия в присутствии таких восстановителей, как сульфат железа(II), двуокись серы или сульфиты щелочных металлов:



Растворением тиоцианата меди в растворах тиоцианатов щелочных металлов или аммония получают комплексные тиоцианаты одновалентной меди, например $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ и $\text{K}_6[\text{Cu}(\text{SCN})_7]$.

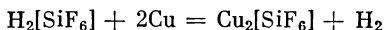
Ацетат меди, CuCH_3COO , образуется в результате нагревания ацетата меди(II) при 270° ; это белые игольчатые кристаллы, которые разлагаются в воде и выветриваются на воздухе.

Ацетиленид меди, $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают пропусканием ацетилена через аммиачный раствор соли меди(I).

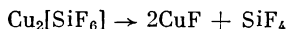
Соединение $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется в виде коричневого осадка, который при высушивании ($80-100^\circ$) над безводным CaCl_2 дегидратируется до Cu_2C_2 ; ацетиленид меди плохо растворяется в различных органических растворителях, разлагается со взрывом при нагревании (120°), при ударе или под действием сильного света, а также в случае соприкосновения с окислителями, например галогенами.

При растворении $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в растворе KCN или в разб. HCl выделяется ацетилен.

Гексафторосиликат меди, $\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$, получают действием кремнефтористоводородной кислоты на металлическую медь:



Соединение $\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$ представляет собой твердое вещество красного цвета, которое разлагается при высокой температуре по уравнению

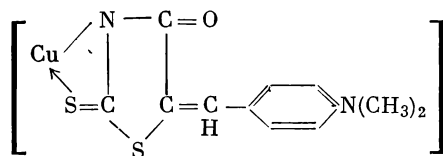


Координационные соединения

Известны многочисленные координационные соединения меди(I). Одновалентная медь входит в состав комплексных катионов, анионов и комплексов типа неэлектролитов.

Примеры комплексных катионов и анионов меди(I): $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{CuBr}_2]^-$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, $[\text{CuI}_2]^-$, $[\text{CuS}]^-$, $[\text{Cu}_4\text{S}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cu}_3(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_7]^{6-}$.

Растворы солей меди(I) (в которые бросают кристаллы Na_2SO_3 для удержания меди в одновалентном состоянии) окрашиваются в оранжево-красный цвет при добавлении α, α' -дипиридила, в фиолетовый цвет при добавлении *o*-фенантролина, а с *n*-диметиламинобензилиденпроламином они образуют красный осадок, отвечающий формуле



Соединения двухвалентной меди

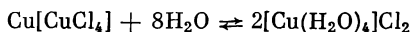
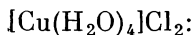
Известны многочисленные устойчивые соединения двухвалентной меди, которые отличаются от соединений меди(I) и (III) цветом, устойчивостью, растворимостью в воде и других растворителях.

Соединения меди(II) синего цвета в гидратированном состоянии благодаря гидратированному иону $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и белого цвета в безводном (дегидратированном) состоянии; они имеют характерный спектр поглощения, обладают неприятным «металлическим» вкусом, токсичны.

Большинство солей меди(II) растворимо в воде. Пониженная растворимость наблюдается у CuS , $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и основных солей, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Катион Cu^{2+} обладает отчетливо выраженной способностью к образованию координационных соединений в солянокислой или водно-аммиачной среде. Образование координационных соединений меди(II) в большинстве случаев сопровождается изменением цвета и растворимости.

Одно и то же химическое соединение в зависимости от степени гидратации и температуры может иметь различную окраску. Так, хлорид меди(II) в твердом безводном состоянии зеленого цвета, поскольку является аутокомплексом $\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$, с небольшим количеством воды он коричневатозеленого цвета, в то время как с большим количеством воды — синий за счет гидратации Cu^{2+} .



При добавлении воды равновесие реакции смещается слева направо, а при добавлении соляной кислоты (или хлорида калия) равновесие сдвигается в обратную сторону.

При обработке растворов солей меди(II) очень небольшими количествами щелочей (или несколькими каплями аммиака) образуются зеленые осадки основных солей. В случае избытка щелочи выпадает студнеобразная зеленовато-синяя $\text{Cu}(\text{OH})_2$, которая при легком нагревании превращается в окись меди(II).

При действии винной или лимонной кислоты на растворы солей меди(II) образуются растворимые хелатные соединения, которые окрашены в интенсивно-синий цвет и не осаждаются щелочами.

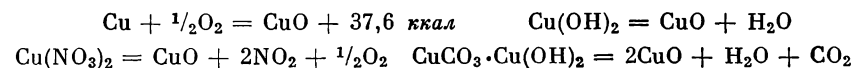
В результате обработки растворов солей (или трудно растворимых соединений) меди(II) избытком аммиака образуются лазурно-синие растворимые соединения, цвет которых обусловлен комплексным катионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Многие из плохо растворимых соединений меди(II) растворяются в азотной кислоте (при нагревании) или в избытке растворов цианидов щелочных металлов с образованием комплексных цианидов. Среди органических реагентов на медь(II) упоминаются щелочные ксантогенаты, динитрорезорцин (в присутствии серной кислоты и ацетата натрия), пирогаллол (в присутствии сульфата натрия), пиридин (в присутствии тиоцианата калия), бензидин (в присутствии иодида или цианида), ацетон (в присутствии диэтилоксалата) и т. д.

В координационных соединениях ион меди(II) имеет координационное число 4 и редко 6.

Неорганические соединения

Окись меди, CuO , встречается в природе в окисленных зонах залежей медных руд и называется черной медью, мелаконитом или теноритом. Окись меди получают нагреванием металлической меди выше 80° , нагреванием (50°) водной суспензии $\text{Cu}(\text{OH})_2$, прокаливанием нитрата или основного карбоната меди(II).

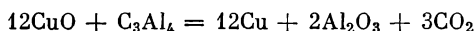
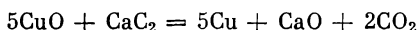
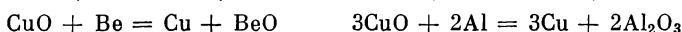
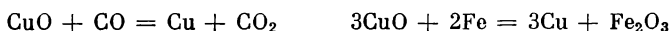
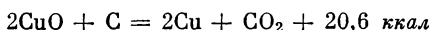
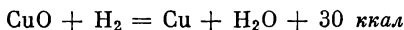


Окись меди представляет собой парамагнитный черный порошок (или черные кубические кристаллы) с плотностью $5,83\text{—}6,45 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1026° и твердостью 3—4 по шкале Мооса; она плохо растворима в воде и растворяется в концентрированных кислотах, при нагревании или в иодиде аммония.

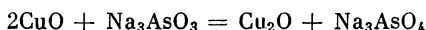
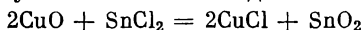
При нагревании CuO с Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , UO_3 образуются хромиты, ферриты и уранаты меди.

Оксид меди растворяется в стекле, эмалях и т. д., придавая им зеленовато-синюю окраску. Стекла, содержащие коллоидную медь, окрашены в пурпурно-красный цвет.

Оксид меди может быть восстановлена водородом, окисью углерода, различными углеводородами, углеродом, кремнием, бромом, бериллием, магнием, кальцием, натрием, калием, карбидом кальция, карбидом алюминия.

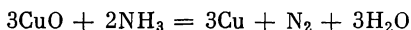
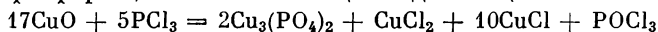


Горячие растворы хлорида олова(II), солей железа(II) и арсенитов взаимодействуют с оксидом меди:



Под действием полисульфидов щелочных металлов или аммония оксид меди превращается в сульфид CuS .

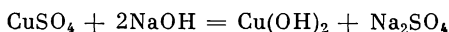
При нагревании оксид меди взаимодействует также с треххлористым фосфором, аммиаком и цианидами щелочных металлов:



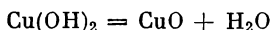
Она каталитически восстанавливает перекись водорода, гипохлориты и гипобромиты щелочных металлов.

Оксид меди применяется в производстве стекла и эмалей в качестве зеленого пигмента; в микроанализе она используется для определения углерода, водорода и азота в органических соединениях.

Гидроокись меди, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образуется в виде студнеобразного синего осадка при обработке на холоду растворов солей меди(II) растворами щелочей при $\text{pH} = 5-5,5$:

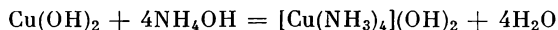
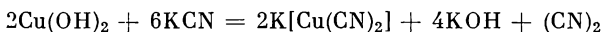
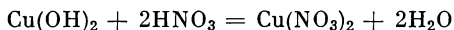


Реакцию проводят на холоду, поскольку при нагревании образуется оксид меди по уравнению



Трудно растворимое в воде соединение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ имеет довольно слабые основные свойства; оно растворяется в кислотах с образо-

ванием солей или в растворах щелочей, карбонатов, цианидов или тиосульфатов щелочных металлов, не обладающих восстановительными свойствами сахаров, крахмала, глицерина, белков с образованием комплексных соединений.

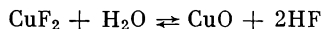


При растворении $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в аммиаке образуется реактив Швейцера $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, который служит для растворения целлюлозы, гидроцеллюлозы и нитроцеллюлозы.

Устойчивый порошок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ используется в качестве пигмента под названием «бромовой сини».

Фторид меди, CuF_2 , получают нагреванием тонко измельченной меди в атмосфере фтора. При обработке спиртом раствора окиси, гидроокиси или основного карбоната меди(II) в плавиковой кислоте образуется синий, плохо растворимый дигидрат фторида меди $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Упариванием над конц. H_2SO_4 раствора основного карбоната меди в избытке концентрированной плавиковой кислоты выделяют синие кристаллы $\text{CuF}_2 \cdot 5\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Соединение CuF_2 представляет собой белые мелкие кристаллы с т. пл. 927° , фторид меди растворим в аммиаке, плавиковой, соляной и азотной кислотах, в пиридине и этилацетате, восстанавливается до металлической меди водородом при нагревании, разлагается перегретыми парами воды по уравнению



При обычной температуре гидратированный фторид меди медленно разлагается с выделением фтористого водорода и образованием основного фторида меди(II):



Фторид меди с фторидами щелочных или других металлов, а также аммония образует фторосоли типов $\text{Me}^I[\text{CuF}_3]$ и $\text{Me}_2^I[\text{CuF}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$).

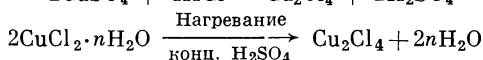
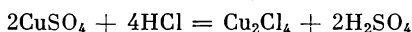
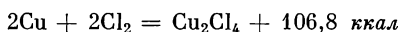
Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{CuF}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяется в виде нерастворимых в воде синих кристаллов в результате упаривания концентрированного раствора NH_4Cl , насыщенного свежеприготовленным $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Основные фториды (оксифториды) меди(II). Соединение $\text{CuF}_2 \cdot \text{CuO}$ черного цвета образуется при действии фто-

ра на CuO или на нагретый докрасна сульфат CuSO_4 .

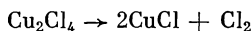
Соединение $\text{CuF}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в виде бледно-зеленого порошка образуется путем разложения $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (при нагревании), в результате обработки раствора плавиковой кислоты избытком окиси или основного карбоната меди(II), а также при действии KF на раствор сульфата или хлорида меди(II).

Димер безводного хлорида меди, Cu_2Cl_4 или $\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$, получают действием избытка хлора на тонко измельченную медь или хлорид меди(I), дегидратацией гидрата хлорида меди(II) (нагреванием или в вакууме), действием газообразного HCl на безводный сульфат меди, обработкой гидратированного хлорида меди конц. H_2SO_4 .



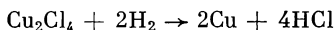
Соединение Cu_2Cl_4 представляет собой моноклинные кристаллы темно-коричневого цвета с плотностью $3,054 \text{ г/см}^3$, т. пл. 537° и т. кип. $954\text{—}1032^\circ$ (в атмосфере хлора); при нагревании на воздухе превращается в оксихлорид и окись меди.

Нагревание Cu_2Cl_4 выше 344° в атмосфере инертного газа приводит к образованию хлорида меди(I) и хлора:



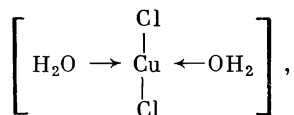
Хлорид меди растворяется в воде, жидком аммиаке, пиридине, пиперидине, хинолине, ацетоне, эфире, этилацетате, метаноле, этаноле и др. с образованием координационных соединений.

При нагревании водород и окись железа(II) восстанавливают Cu_2Cl_4 до металлической меди:



Известно несколько кристаллогидратов $\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 2, 3, 4$). Моногидрат хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой желтовато-синие кристаллы.

Дигидрат хлорида меди, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или

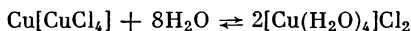


образует зеленые орторомбические кристаллы плотностью $2,47 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 110° ; при обычной температуре в присутствии

конц. H_2SO_4 или P_4O_{10} происходит дегидратация, а выдерживание Cu_2Cl_4 во влажном воздухе или кристаллизация хлорида меди(II) из горячих спиртовых растворов вновь приводит к образованию дигидрата.

Три- и тетрагидраты хлорида меди, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадают в виде синих кристаллов при концентрировании водных растворов хлорида меди(II) (ниже 0°).

Цвет водных растворов хлорида меди(II) зависит от температуры и концентрации. Водные растворы средних концентраций окрашены в зеленый цвет на холоду и желтый или даже коричневый при нагревании. Концентрированные растворы, будучи нагреты, обладают желтым цветом, а при разбавлении теплой водой становятся зелеными, зеленовато-синими и даже синими. В водных растворах хлорида меди(II) средней концентрации присутствуют зеленые ионы $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, а в разбавленных — синие ионы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



Если к синему разбавленному раствору хлорида меди(II) добавить хлорид калия, появляется зеленая окраска.

Хлорид меди образует с соляной кислотой соединения $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Красные кристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выделяются при действии газообразного HCl на гидратированный хлорид меди(II) или при охлаждении до 0° концентрированного раствора хлорида меди(II), насыщенного газообразным HCl .

Игольчатые кристаллы гранатового цвета $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ выпадают при охлаждении до -10° раствора хлорида меди(II), насыщенного газообразным HCl .

Соединение $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой красные кристаллы.

Хлорид меди образует с хлоридами щелочных металлов, аммония, ртути(II), свинца(II) хлоросоли типов $\text{Me}^I[\text{CuCl}_3]$, $\text{Me}^I[\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{CuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Li}^+$, K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , $1/2\text{Hg}_2^{2+}$, $1/2\text{Pb}^{2+}$).

Соединение $\text{Li}[\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждают путем упаривания концентрированного раствора смеси хлоридов меди(II) и лития; это призматические кристаллы гранатового цвета с т. пл. 130° .

Красные игольчатые кристаллы соединения $\text{K}[\text{CuCl}_3]$ выпадают в осадок из солянокислых растворов смеси хлоридов меди(II) и калия.

Соединение $\text{NH}_4[\text{CuCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждается в виде синих кристаллов при добавлении NH_4Cl к соляной кислоте, насыщенной основным карбонатом меди(II).

Упаривание раствора, полученного действием аммиака на теплый насыщенный раствор хлорида меди(II), приводит к осажде-

нию темно-синих октаэдрических кристаллов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

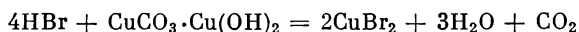
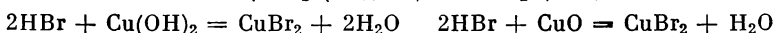
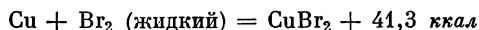
Фосфор, ртуть, серебро, хлорид олова(II) и глюкоза являются восстановителями по отношению к хлориду меди(II).

Растворы хлорида меди в присутствии металлической меди интенсивно поглощают окись углерода.

Хлорид меди служит для приготовления некоторых красителей, а также применяется в качестве катализатора и в пиротехнике.

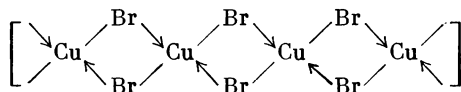
Известно несколько основных хлоридов меди, например $\text{CuCl}_2 \cdot 2$ или 3CuO , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{CuO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{CuO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 8\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Бромид меди (бромная медь), CuBr_2 , образуется в водном растворе при обработке металлической меди избытком жидкого брома в присутствии воды или при нейтрализации бромистоводородной кислоты закисью, гидроокисью или основным карбонатом меди(II):



Концентрированием водного раствора бромной меди (20°) выделяют его тетрагидрат $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а упариванием того же раствора в вакууме над конц. H_2SO_4 — кристаллы CuBr_2 .

Черные клиноромбические кристаллы цепной структуры



плавятся при 327° , растворяются в воде или спирте с образованием коричневого раствора, в ацетоне с образованием зеленого раствора и в пиридине с образованием синего раствора.

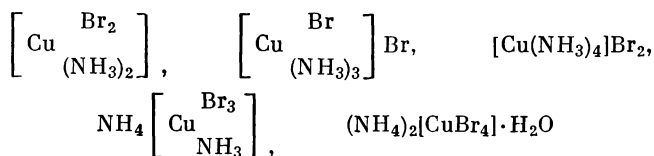
Дигидрат бромида меди, $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляет собой блестящие зеленые клиноромбические иглы, выветривающиеся в сухом воздухе и расплывающиеся во влажном воздухе.

Концентрированные водные растворы бромной меди окрашены в красно-коричневый цвет, разбавленные же растворы на холоду — в синий и при нагревании — в зеленый цвет.

Пропусканием газообразного HBr через концентрированный раствор бромной меди можно осадить черные клиноромбические кристаллы CuBr_2 , которые растворяются в малом количестве воды, а из пурпурных растворов на холоду выпадают черные кристаллы $\text{H}[\text{CuBr}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Известен также декагидрат этой кислоты $\text{H}[\text{CuBr}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Бромосоли типа $\text{Me}^I[\text{CuBr}_3]$ (где $\text{Me}^I = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) окрашены в пурпурно-красный цвет.

В результате действия аммиака на бромную медь можно получить соединения

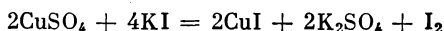


По химическим свойствам бромид меди похож на хлорид меди.

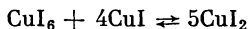
При добавлении окиси или гидроокиси меди(II) к холодным растворам бромной меди(II) получается основная соль $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Иодид меди, CuI_2 (*иодная медь*), и *полииодиды меди*.

До настоящего времени иодид меди(II) не выделен, поскольку при обработке растворов солей меди(II) растворами иодидов щелочных металлов образуется иодид меди(I) и выделяется иод:



При энергичном перемешивании раствора сульфата меди (средней концентрации) с твердым иодидом калия выпадает (через определенное время) плотное зеленое вещество, частично растворимое в воде. Его формула CuI_4 . Нагревание CuI_4 до 80° с иодом вызывает образование CuI_6 , который окрашивается в синий цвет (характерный для иона Cu^{2+}) при перемешивании с иодидом одновалентной меди:

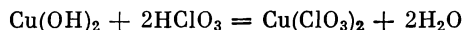


Обработка аммиаком диiodида или полииодидов меди дает соединения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_4$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{I}_6$.

Известна также соль $\text{K}_2[\text{CuI}_4]$.

Взаимодействие раствора иодида калия с гидроокисью меди(II) приводит к образованию различных основных солей (зеленого цвета): $\text{CuI}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{CuI}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Хлорат меди, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, осаждается при упаривании в вакууме раствора $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в хлорноватой кислоте или при действии $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ на раствор сульфата меди(II):



Соединение $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой расплывающиеся на воздухе синие октаэдрические кристаллы, которые плавятся при 65° и растворяются в воде и спирте.

Основной хлорат меди, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получают разложением кристаллогидрата $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 100° или действием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на водный раствор хлората меди(II).

Соединение $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленые кристаллы (или синий порошок), плохо растворимые в воде и растворимые в разбавленных минеральных кислотах.

Бромат меди, $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадает в осадок из раствора, полученного нейтрализацией основного карбоната меди(II) водным раствором бромноватой кислоты.

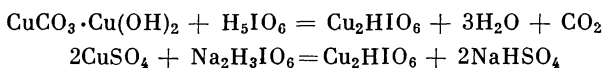
Соединение $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представляет собой сине-зеленые кристаллы, которые при нагревании до 200° превращаются в зеленый порошок $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$, а при нагревании до более высокой температуры — в CuO и основной бромид меди(II). Известен *основной бромат меди*(II), $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 5\text{CuO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, — зеленый порошок, плохо растворимый в воде.

Иодат меди, $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают добавлением соли меди(II) к концентрированному раствору иодноватой кислоты или обработкой азотной кислотой (добавляемой по каплям) смеси иодида калия с нитратом меди(II).

Соединение $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой синие триклинные кристаллы, которые плохо растворяются в воде, растворимы в аммиаке, превращаются в зеленую безводную соль $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ при нагревании до 240° и в CuO при нагревании до более высокой температуры.

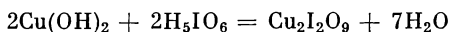
Обработка окиси меди(II) иодноватой кислотой дает основной иодат меди(II) CuOHIO_3 зеленого цвета.

Периодаты меди(II). *Ортопериодат меди*, $\text{Cu}_2\text{HIO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 2, 3$), в виде зеленовато-желтого кристаллического порошка образуется при высушивании (45°) осадка, полученного действием ортопериодной кислоты на суспензию основного карбоната меди(II) в воде или ортопериодата натрия на избыток сульфата меди(II):

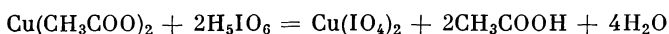


Ортопериодат меди, $\text{Cu}_5(\text{IO}_6)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 3, 5, 7$), представляет собой зеленый порошок.

Дипериодат меди, $\text{Cu}_2\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде зеленых кристаллов в результате упаривания раствора гидроокиси меди(II) в водном растворе ортоиодной кислоты:

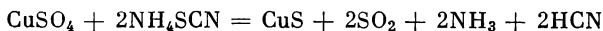
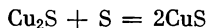
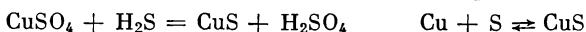


Метапериодат меди, $\text{Cu}(\text{IO}_4)_2$, получают в виде синего осадка при кипячении раствора ацетата меди(II) с ортоиодной кислотой:



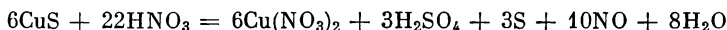
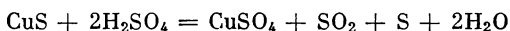
Сульфид меди, CuS , встречается в природе в виде минерала ковеллина; в лаборатории может быть получен действием сероводорода (или сульфидов щелочных металлов) на растворы солей

меди(II) в кислой среде, нагреванием металлической меди в парах серы, нагреванием сульфида Cu_2S с серным цветом, действием тиоцианата аммония на сульфат меди(II) при 810° .



Обработка аммиачных растворов солей меди(II) сероводородом вызывает образование коллоидного сульфида меди(II) коричнево-черного цвета, который флюоресцирует зеленым цветом и коагулирует под действием электролитов.

Сульфид меди представляет собой черный порошок с плотностью $3,9 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде, щелочах, аммиаке и растворяется в растворах цианидов щелочных металлов, при нагревании в конц. H_2SO_4 или HNO_3 .



Взаимодействие сульфида меди с раствором AgNO_3 дает нитрат меди(II) и сульфид серебра:



Во влажном воздухе под действием озона сульфид меди превращается в сульфат меди(II).

Нагревание сульфида меди(II) до температуры красного каления без доступа воздуха приводит к образованию Cu_2S , а нагревание до более высокой температуры вызывает разложение CuS на элементы.

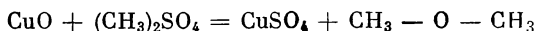
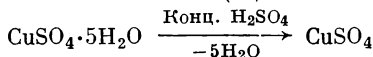
Водород восстанавливает сульфид меди (600°) до металлической меди.

Известны полисульфиды меди: Cu_2S_3 , Cu_2S_5 , Cu_2S_6 , Cu_2S_7 — все аморфные вещества коричневого цвета. Получен также основной сульфид $5\text{CuS} \cdot \text{CuO}$.

Сульфит меди, CuSO_3 , — очень неустойчивое соединение, получается обработкой основного карбоната или гидроокиси меди(II) водой, насыщенной газообразным SO_2 .

Известны основные сульфиты: $2\text{CuSO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ желтого и $\text{CuSO}_3 \cdot 3\text{CuO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ зеленовато-желтого цвета.

Безводный сульфат меди, CuSO_4 , получают дегидратацией его гидратов при 250° или действием конц. H_2SO_4 , обработкой конц. H_2SO_4 металлической меди при нагревании, действием диметил- или диэтилсульфата на окись меди(II).



Сульфат меди представляет собой белые орторомбические призматические кристаллы с плотностью $3,6 \text{ г/см}^3$; под действием влаги воздуха они превращаются в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворяются в воде, глицерине, серной кислоте и различных аминах, плохо растворимы в жидком аммиаке.

При нагревании CuSO_4 образуется основная соль, а затем черная окись меди(II).

Водород, окись углерода и углерод при нагревании восстанавливают сульфат меди.

Безводный сульфат меди, обладая свойством жадно поглощать воду и будучи плохо растворим в спирте, служит для его абсолютирования.

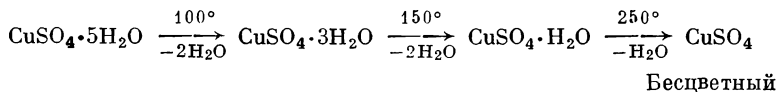
Известно несколько кристаллогидратов сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 3, 5, 6$ и 7).

Моногидрат, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуется дегидратацией $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при 100° или в вакууме над конц. H_2SO_4 (или P_4O_{10}) и представляет собой зеленовато-белый порошок с плотностью $3,2 \text{ г/см}^3$, жадно поглощающий воду и разлагающийся при нагревании выше 200° .

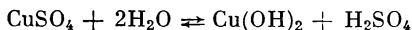
Тригидрат, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в виде синего порошка с плотностью $2,66 \text{ г/см}^3$ образуется при хранении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при обычной температуре или в результате кристаллизации сульфата меди(II) из раствора, содержащего 50—55% H_2SO_4 .

Пентагидрат, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, называемый медным купоросом, — наиболее устойчивый кристаллогидрат сульфата меди; он представляет собой триклинные кристаллы в форме параллелепипедов, синего цвета, с плотностью $2,27 \text{ г/см}^3$; при хранении на воздухе пентагидрат превращается в растворимое в воде соединение $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании пентагидрат сульфата меди дегидратируется следующим образом:



Водные растворы сульфата меди окрашены в синий цвет, обладают кислой реакцией благодаря гидролизу и могут быть получены растворением меди, окиси, гидроокиси или основного карбоната меди(II) в серной кислоте.



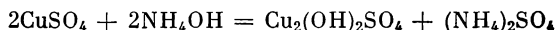
Из концентрированных растворов сульфата меди(II) выпадают синие кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат меди образует с сульфатами щелочных металлов или аммония изоморфные двойные сульфаты типа $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$).

Известны смешанные сульфаты, образованные из сульфата меди(II) с сульфатом марганца, цинка, кадмия, кобальта, никеля, магния или железа(II).

Действием избытка газообразного NH_3 на гидратированный сульфат меди(II) получают соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При обработке водного раствора сульфата меди сильно разбавленным раствором NH_4OH осаждается основной сульфат $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ зеленого цвета:



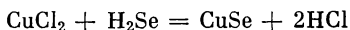
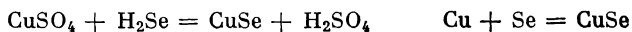
Сульфат меди образует с гидроксиламином комплекс $[\text{CuNH}_2\text{OH}]\text{SO}_4$, который разлагается в воде и устойчив на воздухе, в эфире и абсолютном спирте.

При действии окиси углерода на раствор сульфата меди, в котором суспендирована тонко измельченная медь, образуется соединение $[\text{CuCO}]_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

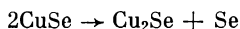
Сульфат меди служит для получения многих соединений меди. Кроме того, он применяется в элементах Даниэля, в гальванопластике, при электролитическом рафинировании меди, в качестве антисептика, для обработки семян и получения химических средств защиты растений от грибковых заболеваний.

Известны основные сульфаты меди, например $\text{SO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 8\text{CuO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}_3 \cdot 10\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 5; 16$).

Селенид меди, CuSe , образуется при барботировании селеноводорода H_2Se через раствор сульфата меди(II), действии паров селена на металлическую медь или нагревании хлорида меди(II) в токе селеноводорода.

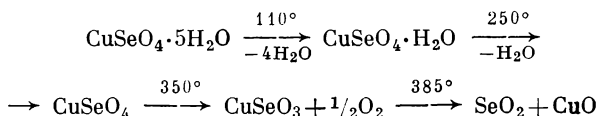


Селенид меди представляет собой черные игольчатые кристаллы, плохо растворимые в воде и разлагающиеся при нагревании по уравнению



Селенат меди, $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, осаждается в результате упаривания (40—50°) раствора окиси или гидроокиси меди(II) в селеновой кислоте.

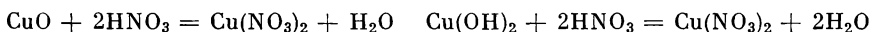
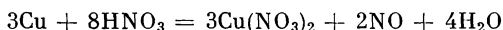
Соединение $\text{CuSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ представляет собой очень устойчивые синие кристаллы с плотностью 2,6 г/см³; они растворимы в воде и разлагаются при нагревании:



Дигидрат селената меди $\text{CuSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные микрокристаллы, а моногидрат $\text{CuSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — белый порошок.

Известны двойные селенаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SeO}_4 \cdot \text{CuSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$) и основной селенат $\text{SeO}_3 \cdot 4\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2, 3, 4$).

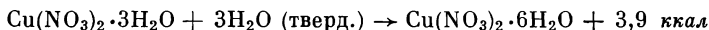
Нитрат меди, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 3, 6, 7$), выпадает из концентрированных растворов металлической меди в концентрированной азотной кислоте или растворов окиси, гидроокиси, основного карбоната меди(II) в разб. HNO_3 .



Зелено-белая *безводная соль*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, выпадает в осадок при охлаждении раствора тригидрата $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в дымящей HNO_3 или при перемешивании (0°) ацетилнитрата с окисью меди(II).

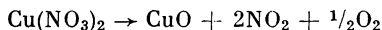
Тригидрат, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, осаждается из концентрированных растворов нитрата меди(II) при температуре ниже 25° и представляет собой синие призматические кристаллы с плотностью $2,047 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $114,5^\circ$; они неприятны на вкус, оказывают разъедающее действие, легко растворяются в воде, спирте, разб. HNO_3 .

Гексагидрат, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, осаждается в результате концентрирования водных растворов нитрата меди(II) в интервале температур между -20 и $24,5^\circ$; это синие, расплывающиеся на воздухе кристаллы, которые плавятся при $26,4^\circ$, очень хорошо растворимы в воде, спирте и разб. HNO_3 .



Синий *кристаллогидрат*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, очень хорошо растворим в воде и спирте и выпадает из водных растворов нитрата меди(II) при температуре -24° .

Сильное нагревание вызывает термическое разложение нитрата меди.

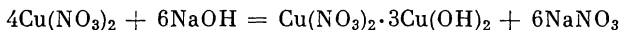
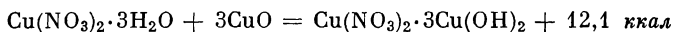


Нитрат меди является энергичным окислителем, например он окисляет фосфор в фосфорноватую кислоту. Известны двойные нитраты типа $\text{Me}_2^{\text{III}}\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$).

Нитрат тетрааммина меди, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, образуется в виде синих орторомбических кристаллов при пропускании аммиака в теплый насыщенный раствор нитрата меди.

Основной нитрат меди, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, получают кипячением разбавленных растворов нитрата меди(II), обработкой

гидратированной коричневой окиси $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, гидроокиси или основного карбоната меди(II) раствором нитрата меди(II), добавлением небольшого количества щелочи (или NH_4OH) к раствору нитрата меди(II), нагреванием ($\sim 186^\circ$) гидратированного нитрата меди(II):



Соединение $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ представляет собой зеленый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде и растворимый в разбавленных кислотах.

Фосфаты меди(II). *Ортодигидрофосфат меди*, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, выпадает из очень кислых водных растворов P_4O_{10} , обработанных CuO ; это гигроскопичные и легко гидролизующиеся зеленые кристаллы.

Ортодигидрофосфат меди, $\text{CuHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осаждается из слабо кислых водных растворов P_4O_{10} , обработанных CuO , и представляет собой зеленые кристаллы с плотностью $3,4 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3—4 по шкале Мооса. Если кислотность водного раствора P_4O_{10} , обработанного CuO , невысока, образуется основная соль $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

При обработке фосфорной кислотой гидроокиси меди(II) образуется метастабильное соединение $2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CuHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

В природе встречается соединение $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зеленые клиноромбические кристаллы с плотностью 4 г/см^3 .

Известны также многочисленные двойные фосфаты, например $\text{KCuPO}_4 \cdot \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Пирофосфат (дифосфат) меди, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образует зеленые кристаллы; он плохо растворим в воде, растворяется в аммиаке (с образованием комплексов), разбавленных минеральных кислотах, пирофосфатах щелочных металлов (с образованием двойных солей) и разлагается щелочами, сероводородом или сульфидами щелочных металлов.

Известен также основной пирофосфат меди $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании окиси меди с фосфорной кислотой (плотность $1,68\text{—}1,75 \text{ г/см}^3$) или нагревании до 316° продукта, полученного упариванием досуха разбавленного раствора фосфорной кислоты и нитрата меди(II), образуется метафосфат меди $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$ в виде синего порошка, плохо растворимого в щелочах и большинстве кислот.

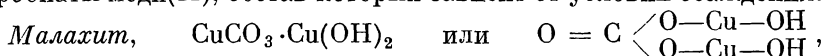
Обработка спиртом смеси растворов сульфата меди и метафосфата натрия вызывает осаждение синего кристаллического порошка $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

При смешении концентрированных растворов хлорида меди(II) и гексаметафосфата натрия образуется гексаметафосфат меди

$\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_9)_2$ в виде синего осадка, который превращается в стеклообразную массу, плохо растворимую в воде.

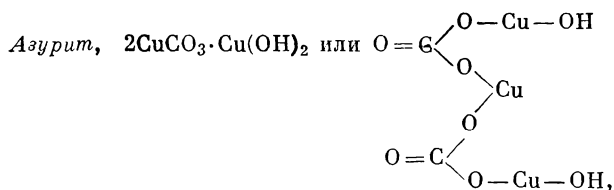
Арсениты и арсенаты меди(II). Известны многочисленные арсениты и арсенаты меди(II), например зелень Шееле HCuAsO_3 , $\text{HCuAsO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot 3\text{CuO}$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{AsO}_4$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{HAsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Карбонаты меди(II). При действии карбонатов щелочных металлов на растворы солей меди(II) образуются основные карбонаты меди(II), состав которых зависит от условий осаждения.



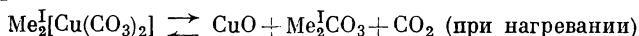
встречается в природе в виде минерала; в лаборатории может быть получен путем обработки растворов сульфата меди(II) стехиометрически необходимым количеством карбоната натрия, кипячением окиси меди(II) с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, нагреванием CaCO_3 до $200-250^\circ$ с хлоридом меди(II) или с раствором сульфата меди(II), электролизом растворов карбонатов щелочных металлов с анодом из металлической меди.

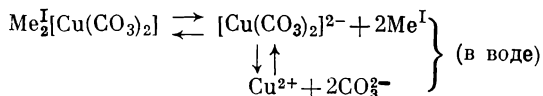
Соединение $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ представляет собой светло-зеленый порошок, плохо растворимый в воде, жидком аммиаке, пиридине и хорошо растворимый в водных растворах газообразного CO_2 , в растворах цианидов щелочных металлов, солей аммония и в разбавленных кислотах. Известен также гидратированный малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.



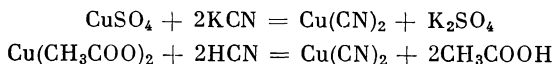
образуется при обработке малахита газообразным CO_2 (под давлением 50 ат) или при нагревании карбоната кальция в растворе нитрата меди(II); он представляет собой двупреломляющие клиноромбические кристаллы синего цвета с плотностью $3,5-3,9 \text{ г/см}^3$ и твердостью 4 по шкале Мооса.

Известны двойные карбонаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+$, K^+), представляющие собой синие клиноромбические кристаллы. При нагревании или под действием воды эти двойные карбонаты разлагаются:

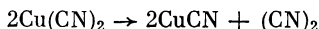




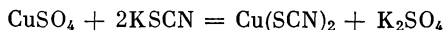
Цианид меди, $\text{Cu}(\text{CN})_2$, образуется в виде желто-коричневого осадка в результате обработки сульфата меди(II) стехиометрически необходимым количеством цианида калия или действия цианистоводородной кислоты на ацетат меди(II):



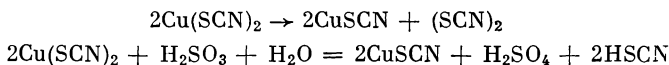
Цианид меди неустойчив, легко превращается в $\text{Cu}[\text{Cu}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и затем в цианид меди(I) с выделением дициана:



Тиоцианат меди, $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, получают в виде черного кристаллического осадка путем обработки растворов солей меди(II) стехиометрически необходимым количеством тиоцианата калия:

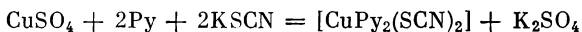


Соединение $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ мало устойчиво при соприкосновении с водой (быстрее в присутствии сульфита или двуокиси серы в водном растворе), превращается в тиоцианат меди(I):



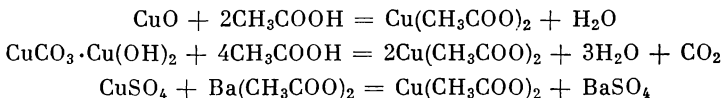
После быстрого высушивания тиоцианат меди(II) может сохраняться при обычной температуре длительное время.

Если к раствору соли меди(II) добавляют пиридин до появления синего окрашивания, а затем несколько капель раствора тиоцианата щелочного металла, образуется горохово-зеленый осадок, обусловленный образованием комплекса $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$:



Соединение $[\text{CuPy}_2(\text{SCN})_2]$ растворяется в хлороформе и кислотах, плохо растворимо в воде, применяется для количественного определения меди.

Ацетат меди, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выпадает в осадок в результате концентрирования (30°) растворов окиси, основного карбоната или основного ацетата меди(II) в уксусной кислоте или при обработке сульфата меди(II) ацетатом кальция, бария или свинца.



Соединение $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой клиноромбические кристаллы темно-зеленого (с синим оттенком) цвета, легко растворимые в воде.

Кроме моногидрата ацетата меди(II) известен и пентагидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синие кристаллы, которые теряют кристаллизационную воду при 140° и разлагаются выше 250° .

Кипячение водных растворов ацетата меди(II) вызывает осаждение синих кристаллов (растворимых в большом избытке аммиака) — основных ацетатов меди(II), например $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Основные ацетаты меди(II) применяются для борьбы с болезнями растений и в качестве пигмента для масляных и водно-эмульсионных красок. Ацетат меди(II) с ацетатом аммония или ацетатами других элементов образует двойные ацетаты $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При взаимодействии ацетата меди(II) с арсенидом меди(II) образуется швейнфуртская зелень состава $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ или $[\text{Cu}\{\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2\}_3](\text{CH}_3\text{COO})_2$, которая, несмотря на очень красивый оттенок, не используется в живописи, поскольку под восстановительным действием плесени пигмент выделяет токсичный AsH_3 .

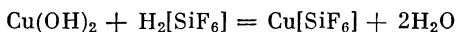
Оксалат меди, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в виде зеленовато-синего осадка получают путем обработки растворов солей меди(II) стехиометрически необходимым количеством щавелевой кислоты.

Взаимодействие соединения $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с раствором оксалата щелочного металла (или аммония) приводит к получению оксалатосоли типа $\text{MeI}[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ацетиленид меди, $\text{CuC}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, можно получить пропуская ацетилен через аммиачный раствор соли меди(II).

Соединение $\text{CuC}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ представляет собой красно-коричневый осадок, который при высушивании разлагается со взрывом, а в свежеприготовленном виде легко разлагается разбавленными кислотами с выделением ацетилена.

Гексафторосиликат меди, $\text{Cu}[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде синих клиноромбических кристаллов при концентрировании (50°) раствора, полученного действием гексафторокремниевой кислоты на гидроокись меди(II):



Если концентрирование осуществляется при обычной температуре, выделяются синие гексагональные призматические кристаллы состава $\text{Cu}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, очень хорошо растворимые в воде. При нагревании кристаллогидратов гексафторосиликата меди(II) до 100° образуется безводная соль, которая при 120° разлагается с выделением SiF_4 .

Метаборат меди, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, получают прокаливанием (900°) соли, полученной упариванием досуха раствора, содержащего две молекулы борной кислоты на молекулу нитрата меди(II).

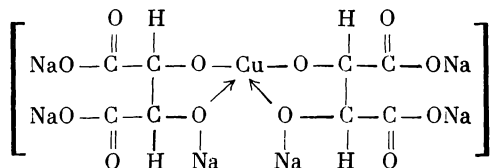
Соединение $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$ представляет собой двупреломляющие синие кристаллы, очень твердые, плохо растворимые в воде и кислотах, разлагающиеся при нагревании до 1150° с образованием метабората меди(I) CuBO_2 .

Координационные соединения

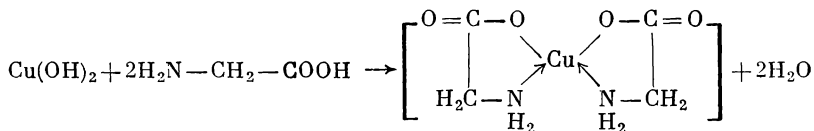
Ион двухвалентной меди образует большое число устойчивых координационных соединений с многочисленными химическими реагентами, как органическими, так и неорганическими. Двухвалентная медь может входить и в состав комплексных катионов или анионов, и в состав комплексов типа неэлектролитов.

Примеры комплексных анионов и катионов меди(II): $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{CuCl}_3]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuBr}_3]^-$, $[\text{CuBr}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)\text{Br}_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]^+$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3 - \text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH})_2]^{2+}$.

При обработке растворов солей меди(II) винной, лимонной или аминокусусной кислотой либо другими органическими оксипроизводными образуются хелатные соединения. В присутствии винной кислоты едкий натр не осаждает медь, раствор окрашивается в интенсивно-синий цвет и образуется комплекс

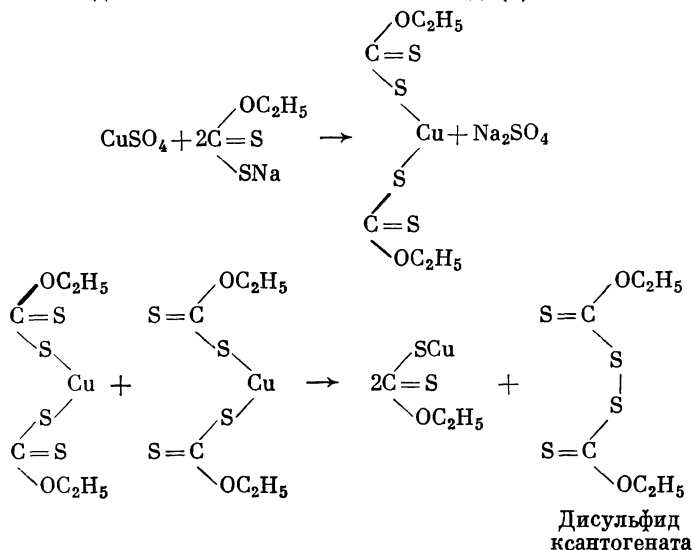


Нагревание гидроокиси меди(II) с водным раствором аминокусусной кислоты приводит к получению синих кристаллов гликолята меди:

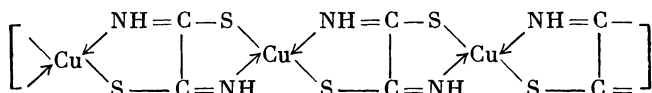


Ксантогенаты щелочных металлов образуют с растворами солей меди(II) коричневый осадок ксантогената меди, который восста-

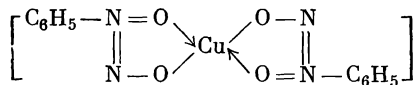
наливается до желтого ксантогената меди(I):



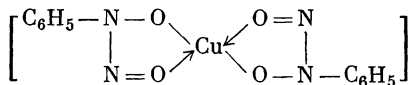
Рубеановодородная кислота образует с подкисленными уксусной кислотой растворами солей меди(II) зеленовато-черный осадок рубеаната меди(II):



Обработка растворов солей меди(II) раствором нитрозофенил-гидроксиламина (купферона) дает серовато-белый осадок вещества, строение которого можно представить следующим образом:



или



Известен также диоксалатокупрат натрия $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Соединения трехвалентной меди

По сравнению с соединениями меди(I) и (II) соединения трехвалентной меди весьма немногочисленны.

Известно несколько координационных соединений меди(III), очень устойчивых и строго определенного состава, которые обра-

зуются путем анодного окисления соединений меди(II) или окисления солей меди(II) в щелочной среде, содержащей иодат или теллурат.

Неорганические соединения

Оксид меди, Cu_2O_3 , образуется окислением $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (-20°) в 35%-ном растворе KOH с помощью $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Na_2S_2 , Cl_2 , Br_2 , KOCI , KOBg . Сначала раствор окрашивается в фиолетово-красный (или коричнево-черный) цвет, а затем выпадают красные кристаллы Cu_2O_3 , которые растворимы в серной или соляной кислоте и разлагаются при нагревании (начиная с 75°) по уравнению



Купрат(III) калия, KCuO_2 , синего цвета образуется при нагревании ($400-500^\circ$) окиси меди(II) с K_2O_4 .

Гексафторокупрат(III) калия, $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, синего цвета, получается нагреванием до 300° смеси порошка металлической меди и фторида калия или нагреванием в атмосфере фтора смеси металлического калия и порошка металлической меди.

Д и о р т о п е р и о д а т о - с о е д и н е н и я м е д и(III). Соединение $\text{K}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ является производным кислоты $\text{H}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]$ и может быть получено окислением надсерноокислым калием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (100°) 15%-ного щелочного раствора периодата калия и сульфата меди(II).

Соединения $\text{Na}_5\text{K}_2[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot (12 \text{ или } 15) \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_7[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot (12 \text{ или } 16) \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{H}_4[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляют собой твердые вещества коричневого цвета, а соединение $\text{Na}_4\text{KH}_2[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2] \cdot 13,5\text{H}_2\text{O}$ окрашено в желтый цвет. Водные растворы периодатов меди(III) имеют интенсивную окраску и являются сильными окислителями.

Дигексателлураatokупрат(III) натрия, $\text{Na}_9[\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, выпадает в процессе медленной кристаллизации из прозрачного раствора, полученного кипячением суспензии TeO_2 в 28%-ном растворе KOH , к которому добавлен 12,5%-ный раствор сульфата меди и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Металлоорганические соединения

Известно ограниченное число металлоорганических соединений меди. В качестве примера можно назвать этил- и фенилмедь, для которых характерна относительная неустойчивость.

Этилмедь, CuC_2H_5 , получают обработкой эфирного раствора иодида меди(I) бромидом этилмагния при -18° ; это зеленое, легко разлагающееся вещество.

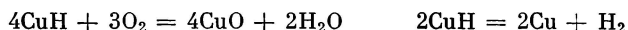
Фенилмедь, CuC_6H_5 , образуется при обработке эфирного раствора иодида меди(І) фенилмагниййодидом в атмосфере водорода или азота.

Фенилмедь представляет собой серовато-зеленое твердое вещество, которое при 80° разлагается на медь и дифенил, плохо растворимо в бензоле, медленно гидролизуется водой с образованием бензола и окиси меди (І).

Соединения включения

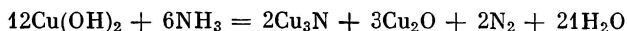
Гидрид меди, CuH , получают восстановлением сульфата меди фосфорноватистой кислотой $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_4$ при нагревании.

Гидрид меди представляет собой коричневые кристаллы с кубической гранецентрированной решеткой; он медленно окисляется на воздухе (на холоду) и выделяет водород при легком нагревании.



Нитрид меди, Cu_3N , образуется путем пропускания аммиака над нагретой докрасна медью или над CuF_2 , Cu_2O , CuO , нагретыми до $260\text{--}280^\circ$.

Нитрид меди, Cu_3N , можно получить, действуя аммиаком на $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании:



Натрид меди представляет собой темно-зеленый порошок с плотностью $5,5 \text{ г/см}^3$; он разлагается при нагревании до 300° и бурно реагирует с кислотами, образуя соли меди(ІІ) и металлическую медь.

Фосфиды меди, Cu_3P , Cu_2P , Cu_3P_2 .

Фосфид меди, Cu_3P , можно получить взаимодействием металлической меди с красным фосфором или нагреванием фосфида Cu_2P до 1000° в токе водорода. Он представляет собой игольчатые кристаллы медного цвета с т. пл. 1030° и плотностью $7,09 \text{ г/см}^3$.

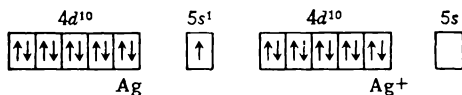
Фосфид меди, Cu_2P , получают восстановлением ортофосфата меди углем в электрической печи; это коричневый кристаллический порошок с плотностью $6,4 \text{ г/см}^3$.

Фосфид меди, Cu_3P_2 , в виде коричневого порошка образуется при сильном нагревании металлической меди в парах фосфора, двуокиси углерода и азота.

Силицид меди, Cu_2Si , получают путем сильного нагревания смеси порошкообразной металлической меди с элементарным кремнием или двуокисью кремния; это серое, очень твердое вещество с плотностью $6,9 \text{ г/см}^3$.

СЕРЕБРО Ag $Z = 47$; ат. вес = 107,870Валентность I, (II), (III); заряд $1+$, $(2+)$, $(3+)$

Массовые числа природных изотопов 107 и 109

Электронная структура атома меди: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^1$.Электронная структура атома меди и катиона Ag^+ для $4d$ - и $5s$ -орбиталей:**ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА**

Серебро является одним из тех металлов, которые привлекли внимание человека еще в древние времена.

История серебра тесно связана с алхимией, поскольку уже в те времена был разработан метод купелирования серебра.

За 2500 лет до н. э. в Древнем Египте носили украшения и чеканили монеты из серебра, считая, что оно дороже золота.

В X в. было показано, что между серебром и медью существует аналогия, и медь рассматривалась как серебро, окрашенное в красный цвет. В 1250 г. Винсент Бове высказал предположение, что серебро образуется из ртути при действии серы.

В средние века кобалдом называли руды, которые служили для получения металла со свойствами, отличными от уже известного серебра. Позднее было показано, что из этих минералов добывается сплав серебро — кобальт, и различие в свойствах определялось присутствием кобальта.

В XVI в. Парацельс получил хлорид серебра из элементов, а Бойль определил его состав. Шееле изучал действие света на хлорид серебра, а открытие фотографии привлекло внимание и к другим галогенидам серебра.

В 1663 г. Глазер предложил нитрат серебра в качестве прижигающего средства. С конца XIX в. комплексные цианиды серебра используются в гальванопластике.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Серебро является редким металлом, его содержание в земной коре равно $1 \cdot 10^{-5}$ вес. %. В природе серебро встречается как самородное, так и в виде соединений — сульфидов, селенатов, теллуридов или галогенидов в различных минералах.

Серебро встречается также в метеоритах и содержится в морской воде.

Серебро в виде самородков встречается в природе реже, чем самородная медь или золото, и часто это бывают сплавы с золотом

(кюстелит), медью (медьсодержащее серебро), сурьмой (сурьмосодержащее серебро), ртутью и платиной. Образование самородного серебра связано с действием воды или водорода на сульфид серебра (соответственно на аргентит).

Металлическое серебро представляет собой гранецентрированные кубические кристаллы серебристо-белого цвета, часто покрытые черным налетом. Залежи самородного серебра находятся в СССР, Норвегии, Канаде, Чили, ФРГ и других странах.

Наиболее важными минералами серебра являются следующие.

Акантит, Ag_2S , — серые ромбические кристаллы, устойчивые при температуре ниже 179° . Обемодификации природного сульфида серебра содержат 87,1% Ag, имеют плотность 7,2—7,4 г/см³ и твердость 2—2,5 по шкале Мооса.

Аргентит, Ag_2S , — серые кубические кристаллы, устойчивые при температуре выше 179° . Аргентит — основной источник серебра. В природе он сопутствует самородному серебру, кераргиту (AgCl), перусситу (PbCO_3), арсенидам и антимонидам серебра; его залежи часто находятся рядом с сульфидами свинца, цинка и меди. Такие руды находятся в Норвегии, Мексике, Перу, СССР, Чили, Румынии. Галенит PbS , добываемый в Румынии, Франции, странах Скандинавского полуострова, содержит серебро.

Прустит, Ag_3AsS_3 или $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, содержит 65,4% серебра; он имеет вид красных гексагональных призматических кристаллов с плотностью 5,57—5,64 г/см³ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса. Залежи прустита имеются в СССР, Мексике, Чили, Перу, Боливии.

Пираргирит, Ag_3SbS_3 или $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, содержит 68,4% серебра, сопутствует пруститу в виде темно-красных кристаллов.

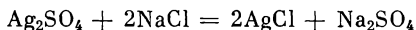
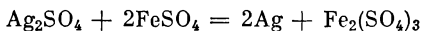
Стефанит, Ag_5SbS_4 или $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, содержит 68,5% серебра и представляет собой серовато-черные призматические кристаллы с плотностью 6,2—6,3 г/см³ и твердостью 2,5 по шкале Мооса. Залежи находятся в Мексике.

Полибазит, $8(\text{Ag}, \text{Cu})_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, содержит 62,1—74,9% Ag; он представляет собой серовато-черные призматические или пластинчатые кристаллы с плотностью 6,27—6,33 г/см³ и твердостью 2—3 по шкале Мооса. Залежи имеются в ЧССР, Венгрии, Мексике.

Кераргирит, AgCl , содержит 75,3% серебра и имеет вид плотных бесцветных (или желтоватых, серовато-фиолетовых, даже черных в случае длительного воздействия прямого света) пластов (редко в виде кубических кристаллов). Плотность кераргирита 5,55 г/см³, твердость 1,5—2 по шкале Мооса. Залежи встречаются в СССР, Чили, Боливии, Мексике, Перу, Австралии.

К другим минералам серебра относятся бромаргирит AgBr , иодаргирит AgI , дискразит Ag_3Sb , штрөмейерит $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, ялпайт $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, науманит Ag_2Se , гессит Ag_2Te , петцит $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$, миаргирит AgSbS_2 , смитит AgAsS_2 , аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, канфильдит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{SnS}_2$, эмболит $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br})$, штернбергит $\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{Fe}_2\text{S}_3$.

При окислении аргентита (акантита) Ag_2S образуется сульфат серебра Ag_2SO_4 , который, будучи частично растворим, вымывается водой. Когда на пути вод, содержащих сульфат серебра, встречается сульфат железа(II), выделяется свободное серебро, а если встречаются хлориды (т. е. ионы Cl^-), то образуется кераргирит:



Если воды, содержащие сульфид серебра, встречают сульфиды других элементов, то образуются скопления двойных сульфидов подобно встречающимся смесям серебро — мышьяк, серебро — сурьма, серебро — медь, серебро — свинец, серебро — германий.

ПЕРЕРАБОТКА СЕРЕБРЯНЫХ РУД И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА

Примерно 80% от общего мирового количества добываемого серебра получается как побочный продукт переработки комплексных сульфидов тяжелых цветных металлов, содержащих сульфид серебра (аргентит) Ag_2S . При пирометаллургической переработке полиметаллических сульфидов свинца, меди, цинка, серебра последнее извлекается вместе с основным металлом в виде серебро-содержащих свинца, меди или цинка.

Для обогащения серебросодержащего свинца серебром применяют процесс Паркеса или Паттинсона.

По процессу Паркеса серебросодержащий свинец плавится вместе с металлическим цинком. При охлаждении тройного сплава свинец — серебро — цинк ниже 400° отделяется нижний слой, состоящий из жидкого свинца, который содержит небольшое количество цинка и серебра, и верхний твердый слой, состоящий из смешанных кристаллов цинк — серебро с небольшим количеством свинца. Образование смешанных кристаллов цинк — серебро основывается на более высокой растворимости серебра в цинке, чем в свинце, и на разделении при охлаждении серебросодержащего цинка и свинца на два слоя. При отгонке цинка (точка кипения которого 907°) из сплава свинец — цинк — серебро остается свинец, который содержит 8—12% серебра и служит для получения сырого серебра путем купелирования. Из тройного сплава свинец — цинк — серебро цинк может быть удален в виде Na_2ZnO_2 сплавлением с Na_2CO_3 .

По процессу Паттинсона расплавленный серебросодержащий свинец медленно охлаждается. Свинец, который кристаллизуется первым, отделяется до тех пор, пока расплав не достигнет состава эвтектики с содержанием 2,25% серебра. Эвтектика затвердевает при 304° и служит затем для получения сырого серебра методом купелирования.

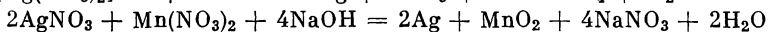
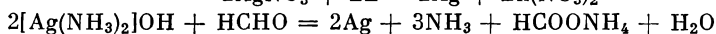
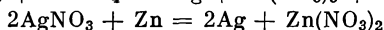
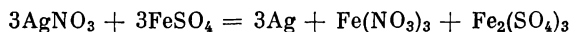
При купелировании свинец, содержащий 2,25—12% серебра, плавится в купелях в печи, куда подают воздух или кислород на поверхность расплавленного металла. Окись свинца (свинцовый глет) PbO вместе с окислами мышьяка, сурьмы, цинка и меди, образовавшимися при полном окислении серебрясодержащего свинца (с большим содержанием серебра), удаляют с поверхности сырого серебра, который содержит примерно 95% Ag .

Отделение серебра от серебрясодержащего свинца возможно также электролитическим путем, применяя аноды из серебрясодержащего свинца, а в качестве электролита — гексафторокремневую кислоту $H_2[SiF_6]$ с гексафторосиликатом свинца $Pb[SiF_6]$.

При электролизе свинец осаждается на катоде, а серебро вместе с золотом, платиной и платиновыми металлами переходят в анодный шлам. Аналогично при электролитическом рафинировании серебрясодержащей меди, которую используют в качестве анодов (применяя при этом разбавленную серную кислоту как электролит), на катоде электролитически осаждают медь, а серебро, золото и платиновые металлы также переводят в анодный шлам.

Извлечение серебра, золота и платиновых металлов из анодного шлама легко осуществляется химическим путем. В отличие от золота и платиновых металлов серебро легко растворяется в азотной кислоте.

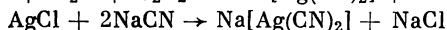
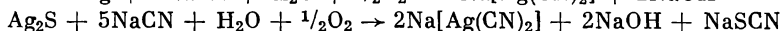
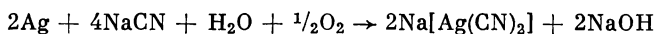
Из нитрата серебра $AgNO_3$ металлическое серебро можно осадить сульфатом железа(II), металлическим цинком, формальдегидом в аммиачной среде или нитратом марганца(II) в щелочной среде:



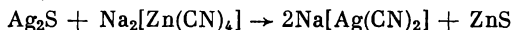
Примерно 20% мирового количества серебра получают переработкой собственно серебряных руд и рекуперацией серебра из монет, изделий или серебряного лома.

Измельченную, размолотую и обогащенную (в случае низкого содержания серебра) серебряную руду перерабатывают методами цианирования, амальгамирования, хлорирования и др.

В случае переработки методом цианирования тонко измельченную руду (природное серебро, аргентит или кераргирит) смешивают с 0,4%-ным раствором $NaCN$ и перемешивают струей воздуха. В водном растворе цианида натрия в присутствии кислорода воздуха серебро и аргентит растворяются медленнее, чем кераргирит:



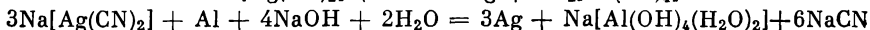
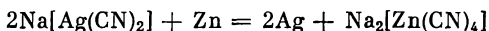
Сульфид серебра Ag_2S растворяется в тетрацианоцинкате(II) натрия по реакции



Количество взятого для переработки серебряных руд цианида натрия больше теоретически необходимого, поскольку серебряные руды часто содержат соединения меди, железа и цинка, которые также реагируют с цианидом натрия.

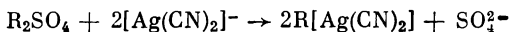
Цианирование осуществляется в деревянных чанах диаметром 10—12 м.

Из растворов комплексных цианидов серебра серебро может быть осаждено в виде металла тонко измельченным металлическим цинком или алюминием. Осаждение металлического серебра из растворов комплексных цианидов серебра металлическим цинком или алюминием осуществляется по уравнениям



Сырое серебро плавится, отливается в виде брусков и затем рафинируется электролитическим или химическим методом.

Можно также извлечь комплексный анион $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с помощью анионообменных смол. Применяют анионообменные сульфированные смолы R_2SO_4 (предварительно обработанные 5%-ным водным раствором серной кислоты). Реакцию ионного обмена в процессе извлечения анионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ с помощью анионообменных смол (предпочтительно в виде пористых анионитов) можно представить следующим образом:



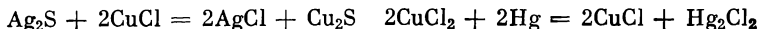
Чтобы реакция обмена протекала с большой скоростью, создают кислую среду ($\text{pH} = 3,5$).

Комплексные цианиды вымывают из анионообменной смолы селективным элюентом, например 2 н. раствором цианида калия или натрия.

Процесс амальгамирования применяют к рудам, содержащим самородное серебро, аргентит или кераргирит, он основывается на образовании амальгамы серебра.

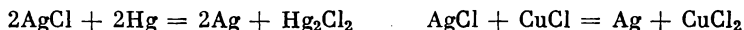
Для амальгамирования тонко измельченные серебряные руды обрабатывают небольшим количеством воды и ртутью (1 вес. ч. ртути на 6 вес. ч. серебра).

Сульфид серебра Ag_2S под действием хлорида меди(I) [который образуется при восстановлении хлорида меди(II) ртутью] превращается в хлорид серебра:



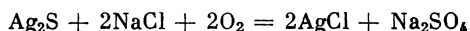
Последний под действием ртути и хлорида меди(I) восстанавливается до металлического серебра, которое образует амальгаму

со ртутью:

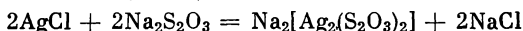
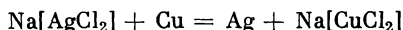
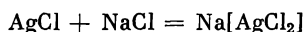


Амальгаму серебра фильтруют под давлением. При отгонке ртути остается сырое серебро, которое очищают химическим или электрохимическим способом.

При прокаливании смеси сульфида серебра и хлорида натрия (500—600°) в окислительной атмосфере образуется хлорид серебра:



Для извлечения серебра из AgCl или из $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$ применяют амальгамирование, осаждение металлического серебра медью и осаждение сульфида серебра из соединения $\text{Na}_2[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$:

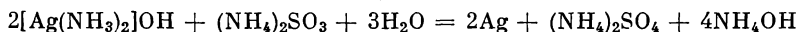


Сульфид серебра Ag_2S затем перерабатывают с целью получения элементарного серебра.

РАФИНИРОВАНИЕ СЕРЕБРА

Сырое серебро можно рафинировать химическим или электролитическим путем.

В химическом процессе сырое металлическое серебро растворяют в азотной кислоте, очищенный перекристаллизацией нитрат серебра обрабатывают аммиаком, превращая его в гидроокись диаминосеребра; последнюю восстанавливают сульфитом аммония (берут точно рассчитанное количество) при 70° до чистого металла. Серебро плавят над негашеной известью в токе водорода и затем в вакууме:



При электролитическом рафинировании применяют аноды из сырого серебра, а в качестве электролита берут раствор нитрата серебра. По мере пропускания постоянного тока через электролит чистое серебро электролитически осаждается на катодах, а металлы, более активные, чем серебро, переходят (из анодов) в раствор в виде ионов. При этом золото, платина и платиновые металлы остаются в анодном шламе.

В случае необходимости получить порошкообразное серебро (в отличие от компактной массы) в качестве электролита применяют 4%-ный раствор AgNO_3 с 1% HNO_3 и 2—3%-ный раствор

гексафторокремневой кислоты. Можно использовать раствор, содержащий 5—6 г/л Ag_2SO_4 , сульфаты щелочных металлов или раствор комплексных цианидов серебра (при высокой плотности тока и низкой концентрации).

Электролитический метод эффективен при извлечении серебра из монет и серебросодержащих сплавов.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Серебро проявляет большее сходство с палладием (за которым он следует в периодической системе), чем с рубидием (с которым он находится рядом в I группе периодической системы и в том же пятом периоде).

Расположение серебра в побочной подгруппе I группы периодической системы определяется электронной структурой атома, которая аналогична электронной структуре атома рубидия. Большое различие в химических свойствах серебра и рубидия определяется разной степенью заполненности электронами $4d$ -орбитали. Атом серебра отличается от атома палладия наличием одного электрона на $5d$ -орбитали.

По большинству физических и химических свойств серебро приближается к меди и золоту. В подгруппе меди серебро (средний элемент) обладает наиболее низкими температурами плавления и кипения и максимальным значением коэффициента расширения, максимальной тепло- и электропроводностью.

Физико-химические свойства серебра в значительной степени зависят от его чистоты.

Металлическое серебро в компактном полированном виде (бруски, трубки, проволока, пластинки, листы) представляет собой белый блестящий металл, обладающий большой отражательной способностью по отношению к инфракрасным и видимым лучам и более слабой — к ультрафиолетовым лучам. Серебро в виде тонких листочков (они кажутся синими или фиолетовыми в проходящем свете) обладает электрическими и оптическими свойствами, отличными от свойств металлического серебра в слитках.

Коллоидные растворы серебра окрашены в розовый (до коричневого) цвет и могут быть получены восстановлением суспензии Ag_2O водородом при 50° [или другими восстановителями, например сахаром, окисью углерода, цитратом железа(II), цитратом аммония, хлоридом олова(II), пирогаллолом, фенолом, фосфором в эфире, фосфорноватистой кислотой, формальдегидом, гидразином, фенилгидразином и др.], а также путем создания электрической дуги в воде между двумя серебряными электродами. Для стабилизации коллоидных растворов серебра применяют белки, желатину, гуммиарабик, агар-агар и другие органические вещества, играющие роль защитных коллоидов.

Белковое коллоидное серебро (протаргол и колларгол) применяется как фармацевтический препарат.

В нейтральных или слабо щелочных растворах гидрозоль серебра ведет себя как отрицательный коллоид, а в слабо кислых растворах — как положительный.

Коллоидное серебро является энергичным восстановителем (по отношению к Fe_2Cl_6 , HgCl_2 , KMnO_4 , разб. HNO_3), обладает хорошей адсорбционной способностью (по отношению к кислороду, азоту, водороду, метану, этану и др.), является катализатором и сильным бактерицидом (до появления антибиотиков применялся для обработки слизистых оболочек) и служит для лечения некоторых трудно излечиваемых кожных болезней.

Вода, хранящаяся в серебряных сосудах, стерилизуется и не портится длительное время благодаря наличию иона Ag^+ , образующегося в результате контакта воды со стенками посуды.

Металлическое серебро обладает кубической гранецентрированной решеткой с плотностью $10,50 \text{ г/см}^3$ при 20° , т. пл. $960,5^\circ$, т. кип. 2177° (пары желтовато-синие); оно диамагнитно, является очень хорошим проводником тепла и электричества (удельное сопротивление при 20° равно $1,59 \text{ мком/см}$). В числе физико-механических свойств следует отметить пластичность, относительную мягкость (твердость $2,5\text{—}3$ по шкале Мооса), ковкость и тягучесть (легко протягивается и прокатывается), малую прочность.

Серебро образует сплавы типа твердых растворов с золотом и палладием и интерметаллические соединения с элементами Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Pr, Sn, Zr, Th, P, As, Sb, S, Se, а также сплавы типа эвтектик с элементами Bi, Cu, Ge, Ni, Pb, Si, Na, Tl.

При легировании устраняются основные недостатки серебра, такие, как мягкость, низкая механическая прочность и высокая реакционная способность по отношению к сере и сульфидам.

Некоторые газы, например водород, кислород, окись и двуокись углерода, растворяются в серебре, причем растворимость их пропорциональна квадратному корню от давления. Растворимость кислорода в серебре максимальна при $400\text{—}450^\circ$ (когда 1 объем серебра поглощает до 5 объемов кислорода). Рекомендуются избегать охлаждения серебра, насыщенного кислородом, поскольку выделение этого газа из охлаждаемого серебра может сопровождаться взрывом.

При поглощении кислорода или водорода серебро становится хрупким.

Азот и аргон с трудом растворяются в серебре при температуре выше -78° .

С химической точки зрения серебро достаточно инертно, оно не проявляет способности к ионизации и легко вытесняется из соединений более активными металлами или водородом.

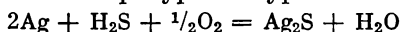
Под действием влаги и света галогены легко взаимодействуют с металлическим серебром образуя соответствующие галогениды.

Соляная и бромистоводородная кислоты в концентрированных растворах медленно реагируют с серебром:

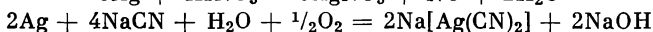
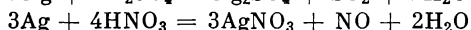
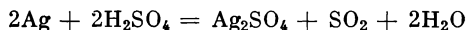


Кислород взаимодействует с нагретым до 168° металлическим серебром при разных давлениях с образованием Ag_2O . Озон при 225° в присутствии влаги (или перекиси водорода) действует на металлическое серебро, образуя высшие окислы серебра.

Сера, реагируя с нагретым до 179° металлическим серебром, образует черный сульфид серебра Ag_2S . Сероводород в присутствии кислорода воздуха и воды взаимодействует с металлическим серебром при комнатной температуре по уравнению



Металлическое серебро растворяется в H_2SO_4 (60° Ве) при нагревании, в разб. HNO_3 на холоду и в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии воздуха (кислорода или другого окислителя):

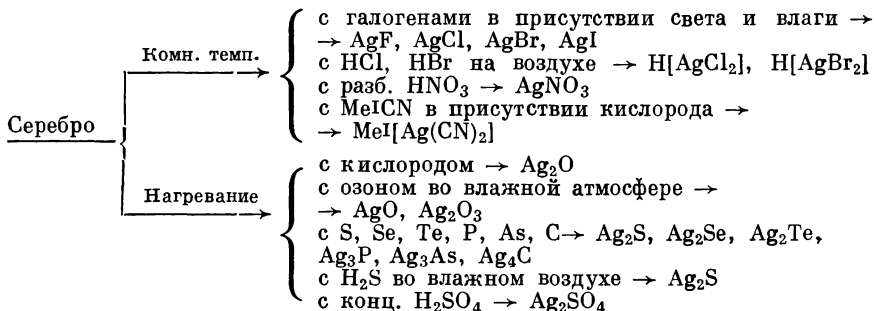


Селен, теллур, фосфор, мышьяк и углерод реагируют с металлическим серебром при нагревании с образованием Ag_2Se , Ag_2Te , Ag_3P , Ag_3As , Ag_4C . Азот непосредственно не взаимодействует с серебром.

Органические кислоты и расплавленные щелочи или соли щелочных металлов не реагируют с металлическим серебром. Хлорид натрия в концентрированных растворах и в присутствии кислорода воздуха медленно взаимодействует с серебром с образованием хлорида серебра.

В солянокислом растворе серебро восстанавливает некоторые соли металлов, такие, как CuCl_2 , HgCl_2 , FeI_2 , VOCl_2 .

Химическая реакционная способность серебра наглядно иллюстрируется следующей схемой:



ПРИМЕНЕНИЕ

Значительная часть мирового производства серебра идет на изготовление монет.

В химической промышленности применяются аппараты из серебра (для получения ледяной уксусной кислоты, фенола и др.), лабораторная посуда (тигли или лодочки, в которых плавятся чистые щелочи или соли щелочных металлов, оказывающие разъедающее действие на большинство других металлов), лабораторные инструменты (шпатели, щипцы, сита и др.).

В пищевой промышленности применяются серебряные аппараты, в которых приготавливают фруктовые соки и другие напитки.

Металлическое серебро служит для изготовления зеркал путем термического испарения, для получения солей, а также для изготовления предметов домашнего обихода, украшений, безделушек.

Бруски (или электролитический порошок) серебра служат положительными электродами в аккумуляторах, в которых отрицательными электродами являются пластинки из окиси цинка, а электролит — едкое кали.

В медицине известен ряд фармацевтических препаратов, содержащих коллоидное серебро.

Серебро применяется в качестве катализатора при синтезе воды (на холоду), разложении и восстановлении закиси азота N_2O , разложении окиси серебра, растворенной в аммиаке, в реакциях обмена водород — дейтерий, детонации смеси воздух — ацетилен, при сжигании окиси углерода, окислении спиртов в альдегиды и кислоты и др.

Сплавы серебра широко применяются для изготовления монет, зубных пломб, мостов и протезов, столовой посуды, в холодильной и химической промышленности.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны соединения, в которых серебро одно-, двух- и трехвалентно. В отличие от устойчивых соединений одновалентного серебра соединения двух- и трехвалентного серебра немногочисленны и мало устойчивы.

В табл. 71 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений серебра, сгруппированных по степеням окисления. Приводятся также и металлоорганические соединения.

Соединения одновалентного серебра

Известны многочисленные устойчивые соединения (простые и координационные) одновалентного серебра. Ион одновалентного серебра Ag^+ с радиусом 1,55 А диамагнитен, бесцветен, гидратирован, легко поляризуется, является окислителем (легко восста-

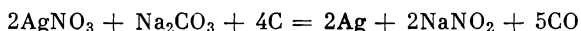
навливается различными восстановителями до металлического серебра) и играет роль катализатора в реакции окисления иона марганца(II) анионом $S_2O_8^{2-}$.

Большинство соединений серебра(I) плохо растворимо в воде. Нитрат, перхлорат, хлорат, фторид растворяются в воде, а ацетат и сульфат серебра растворимы частично. Соли серебра(I) белые или слегка желтоватые (когда анион соли бесцветен). Вследствие деформируемости электронных оболочек иона серебра(I) некоторые его соединения с бесцветными анионами окрашены.

Многие из соединений серебра(I) окрашиваются в серый цвет под действием солнечного света, что обусловлено процессом восстановления до металлического серебра.

У солей серебра(I) мало выражена склонность к гидролизу.

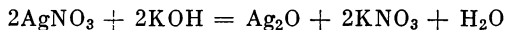
При нагревании солей серебра со смесью карбоната натрия и угля образуется металлическое серебро:



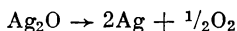
Известны многочисленные координационные соединения серебра(I), в которых координационное число серебра равно 2, 3 и 4.

Неорганические соединения

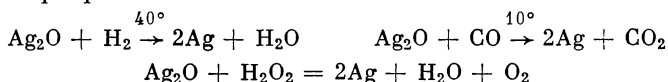
Оксид серебра, Ag_2O , получают при обработке растворов $AgNO_3$ щелочами или растворами гидроокисей щелочноземельных металлов:



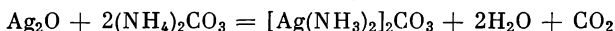
Оксид серебра представляет собой диамагнитный кристаллический порошок (кубические кристаллы) коричнево-черного цвета с плотностью $7,1-7,4 \text{ г/см}^3$, который медленно чернеет на свету, высвобождая кислород, и разлагается на элементы при нагревании до 200° :

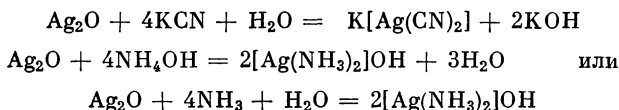


Водород, оксид углерода, перекись водорода и многие металлы восстанавливают оксид серебра в водной суспензии до металлического серебра:



При окислении Ag_2O озоном образуется оксид серебра(II) AgO . Оксид серебра(I) растворяется в плавиковой и азотной кислотах, в солях аммония, в растворах цианидов щелочных металлов, в аммиаке и т. д.



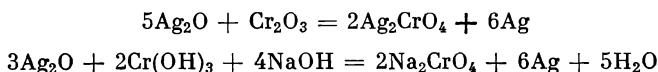


При хранении гидроокись диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ (которая является растворимым основанием с окислительными свойствами) превращается в способный взрываться имид серебра:



Растворы хлоридов щелочных металлов превращают окись серебра(I) в хлорид серебра(I), а при действии избытка HgI_2 на Ag_2O образуется $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$.

Окись серебра — энергичный окислитель по отношению к соединениям хрома(III), альдегидам и галогенопроизводным углеводов:



Окисление галогенопроизводных углеводов! приводит к образованию спиртов, а окисление альдегидов — соответствующих кислот.

Растворы сульфидов щелочных металлов и водные суспензии сульфидов тяжелых металлов превращают окись Ag_2O в сульфид Ag_2S .

Суспензии окиси серебра применяются в медицине как анти-септическое средство. Смесь, состоящая из окиси серебра с легко восстанавливающимися окислами (например, меди или марганца), является хорошим катализатором окисления окиси углерода кислородом воздуха при обычной температуре. Смесь состава 5% Ag_2O , 15% Co_2O_3 , 30% CuO и 50% MnO_2 , названная «гопкалитом», служит для зарядки противогазов в качестве защитного слоя против окиси углерода.

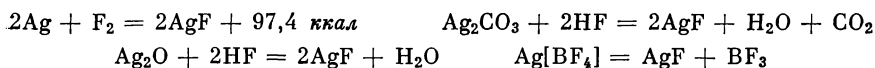
Гидроокись серебра, AgOH , образуется в виде неустойчивого белого осадка в результате обработки AgNO_3 спиртовым раствором калиевой щелочи при $\text{pH} = 8,5-9$ и температуре — 45° .

Соединение AgOH обладает амфотерными свойствами, легко поглощает двуокись углерода из воздуха и при нагревании с Na_2S образует аргентаты эмпирических формул $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$.

Основные свойства гидроокиси серебра усиливаются в присутствии аммиака вследствие образования гидроокиси диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Фторид серебра, AgF , получают прямым взаимодействием элементов при нагревании, действием плавиковой кислоты на окись

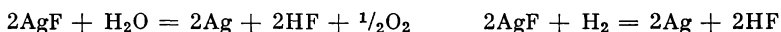
или карбонат серебра (I), термическим разложением (200°) $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, причем наряду с AgF образуется BF_3 :



Выделение кристаллов AgF из водного раствора осуществляется путем концентрирования в вакууме в темноте.

Соединение AgF представляет собой расплывающиеся на воздухе бесцветные гранецентрированные кубические кристаллы с плотностью $5,85 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 435° ; фторид серебра плохо растворим в спирте, легко растворим в воде (в отличие от остальных галогенидов серебра) и в аммиаке; его нельзя хранить в стеклянной посуде, поскольку он разрушает стекло.

Под действием паров воды и водорода при нагревании фторид серебра восстанавливается до металлического серебра:



Ультрафиолетовые лучи вызывают превращение фторида серебра в полуфторид Ag_2F . Водный раствор фторида серебра служит для дезинфекции питьевой воды.

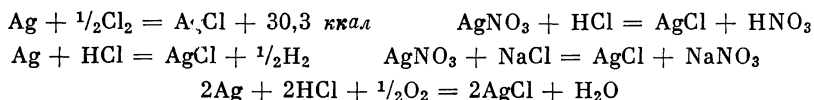
Известны кристаллогидраты $\text{AgF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 2, 4$) и фторокислоты $\text{H}[\text{AgF}_2]$, $\text{H}_2[\text{AgF}_3]$, $\text{H}_3[\text{AgF}_4]$.

Моногидрат $\text{AgF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждается в виде светло-желтых кубических кристаллов при упаривании в вакууме раствора безводного AgF в воде.

Дигидрат $\text{AgF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляющий собой твердые бесцветные призматические кристаллы с т. пл. 42° , выпадает из концентрированных растворов AgF .

Из раствора, полученного растворением Ag_2O в 20%-ной плавиковой кислоте, выпадают кристаллы $\text{AgF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При охлаждении раствора AgF в плавиковой кислоте осаждаются бесцветные кристаллы $\text{H}_3[\text{AgF}_4]$, которые при 0° в токе воздуха превращаются в белые кристаллы $\text{H}[\text{AgF}_2]$.

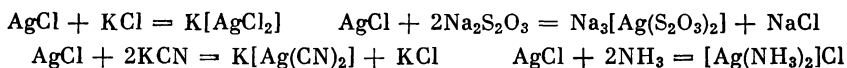
Хлорид серебра, AgCl , встречается в природе в виде минерала кераргирита и может быть получен обработкой металлического серебра хлорной водой, взаимодействием элементов при высокой температуре, действием газообразного HCl на серебро (выше 1150°), обработкой соляной кислотой серебра в присутствии воздуха (кислорода или другого окислителя), действием растворимых хлоридов на серебро, обработкой растворов солей серебра соляной кислотой или раствором какого-либо хлорида.



При работе с разбавленными водными растворами образуются коллоидные растворы хлорида серебра.

Соединение AgCl представляет собой диамагнитные белые кубические гранецентрированные кристаллы с т. пл. 455° и т. кип. 1554° .

Хлорид серебра растворяется в растворах хлоридов (NaCl , KCl , NH_4Cl , CaCl_2 , MnCl_2), цианидов, тиосульфатов, нитратов щелочных металлов и аммиака с образованием растворимых и бесцветных координационных соединений:

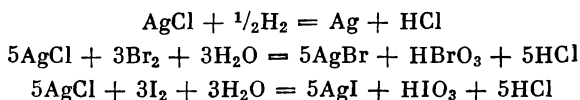


Под действием света хлорид серебра восстанавливается (окрашиваясь в фиолетовый, а затем в черный цвет) с высвобождением серебра и хлора:



На этой реакции основывается применение хлорида серебра в фотопленках.

Водород медленно взаимодействует с AgCl при нагревании, а бром и йод реагируют с AgCl при нагревании в присутствии воды по уравнениям

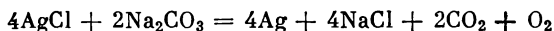


Кипячение хлорида серебра с серной кислотой дает Ag_2SO_4 :

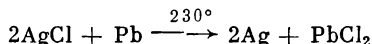


Известны следующие бесцветные аддукты хлорида серебра с аммиаком: $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$, $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$.

При сплавлении AgCl с Na_2CO_3 образуется металлическое серебро:



Хлорид серебра восстанавливается в результате нагревания с металлическими свинцом, магнием, цинком, ртутью, медью или амальгамой цинка, а в аммиачных растворах восстанавливается на холоду щелочными металлами:



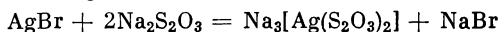
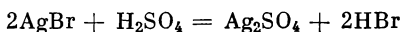
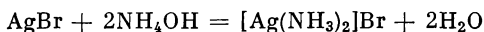
Из AgCl делают линзы для приборов, работающих в области инфракрасного излучения, и радарные экраны. Большие количества AgCl идут на изготовление фотопленки. Часто AgCl применяют для фиксирования космических лучей.

Поскольку AgCl обладает бактерицидным действием, на его основе готовят препараты, применяемые для обработки слизистых оболочек глаза. «Серебряная вода», которая образуется при обработке дистиллированной воды AgCl , служит для стерилизации и консервирования некоторых пищевых продуктов.

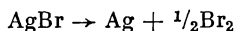
Бромид серебра, AgBr , встречается в природе в виде минерала бромаргирита; в лаборатории может быть получен (в темноте) обработкой раствора AgNO_3 раствором HBr (или бромида щелочного металла) либо непосредственным взаимодействием брома с металлическим серебром. Получение AgBr осуществляется в темноте, чтобы исключить фотовосстановление:



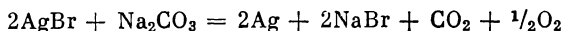
Соединение AgBr может существовать либо в коллоидной форме, либо в виде диамагнитных желтых кубических гранецентрированных кристаллов с плотностью $6,47 \text{ г/см}^3$, т. пл. 434° и т. кип. 1537° ; бромид серебра плохо растворим в воде и растворяется в аммиаке, тиосульфатах щелочных металлов и в конц. H_2SO_4 при нагревании.



Бромид серебра более чувствителен к свету, чем хлорид серебра, и под действием света разлагается на элементы:



Бромистое серебро восстанавливается цинком в кислой среде или металлами (такими, как свинец или медь) при нагревании, а также сплавлением с безводным карбонатом натрия:



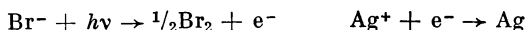
На холоду AgBr поглощает аммиак, причем могут образовываться различные аддукты: $\text{AgBr} \cdot \text{NH}_3$, $2\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{AgBr} \cdot 3\text{NH}_3$.

Бромид серебра применяется для изготовления фотопленок и в качестве катализатора при получении монокарбоновых жирных кислот или олефинов с помощью реактива Гриньяра.

П р и м е н е н и е г а л о г е н и д о в с е р е б р а в ф о т о г р а ф и и

Бромид (хлорид или иодид) серебра(I), диспергированный до коллоидного состояния в желатине, наносится в темноте на тонкую пленку, стеклянные пластинки и бумагу, которые также хранятся в темноте.

Под действием кванта света $h\nu$ бромид (галогенид) серебра(I) на светочувствительной пленке разлагается на элементы:



Элементный бром (галоген) химически связывается с желатиной, а коллоидное серебро образует очень мелкие зерна. Для того чтобы невидимое изображение сфотографированного объекта стало видимым на фотографической пленке или пластинке, их подвергают проявлению. В процессе проявления галогенид серебра (частично восстановленный) восстанавливается химическим путем с помощью органических восстановителей до металлического серебра. Восстановление галогенида серебра проявлением осуществляется быстрее в соседстве с первоначально существующими зернами коллоидного серебра. После того как при проявлении видимое изображение стало достаточно ясным, проводят процесс закрепления (фиксирования), при котором с фоточувствительного слоя пленки или пластинки извлекаются неразложившиеся галогениды серебра.

В качестве фиксатора применяют водный раствор тиосульфата натрия, который легко растворяет оставшиеся галогениды серебра.

Видимое, устойчивое на свету изображение, полученное проявлением и закреплением (негатив), является обратным изображением реального объекта. Для получения реального изображения негатив проектируется (в течение короткого времени) с помощью копировального аппарата или увеличителя на фотобумагу. Проявлением и закреплением фотобумаги, на которой было спроектировано обратное изображение сфотографированного объекта, получают действительное изображение (позитив).

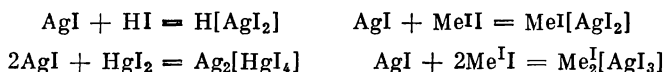
Путем введения некоторых специальных добавок в состав светочувствительного слоя можно увеличить чувствительность пленки к свету, селективную восприимчивость к различным областям спектра. Можно так же приготовить фоточувствительные составы получения цветных изображений.

Иодид серебра, AgI , встречается в природе в виде минерала иодаргирита; в лаборатории может быть получен (в темноте) обработкой раствора AgNO_3 раствором HI или иодида щелочного металла, путем непосредственного взаимодействия паров иода с металлическим серебром, хлоридом или бромидом серебра при нагревании, действием HI на металлическое серебро на холоду.



Иодид серебра может существовать либо в виде прозрачных двулучепреломляющих лимонно-желтых гексагональных призматических кристаллов, либо в виде двулучепреломляющих красных октаэдров. Известна также коллоидная форма AgI .

Иодид серебра диамагнитен, плавится с разложением при 555° , плохо растворим в воде и растворяется в концентрированных растворах HI , иодидах щелочных металлов и в HgI_2 с образованием координационных соединений:



(где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$).

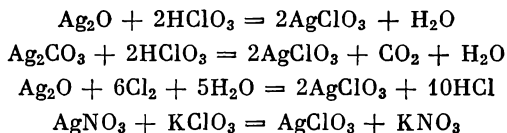
Под действием света или при нагревании AgI разлагается на элементы.

Известны аддукты $2\text{AgI} \cdot \text{NH}_3$, $\text{AgI} \cdot \text{NH}_3$.

В аммиачных растворах AgI может быть восстановлен до металлического серебра щелочными или щелочноземельными металлами.

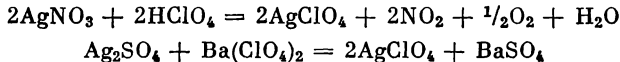
Иодид серебра служит для получения светочувствительных пленок.

Хлорат серебра, AgClO_3 , получают растворением Ag_2O или Ag_2CO_3 в HClO_3 , пропусканием хлора через водную суспензию Ag_2O или Ag_2CO_3 , обработкой раствора AgNO_3 хлоратом калия при 85° :



Хлорат серебра представляет собой белые кристаллы с плотностью $4,43 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 230° (разлагается при 270° на AgCl и кислород); он растворим в воде и аммиаке и обладает окислительными свойствами. Смесь хлората серебра и серы взрывается при ударе, трении или нагревании.

Перхлорат серебра, AgClO_4 , получают действием избытка HClO_4 на раствор AgNO_3 при нагревании, обработкой раствора Ag_2SO_4 перхлоратом бария $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, обработкой Ag_2O 60%-ным раствором HClO_4 .



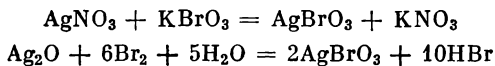
Перхлорат серебра представляет собой быстро расплывающийся на воздухе белый порошок с плотностью $2,8 \text{ г/см}^3$, он очень хорошо растворим в воде, уксусной кислоте, эфире, нитробензоле, гликоле, аммиаке и др.

Известен кристаллогидрат $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и аддукты перхлората серебра с бензолом, анилином и пиридином.

При концентрировании раствора, полученного действием NaClO_4 на аммиачный раствор нитрата серебра или растворением AgClO_4 в аммиаке, выпадают кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

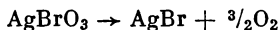
Перхлорат серебра применяется в качестве катализатора в органической химии.

Бромат серебра, AgBrO_3 , получают обработкой растворов солей серебра броматом калия KBrO_3 или действием жидкого брома на водную суспензию Ag_2O :

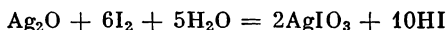
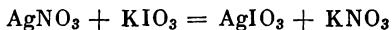


Бромат серебра представляет собой двупреломляющие бесцветные кристаллы с плотностью $0,9987 \text{ г/см}^3$; он растворим в спиртах и плохо растворяется в воде. При нагревании AgBrO_3 разлагается

по уравнению



Иодат серебра, AgIO_3 , получают обработкой растворов солей серебра раствором иодата щелочного металла, действием HIO_3 на металлическое серебро или действием иода на водную суспензию Ag_2O .

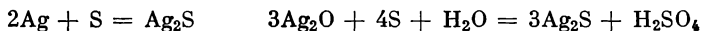


Иодат серебра представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы с плотностью $5,52 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 200° (при более сильном нагревании он разлагается на AgI и O_2); растворяется в воде и глицерине.

Периодаты серебра. Известны следующие периодаты серебра: AgIO_4 — оранжевый, $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ — лимонно-желтый, Ag_3IO_5 и Ag_5IO_6 — черные.

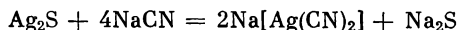
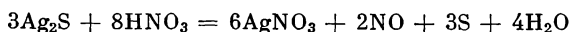
Сульфид серебра, Ag_2S , встречается в природе в виде минерала аргентита или акантита; в лаборатории может быть получен очень легко, когда металлическое серебро или его соединения реагируют (в присутствии влажного воздуха) с серой, сероводородом или различными сульфидами. Металлическое серебро может взаимодействовать с серой в твердом виде (при нагревании до белого каления) и в растворах (в горячей воде или на холоду при использовании раствора серы в сероуглероде).

Примеры реакции получения сульфида серебра:



Сульфид серебра при температуре ниже 179° представляет собой орторомбические (или моноклинные) черные (или темно-серые) призматические кристаллы, которые соответствуют природному акантиту, а при температуре выше 179° — это черные (или темно-серые) кубические кристаллы, которые соответствуют природному аргентиту. Орторомбическая модификация имеет плотность $7,326 \text{ г/см}^3$, а кубическая — $7,317 \text{ г/см}^3$.

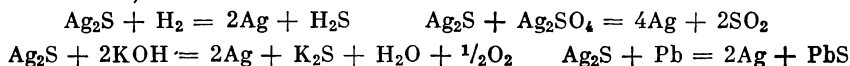
Сульфид серебра диамагнитен, плавится при 842° , плохо растворим в воде, аммиаке, тиосульфатах щелочных металлов и растворяется в азотной кислоте и растворах цианидов щелочных металлов.



При нагревании в вакууме выше 350° Ag_2S разлагается на элементы.

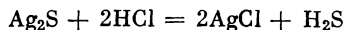
Соединение Ag_2S восстанавливается до металлического серебра нагреванием выше 260° в атмосфере водорода, сплавлением с KOH ,

нагреванием с Ag_2SO_4 до 300° или с металлическим свинцом (выше 400°):



Галогены энергично взаимодействуют с Ag_2S при высокой температуре с образованием AgF , AgCl , AgBr , AgI .

Концентрированная соляная кислота реагирует с Ag_2S по уравнению

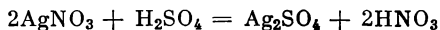
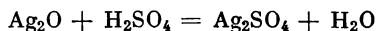
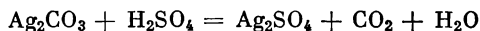
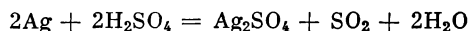


При температуре выше 1000° кислород окисляет Ag_2S до Ag_2SO_4 .

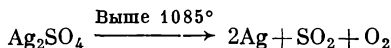
Сульфид серебра с сульфидами многих элементов образует двойные сульфиды, например $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — красный, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — красный, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot 5\text{Al}_2\text{S}_3$ — желтый, $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (или Ag_3SbS_3), $5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ (или Ag_5SbS_4), $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Соединение Ag_2S применяется в качестве катализатора во многих химических реакциях.

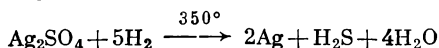
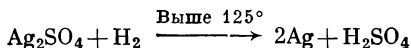
Сульфат серебра, Ag_2SO_4 , осаждается при охлаждении концентрированных растворов, полученных обработкой порошкообразного металлического серебра, Ag_2O или Ag_2CO_3 концентрированной серной кислотой, или при нагревании и упаривании до полного выделения HNO_3 раствора AgNO_3 в избытке H_2SO_4 .



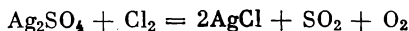
Сульфат серебра представляет собой диамагнитные белые орторомбические мелкие кристаллы, которые плавятся при 652° на воздухе (разлагаются выше 1085°) и частично растворяются в воде



При нагревании водород восстанавливает сульфат серебра:



Хлор взаимодействует с сильно нагретым Ag_2SO_4 по уравнению

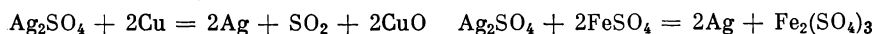


При растворении сульфата серебра в аммиаке получают комплексные аммины $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_3]\text{SO}_4$.

Известны сульфато- и дисульфатоаргентаты(I), содержащие анионы $[\text{AgSO}_4]^-$, $[\text{Ag}(\text{SO}_4)_2]^{3-}$.

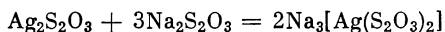
Из растворов, полученных взаимодействием Ag_2SO_4 с H_2SO_4 и содержащих немного воды, в зависимости от температуры выпадают желтые призмы $\alpha\text{-AgHSO}_4$, устойчивые ниже 66° , или желтые иглы $\beta\text{-AgHSO}_4$, устойчивые выше 66° . Помимо α - и $\beta\text{-AgHSO}_4$ известны и другие гидросульфаты серебра, например, $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$.

Сульфат серебра в серной кислоте может быть восстановлен до металлического серебра сульфатом железа(II), медью, цинком, железом и другими металлами.

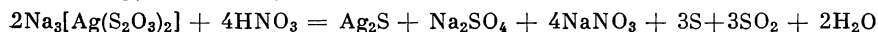
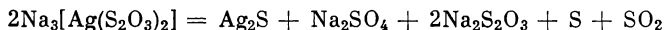


Тиосульфат серебра, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, получают обработкой раствора AgCH_3COO или AgF раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, взятым в количестве, меньшем стехиометрически необходимого.

Тиосульфат серебра представляет собой неустойчивый белый порошок, плохо растворимый в воде и растворимый в аммиаке и в растворах тиосульфатов щелочных металлов с образованием координационных соединений



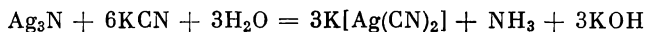
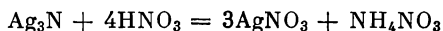
Соединение $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ образуется также при растворении AgCl в концентрированном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и разлагается при кипячении в разбавленных растворах, при подкислении или старении:



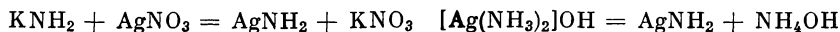
Кипячение водной суспензии $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ приводит к образованию Ag_2S и H_2SO_4 .

Нитрид серебра, Ag_3N , получают разложением аммиачных растворов фторидов серебра или электролизом нитрида аммония в жидком аммиаке, используя серебряные электроды.

Нитрид серебра представляет собой коричневые кубические кристаллы, он плохо растворим в воде, растворяется в аммиаке, разлагается со взрывом при нагревании, взаимодействует с HNO_3 и растворами цианидов щелочных металлов



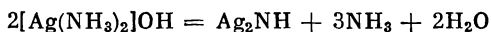
Амид серебра, AgNH_2 , образуется в результате действия KNH_2 на AgNO_3 (реакция идет в жидком аммиаке) или упаривания аммиачного раствора Ag_2O в присутствии конц. H_2SO_4 .



Амид серебра представляет собой неустойчивое белое вещество, чувствительное к действию света; он разлагается со взрывом при высушивании, растворяется в жидком аммиаке.

Имид серебра и калия, KAgNH , разлагается без взрыва при температуре выше 100° .

Из гидроокиси диаминсеребра(I) можно получить также взрывчатый *имид серебра*, Ag_2NH :



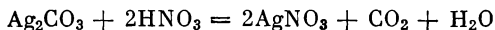
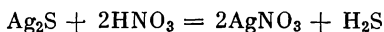
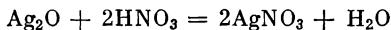
Нитрит серебра, AgNO_2 , получают обработкой AgNO_3 нитритом щелочного металла (взятого в количестве, меньшем стехиометрически необходимого) или обработкой Ag_2SO_4 нитритом бария.

Нитрит серебра представляет собой желтые игольчатые кристаллы с плотностью $4,493 \text{ г/см}^3$; он растворим в теплой (60°) воде, в аммиаке и растворах нитритов щелочных металлов.

При упаривании раствора нитрита серебра в аммиаке выпадают желтые кристаллы нитрита амминсеребра $[\text{AgNH}_3]\text{NO}_2$; последний имеет т. пл. 70° и растворим в воде. При добавлении эфира к водному раствору соединения $[\text{AgNH}_3]\text{NO}_2$ выпадают расплывающиеся на воздухе белые кристаллы $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_2$.

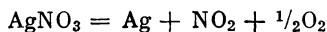
Нитриты щелочных металлов растворяют нитрит серебра с образованием ацидосоединений типа $\text{Me}^1[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$ (где $\text{Me}^1 = \text{Na}^+, \text{K}^+$). Нитрит серебра служит для получения алифатических нитропроизводных.

Нитрат серебра, AgNO_3 , осаждают путем концентрирования растворов металлического серебра, Ag_2S , Ag_2O или Ag_2CO_3 в HNO_3 .



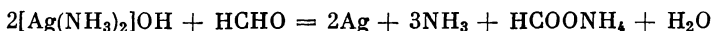
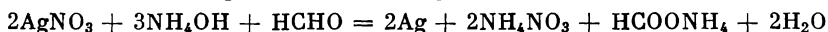
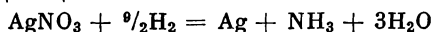
Упариванием нейтральных водных растворов нитрата серебра при температуре ниже 157° получают бесцветные орторомбические кристаллы AgNO_3 , а при температуре выше 157° — бесцветные ромбоэдрические кристаллы AgNO_3 .

Соединение AgNO_3 диамагнитно, обладает плотностью $4,352 \text{ г/см}^3$, плавится при $208,6^\circ$, растворяется в воде, метаноле, этаноле, ацетоне, пиридине, разлагается при нагревании примерно до 300° по уравнению



Нитрат серебра в водном растворе может быть восстановлен водородом (80°) или бором на холоду, а в аммиачном растворе — различными щелочными металлами, альдегидами, спиртами или

сахарами, обладающими восстановительными свойствами:



Реакция восстановления нитрата или гидроокиси диамина-серебра формальдегидом лежит в основе серебрения стекла при изготовлении зеркал.

Ртуть восстанавливает нитрат серебра с образованием кристаллических амальгам (дерево Дианы) состава Ag_3Hg_4 , Ag_3Hg_2 , Ag_3Hg . Свинец, цинк и другие металлы, более активные, чем серебро, вытесняют его из растворов солей. Фосфористый водород PH_3 восстанавливает соединение AgNO_3 до металлического серебра или фосфида серебра Ag_3P и фосфорноватистой кислоты $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_4$.

При нагревании фтора или хлора с AgNO_3 образуется AgF или AgCl .

Обработка водных растворов AgNO_3 растворами галогеноводородов (за исключением плавиковой кислоты) приводит к осаждению галогенидов AgCl , AgBr , AgI . Нитрат серебра взаимодействует также со многими аминами (с моно-, ди- и триэтилaminaми, этилендиамином, анилином, пиридином и др.).

Смесь AgNO_3 с серой при ударе взрывается, а смесь AgNO_3 с углем при растирании в ступке загорается без детонации. Азотнокислое серебро связывает аммиак, образуя белую соль $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_3$, которая разлагается при нагревании.

Нитрат серебра реагирует с нитратами щелочных или других металлов, образуя двойные соединения. Изучены системы с различными нитратами, например $\text{MeI}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{AgNO}_3$ (где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+); установлено существование соединений $2\text{MeI}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{AgNO}_3$ и $3\text{MeI}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{AgNO}_3$ (где $\text{MeI} = \text{Li}^+$, K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$, $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$).

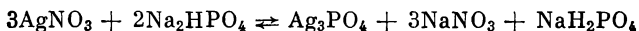
Нитрат серебра применяется для получения самых различных соединений серебра, в производстве зеркал, для получения светочувствительных эмульсий, красителей для хлопчатобумажных тканей, краски для волос; 0,95—1,05%-ные растворы нитрата серебра применяются в медицине, а также в качестве аналитического реактива и для электролитического осаждения серебра.

Карандаши твердого нитрата серебра (ляпис) состоят из 1 ч. AgNO_3 и 2 ч. KNO_3 и служат для прижигания.

Нитрат серебра применяется в качестве катализатора при получении перекиси водорода, восстановлении $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ солями хрома(III), марганца(II) или церия(III), в реакциях полимеризации.

Фосфид серебра, Ag_3P , серого цвета, может быть получен взаимодействием элементов при сильном нагревании или сплавлением металлического серебра с метафосфорной кислотой $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$ и углем.

Ортофосфат серебра, Ag_3PO_4 в виде желтого осадка образуется при обработке раствора AgNO_3 подкисленным раствором $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Ортофосфат серебра представляет собой желтые кубические кристаллы с плотностью $6,37 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 849° ; он чувствителен к свету, плохо растворим в воде и растворяется в аммиаке, минеральных кислотах.

Гидрофосфат серебра, Ag_2HPO_4 , выпадает в осадок при концентрировании растворов Ag_3PO_4 в H_3PO_4 , содержащей 50% P_4O_{10} . Желтые кристаллы Ag_2HPO_4 чувствительны к свету и превращаются в Ag_3PO_4 под действием воды:



Дигидрофосфат серебра, AgH_2PO_4 , выпадает при концентрировании растворов Ag_3PO_4 в 85%-ной H_3PO_4 или растворов Ag_2HPO_4 в 80%-ной H_3PO_4 .

Соединение AgH_2PO_4 представляет собой двупреломляющие бесцветные кристаллы, чувствительные к свету; под действием воды, спирта, эфира или при нагревании оно разлагается

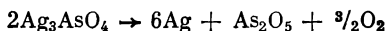


Метафосфаты серебра. Известны ди-, три-, тетра-, гекса- и декаметафосфаты серебра $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ag}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ag}_{10}\text{P}_{10}\text{O}_{30} \cdot \text{H}_2\text{O}$; все они твердые белые вещества.

Арсенид серебра, Ag_3As , черного цвета, образуется при действии мышьяковистого водорода AsH_3 на раствор AgNO_3 .

Ортоарсенат серебра, Ag_3AsO_4 , получают обработкой растворов AgNO_3 раствором H_3AsO_4 или $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Это фиолетово-красные кубические кристаллы с плотностью $6,65 \text{ г/см}^3$, они плохо растворимы в воде, растворяются в аммиаке, карбонате аммония, уксусной кислоте, при нагревании до 800° разлагаются по уравнению

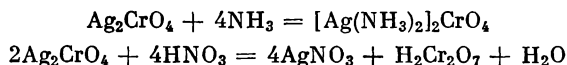


Антимонид серебра, Ag_3Sb , получают взаимодействием элементов при нагревании или пропусканием сурьмянистого водорода SbH_3 через концентрированный холодный раствор AgNO_3 .

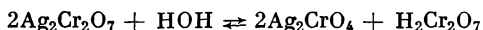
Антимонид серебра представляет собой белые орторомбические кристаллы, плохо растворимые в HCl и H_2SO_4 .

Хромат серебра, Ag_2CrO_4 , в виде коричнево-красного осадка образуется при обработке растворов солей серебра растворами хроматов щелочных металлов; он легко растворим в аммиаке

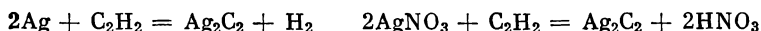
и минеральных кислотах.



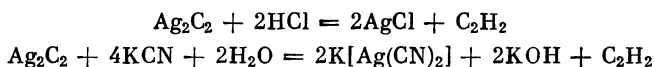
Бихромат серебра, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, в виде коричнево-красного осадка образуется при обработке растворов солей серебра растворами бихроматов щелочных металлов; при кипячении он превращается в хромат серебра:



Ацетиленид серебра, Ag_2C_2 , получают действием ацетилена на порошкообразное серебро или на аммиачный раствор нитрата серебра, обработкой ацетиленидом натрия или ртути теплым раствором нитрата серебра, взаимодействием карбида кальция с раствором нитрата серебра в метаноле:



Ацетиленид серебра образуется в виде коричневого аморфного порошка; он плохо растворим в воде, легко взрывается при ударе, под действием яркого света или при нагревании выше 140° , разлагается под действием HCl или KCN :



Карбонат серебра, Ag_2CO_3 , получают обработкой раствора AgNO_3 (взятого в избытке) раствором NaHCO_3 или $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат серебра представляет собой желтовато-белые ромбоэдрические кристаллы с плотностью $6,077 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде, растворяется в аммиаке или растворах цианидов и тиосульфитов щелочных металлов, разлагается при кипячении с большим количеством воды или нагревании на воздухе.



Упаривание (в темноте) раствора Ag_2CO_3 в NH_4OH приводит к осаждению бесцветных двулучепреломляющих орторомбических кристаллов $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{CO}_3$, которые растворимы в воде, но плохо растворяются в спирте.

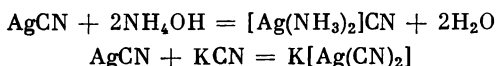


Карбонат серебра с карбонатами щелочных металлов образует двойные карбонаты, например $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{CO}_3$ — бесцветные кристаллы с плотностью $3,769 \text{ г/см}^3$.

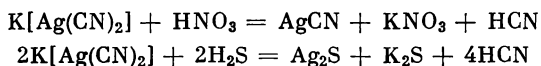
Цианид серебра, AgCN , получают обработкой растворов солей серебра цианидом щелочного металла, взятым в стехиометрически необходимом количестве:



Цианид серебра представляет собой бесцветные ромбоэдрические кристаллы с плотностью $3,95 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $320-350^\circ$; он плохо растворим в воде, растворяется в аммиаке или растворах солей аммония, цианидов и тиосульфатов щелочных металлов с образованием координационных соединений.



Уксусная кислота и сероводород взаимодействуют с дицианоаргентатами $\text{Me}^I[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ по уравнениям



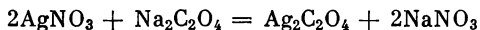
При обработке $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ нитратом серебра образуется дицианоаргентат серебра $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, представляющий собой димерную форму моноцианида серебра.

Известны цианоаргентаты типов $\text{Me}_2^I[\text{Ag}(\text{CN})_3]$ и $\text{Me}_3^I[\text{Ag}(\text{CN})_4]$. *Тиоцианат серебра*, AgSCN , получают обработкой раствора AgNO_3 раствором тиоцианата щелочного металла, взятым в стехиометрически необходимом количестве.

Тиоцианат серебра представляет собой белое твердое вещество, он плохо растворим в воде, растворяется в избытке тиоцианатов щелочных металлов с образованием тиоцианатоаргентатов $\text{Me}^I[\text{Ag}(\text{SCN})_2]$, $\text{Me}_2^I[\text{Ag}(\text{SCN})_3]$, $\text{Me}_3^I[\text{Ag}(\text{SCN})_4]$ и восстанавливается в аммиачных растворах металлами (Na, K, Ca) или гидроксил-амином.

Ацетат серебра, AgCH_3COO , осаждают путем концентрирования раствора Ag_2CO_3 в уксусной кислоте; это бесцветные кристаллы, растворимые в воде и спирте.

Оксалат серебра, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, получают обработкой раствора AgNO_3 раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или оксалатов щелочных металлов.



Оксалат серебра представляет собой белые моноклинные кристаллы с плотностью $5,029 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде, чувствителен к свету, разлагается при нагревании до 100° . При 140° $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ разлагается со взрывом.

Координационные соединения

Большинство простых соединений одновалентного серебра с неорганическими и органическими реагентами образуют координационные соединения. Благодаря образованию координационных соединений многие плохо растворимые в воде соединения

серебра превращаются в легко растворимые. Серебро может иметь координационные числа 2, 3, 4 и 6.

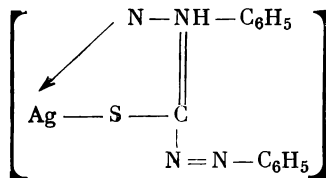
Известны многочисленные координационные соединения, у которых вокруг центрального иона серебра координированы нейтральные молекулы аммиака или аминов (моно- и диметиламин, моно- и диэтиламин, пиридин, этилендиамин, анилин, толуидин, тиомочевина и др.) и различные кислотные радикалы, например, Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.

При действии аммиака или различных органических аминов на окись, гидроокись, нитрат, сульфат, карбонат серебра образуются соединения с комплексным катионом, например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AgEn}]^+$, $[\text{AgEn}_2]^+$, $[\text{AgPy}]^+$, $[\text{AgPy}_2]^+$.

Устойчивость комплексных катионов серебра ниже устойчивости соответствующих катионов меди(II).

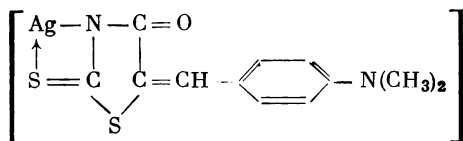
При растворении галогенидов серебра (AgCl , AgBr , AgI) в растворах галогенидов, псевдогалогенидов или тиосульфатов щелочных металлов образуются растворимые в воде координационные соединения, содержащие комплексные анионы, например, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{AgCl}_3]^{2-}$, $[\text{AgCl}_4]^{3-}$, $[\text{AgBr}_3]^{2-}$, $[\text{AgI}_2]^-$, $[\text{AgI}_3]^{2-}$, $[\text{AgI}_4]^{3-}$, $[\text{Ag}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}_2\text{I}_5]^{3-}$, $[\text{Ag}_2\text{I}_6]^{4-}$, $[\text{Ag}_2\text{I}_7]^{5-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_3]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{SCH})_4]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_6]^{10-}$, $[\text{Ag}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_4]^{5-}$, $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{4-}$.

Дитизон образует с солями серебра в кислой среде желтый дитизонат, растворимый в CCl_4 :



В щелочной среде образуется фиолетовый дитизонат, плохо растворимый в CCl_4 .

n-Диметиламинобензилиденродамин образует с концентрированными растворами солей серебра фиолетовый осадок:



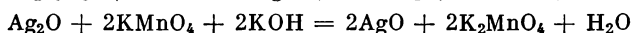
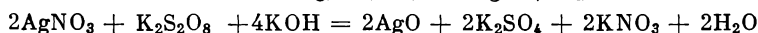
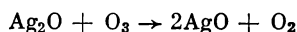
С разбавленными растворами солей серебра *n*-диметиламинобензилиденродамин не образует осадка, а только окрашивает раствор в интенсивно фиолетовый цвет.

Соединения двухвалентного серебра

Известно немного соединений двухвалентного серебра. Для них характерна низкая устойчивость и способность разлагаться водой с выделением кислорода.

Неорганические соединения

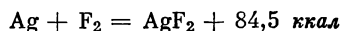
Оксид серебра, Ag_2O , получают действием озона на металлическое серебро или на Ag_2O , AgNO_3 или Ag_2SO_4 , обработкой раствора AgNO_3 раствором $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, обработкой щелочной суспензии Ag_2O перманганатом калия, анодным окислением металлического серебра с использованием в качестве электролита разбавленного раствора H_2SO_4 или NaOH .



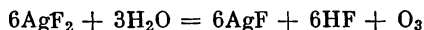
Обработка $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ соединений серебра в слабо кислой среде и в присутствии пиридина приводит к образованию оранжевого кристаллического осадка $[\text{AgPy}_4]\text{S}_2\text{O}_8$.

Оксид серебра представляет собой диамагнитный серовато-черный кристаллический порошок с плотностью $7,48 \text{ г/см}^3$; она растворима в H_2SO_4 , HClO_4 и конц. HNO_3 , устойчива при обычной температуре, разлагается на элементы при нагревании до 100° , является энергичным окислителем по отношению к SO_2 , NH_3 , Me^+NO_2 , обладает свойствами полупроводника.

Фторид серебра, AgF_2 , получают действием газообразного фтора на металлическое серебро при $250\text{—}300^\circ$ или на галогениды серебра(I) при $200\text{—}300^\circ$.

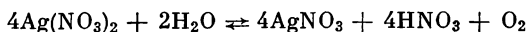


Фторид серебра представляет собой парамагнитный коричнево-черный порошок с т. пл. 690° ; он разлагается под действием воды или влажного воздуха и обладает окислительным действием по отношению к иодидам, спирту, солям хрома(III) и марганца(II).



Сульфид серебра, Ag_2S , образуется в виде коричневого осадка при обработке раствора AgNO_3 в бензонитриле раствором серы в сероуглероде.

Нитрат серебра, $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$, получают окислением AgNO_3 озон. Это бесцветные кристаллы, разлагающиеся водой:



При анодном окислении раствора AgNO_3 в пиридине можно получить оранжево-красные призматические кристаллы $[\text{AgPy}_4](\text{NO}_3)_2$, которые разлагаются под действием воды или аммиака.

Координационные соединения

Известен ряд координационных соединений двухвалентного серебра типов $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]\text{X}_2$ и $[\text{AgAm}_2]\text{X}_2$ (где Am = фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, дипиридил $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ и $\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_3^- , ClO_4^- , HSO_4^- , $1/2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).

Соединения трехвалентного серебра

Известно небольшое число соединений трехвалентного серебра, например Ag_2O_3 , $\text{K}_6\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_7[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]$, $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ и др.

Оксид серебра, Ag_2O_3 , образуется в смеси с окисью серебра(II) при анодном окислении серебра или при действии фтора (или пероксосульфата) на соль серебра(I).

Черная кристаллическая смесь $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{AgO}$ неустойчива, обладает окислительными свойствами и при легком нагревании превращается в AgO .

Диперпериодат аргентаты(III), $\text{Me}_6^+\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, являются диамагнитными солями оранжевого цвета с кристаллами красивой формы; их рассматривают как производные гипотетической кислоты $\text{H}_7[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]$.

При окислении смеси водных растворов AgNO_3 , K_5IO_6 и KOH надсернокислым калием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ образуется коричневый раствор, из которого при концентрировании путем медленного испарения выпадают оранжевые кристаллы $\text{K}_6\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а при быстром упаривании — $\text{K}_7[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2] \cdot \text{KOH} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Обработка соединения $\text{K}_6\text{H}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_2]$ карбонатом натрия приводит к осаждению оранжево-желтых кристаллов $\text{Na}_5\text{KH}[\text{Ag}(\text{IO}_6)_7] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.

Диперпериодат аргентаты, $\text{Me}_6^+\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_7^+\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляют собой красиво кристаллизующиеся желтые диамагнитные соли — производные гипотетической кислоты $\text{H}_9[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2]$.

Окисление водного раствора смеси Ag_2SO_4 , Na_2CO_3 и TeO_2 пероксосульфатом калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ приводит к образованию коричневого раствора, из которого при концентрировании путем изотермического испарения осаждаются желтые кристаллы $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. При использовании больших количеств карбоната натрия выпадают кристаллы $\text{Na}_7\text{H}_2[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Нитрат диэтиленгуанидинсеребра, $[\text{Ag}(\text{elig})_2](\text{NO}_3)_3$, представ-

ляет собой диамагнитные красные призматические кристаллы, устойчивые при обычной температуре. Известны соли, в которых кислотный радикал NO_3^- заменен радикалом ClO_4^- , OH^- или $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$.

Металлоорганические соединения

Известно ограниченное число металлоорганических производных серебра. В качестве примеров упоминаются AgC_2H_5 , AgC_6H_5 , устойчивость которых ниже, чем у соответствующих соединений меди.

Фенилсеребро, AgC_6H_5 , получают действием фенилмагнийиодида на суспензию AgCl в эфире. Оно мало устойчиво и быстро разлагается.

ЗОЛОТО Au

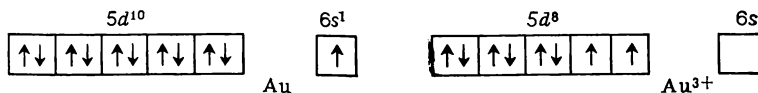
$Z = 79$; ат. вес = 196,967

Валентность I, (II), (III); заряд $1+$, $2+$, $3+$

Массовое число основного природного изотопа 197

Электронная структура атома золота: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot O \cdot 6s^1$.

Структура атома золота и катиона Au^{3+} для $5d$ - и $6s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Золото — один из самых древних металлов, известных человеку.

Древние греческие легенды и египетские папирусы повествуют о войне за золото в Средиземном море. В произведениях Геродота, Страбона, Плиния приводятся легенды о золоте. Золото считалось символом богатства и долгой счастливой жизни. Алхимики обозначили золото знаком Солнца.

Название «золото» имеет индоиранское происхождение.

В Египте иероглиф, означающий золото, имел изображение платка, мешка или лотка (что отображало способ извлечения золота из наносных залежей).

В старых руководствах встречаются описания золотых копей и примитивные методы добычи золота.

После открытия Америки в XV в. испанские завоеватели привезли в Европу в качестве трофеев огромные количества золота.

Богатые золотые залежи были найдены в Бразилии (1719 г.), на Урале (1745 г.), в Калифорнии (1848 г.), в Южной Африке и в Трансваале (1886 г.) и на Аляске (1900 г.).

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе золото встречается большей частью в самородном состоянии и в виде теллуридов золота или двойных теллуридов золота и серебра.

Содержание золота в земной коре равно $5 \cdot 10^{-7}$ вес. %. В природе золоту часто сопутствуют кварц SiO_2 (иногда дацит, родохрозит MnCO_3 , гематит Fe_2O_3), а также сульфиды и арсениды (пирит, халькопирит, галенит, обманка, стибнит, миспикель и др.). Руды многих цветных металлов (меди, олова, никеля, цинка, свинца, серебра, кобальта, хрома, ртути, платины и палладия) содержат золото в качестве примесей. Самородное золото встречается в двух формах — ископаемое золото в золотоносных жилах, и намывное золото в наносных скоплениях золотоносного песка.

Обычно самородное золото содержит 5—15% серебра, меди и реже железа, ртути, платиновых металлов, висмута и др. Среди разновидностей самородного золота встречаются купроаурид содержит до 20 вес. % меди), порпекит (содержит 5—11% палладия и 4% серебра), бисмутаурид (содержит до 14% висмута).

Ископаемое золото образует кубические гранецентрированные кристаллы (вкрапление в кварц или руду) золотисто-желтого цвета с плотностью $15,6—18,3 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2,5—3 по шкале Мооса. Золото обладает высокой электро- и теплопроводностью.

Сплавы золото — серебро, которые содержат 15—30% серебра и небольшие количества меди, называют электрум; они встречаются в природе в виде светло-желтых кубических кристаллов с плотностью $12—15 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—3 по шкале Мооса.

К наиболее важным минералам золота относятся следующие.

Калаверит, AuTe_2 , содержит 39,2—42,8% золота, встречается в виде серебристо-белых (со светло-желтым оттенком) моноклинных кристаллов, которые часто сопровождают самородное золото в кварцевых жилах пирита.

Креннерит, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, содержит 30,7—43,9% золота и представляет собой непрозрачные серебристо-белые (иногда желтые, как латунь) ромбические кристаллы с металлическим блеском.

Сильванит, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_4$, является двойным теллуридом золота и серебра, содержащим 25,4—29,9% золота; встречается в виде непрозрачных серебристо-серых (иногда желтоватых) моноклинных кристаллов с интенсивным металлическим блеском.

Петцит, $(\text{Au}, \text{Ag})_2\text{Te}$, содержит 19—25,2% золота, 50% серебра; встречается в виде серых кубических кристаллов с красноватым оттенком.

Нагиагит, $\text{Au}_2\text{Pb}_{10}\text{Te}_6\text{Sb}_2\text{S}_{15}$, содержит 5,8—12,8% золота; встречается в виде серых ромбических кристаллов.

Гессит, Ag_2Te , — теллурид серебра, но часто содержит значительные количества золота.

Золотоносные залежи находятся в Южно-Африканской Республике, Конго, Южной Родезии, Гане, Канаде, СССР, США, Австралии, Румынии, Франции.

Золото было обнаружено в спектре Солнца; оно найдено также во многих метеоритах, в каменных углях, морской воде. В морской воде золото встречается либо в виде очень мелких вкраплений на органических или минеральных частицах, либо в виде ионов $[\text{AuCl}_4]^-$.

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛОТОНОСНЫХ РУД

Процесс переработки золотоносных руд включает измельчение, обогащение и извлечение золота из руд и концентратов. Золотоносные руды измельчают в щековых дробилках, молотковых и шаровых мельницах, а также с помощью пневматических молотов.

Поскольку золотоносные руды содержат обычно 3—15 г золота на тонну, их перерабатывают только после обогащения гравитационными или флотационными методами.

Обогащать выгодно только руды, содержащие не менее 3,63 г золота на тонну. Измельченную руду сначала классифицируют по размерам гранул и затем промывают водой.

Процессы гравитационного обогащения золотоносных руд основываются на разности плотностей самородного золота ($19,3 \text{ г/см}^3$) и пустой породы ($2,6\text{--}6 \text{ г/см}^3$). Когда измельченные руды, содержащие золото, промывают водой, порода почти полностью вымывается. Обогащение золотоносных руд проводят в деревянном желобе, выложенном камнем (который местами прерывается горизонтальными бассейнами для сбора золотого песка), а также на транспортерных лентах или на столах (длиной 1,5—6 м, шириной 1—2 м), наклоненных под углом 50° и покрытых мягким сукном (это может быть также рубчатый бархат, палаточная ткань, мешковина, пористая жатая хлопчатобумажная ткань, рубчатый пористый каучук и др.). Для обогащения золотоносных руд (оловянных, вольфрамовых, железных) существует метод сортировки. Этот метод заключается в разделении руд на минеральные составляющие по разности их удельных весов. Разделение осуществляют с помощью струи воды переменного напора (в восходящем и нисходящем направлениях). В сортировочной машине минеральные частицы то взмучиваются водой, то оседают на сите, расслаиваясь в соответствии с их плотностями (самые плотные образуют нижние слои).

При этом методе необходимо предварительное разделение, тем более тщательное, чем ближе значения удельных весов минералов, подвергающихся разделению.

Метод флотации применяют в промышленном масштабе для извлечения сильно рассеянного ископаемого золота из сульфид-

ных руд (таких, как сульфиды меди и свинца) или для удаления минералов (таких, как сульфиды мышьяка, сурьмы, минерала серебра, меди и др.), которые увеличивают расход цианида и затрудняют процесс извлечения золота цианидным выщелачиванием.

В качестве пенообразователей при флотации используют сосновую смолку или крезолы, а коллекторами служат ксантогенаты.

Присутствие серебра и меди в золотоносных минералах снижает эффективность флотации. Концентраты, полученные методом флотации, всегда содержат серебро и медь.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТОНОСНЫХ РУД

Из концентратов золотоносных руд золото извлекают амальгамированием, цианированием, а также с помощью хлорной воды, царской водки или тиомочевины. Существует и пирометаллургический способ.

Извлечение золота амальгамированием

С помощью ртути ископаемое золото и серебро извлекают в виде амальгам из золотоносных руд или золотосодержащих остатков, которые находятся в водной суспензии. Амальгамирование золота осуществляют смешиванием концентратов руд или золотосодержащих остатков в водной суспензии со ртутью на слегка наклоненных амальгамированных медных листах. При амальгамировании извлекают только крупные ($>0,3$ мм) частицы с чистой поверхностью, поскольку только в этом случае ртуть амальгамирует золото или серебро. Очень мелкие частицы золота или частицы, покрытые инертным слоем (силикатами или сульфидами), не амальгамируются. При амальгамировании золото не извлекается полностью, а теллуриды золота не амальгамируются совсем.

Амальгама золота представляет собой вязкую пасту, содержащую 20—50% золота. Ртуть с золотом может образовать интерметаллические соединения AuHg_2 , Au_2Hg , Au_3Hg и твердый раствор, содержащий 16,7% ртути.

При нагревании амальгамы золота и серебра выше 357° (точка кипения ртути) ртуть отгоняется и накапливается в конденсаторах, а золото и серебро полностью остаются в дистилляционном аппарате. Сырое золото, полученное после отгонки ртути, плавится с флюсами (Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и KNO_3) в графитовых тиглях и отливается в виде слитков весом 6—8 кг.

Металлы, более активные, чем золото, которые остаются после отгонки ртути, окисляются при окислительно-щелочном сплавлении и превращаются в шлак.

До 1936 г. этот процесс был широко распространен. В настоящее время его применение очень редко.

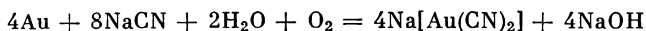
Извлечение золота цианированием

Важнейшим в настоящее время способом извлечения золота является цианидное выщелачивание, которое применяется как при переработке очень бедных руд, так и при переработке концентратов золотоносных руд, полученных промыванием или флотацией.

Бедные руды, концентраты золотоносных руд или остатки от амальгамирования растворяют в воде, содержащей 0,03—0,25% цианидов щелочных (или щелочноземельных) металлов при 80° и перемешивают, пропуская через раствор кислород (или воздух) под давлением. При этом образуются комплексные цианиды золота(I).

Обычно для экстракции применяют растворы цианидов натрия NaCN, калия KCN или кальция Ca(CN)₂.

При использовании цианида натрия процесс растворения золота описывается следующим уравнением:



Водные растворы цианидов помимо золота растворяют и другие металлы, такие, как серебро, медь, никель, кобальт, цинк, алюминий и железо.

Обычно работают с 0,25%-ными водными растворами цианида, которые подщелачивают известью, поскольку в таких растворах золото обладает максимальной растворимостью, а растворимость сопутствующих металлов мала. Нейтральные или кислые растворы цианидов не применяют. В отличие от самородного золота теллуриды золота не растворяются в растворах цианидов.

Цианирование проводят в чанах и растворы комплексных цианидов золота(I) отделяются от плохо растворимых веществ декантацией и фильтрованием.

Для извлечения золота из растворов комплексных цианидов можно применять металлический цинк, амальгаму цинка, металлический алюминий, элементарный кремний, некоторые силициды, хлорид меди(I), активированный уголь и ионообменные смолы.

В случае использования металлического цинка (в виде порошка или мелких стружек) золото извлекают из раствора комплексных цианидов при температуре 40° и перемешивании.



Для извлечения часто применяют цинковые стружки, покрытые свинцом [для чего металлический цинк в виде стружки предварительно помещают в раствор Pb(NO₃)₂ или Pb(CH₃COO)₂].

Золото, осажденное цинковой стружкой, отделяют промыванием водой, а затем очищенная цинковая стружка вновь вводится в реакцию.

Металлическое золото, выделенное с помощью цинка из водных растворов комплексных цианидов золота, очищают обработкой

кислотами (HCl или H₂SO₄) для удаления цинка, а затем сплавляют с бурой или содой и отливают в слитки.

Технологический процесс извлечения золота из золотосодержащих руд в виде комплексного цианида натрия Na[Au(CN)₂] связан с определенными трудностями. Эффективность этого процесса зависит от ряда факторов, таких, как концентрация, температура, основность раствора цианида, степень измельчения руды и т. д. В случае тонкого измельчения образуется большое количество шлама, который трудно фильтруется.

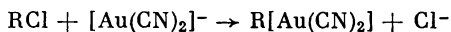
Металлы, образующие растворимые комплексы с цианидами щелочных металлов, затрудняют процесс осаждения золота.

Из суспензии золотосодержащей руды в воде золото можно удерживать на активированном угле, а затем извлечь горячим раствором NaCN. Промытый и высушенный активированный уголь может быть использован заново. Более выгодно, однако, применять ионообменные смолы.

Из растворов комплексного цианида Na[Au(CN)₂] золото можно извлечь с помощью сильно основных анионообменных смол с большой обменной емкостью.

Анионообменная смола амберлит IRA — 400 удерживает комплексные цианиды всех тяжелых металлов, включая золото, медь, серебро, железо, кобальт, никель и цинк. Для селективного извлечения применяют смесь органических растворителей с минеральными кислотами (например, ацетон и азотная кислота).

При использовании анионообменной смолы в хлоридной форме скорость извлечения комплексного аниона золота [Au(CN)₂]⁻ максимальна при pH = 3,5.



Для качественного определения золота в элюенте последний обрабатывают 10%-ным раствором бензидина в уксусной кислоте.

Почти селективное извлечение золота из сильно основной ионообменной смолы осуществляется смесью ацетона с 5% HNO₃ и 5% воды, поскольку в этом случае медь и железо экстрагируются плохо.

Для элюирования следов золота применяют смесь равных объемов 4 н. HCl и 4 н. HNO₃.

Цианид меди(I), цианиды железа(II) и (III) могут быть извлечены раствором NaCN. Цианиды серебра и кобальта элюируют 2 н. раствором KSCN, а цианид цинка — 0,1 н. HCl.

Для извлечения золота из морской воды используют сульфированную полистирольную смолу, которая обладает большим сродством к тяжелым металлам и малым сродством к щелочным и щелочноземельным металлам.

Извлечение золота хлорированием

Длительное время золото извлекалось из бедных золотосодержащих руд и остатков от амальгамирования хлорной водой. В настоящее время этот процесс почти не применяется, за исключением тех случаев, когда золото сильно рассеяно в каменистых породах.

Хлорирование золотосодержащих руд осуществляется в цилиндрах с внутренней свинцовой обкладкой. При хлорировании водной суспензии золотосодержащих руд золото превращается в растворимый Au_2Cl_6 . При этом не применяют соляную кислоту, чтобы исключить возможность образования сероводорода, который осаждает золото в виде сульфида. В этом случае золото не извлекается из раствора.

Когда золотосодержащие руды содержат сульфиды, теллуриды, арсениды и антимониды, их предварительно прокаливают, чтобы избежать избыточного расхода хлора. В присутствии хлорида натрия прокаливание осуществляется при температуре не выше 300° , чтобы исключить улетучивание хлорида золота(III).

Технологические схемы промышленной переработки золотосодержащих руд довольно сложны и разнообразны, поскольку в пределах каждой схемы комбинируется несколько процессов концентрирования и извлечения золота в зависимости от химического и минералогического состава руды.

В большинстве случаев комбинируют гравитационные и флотационные методы обогащения с методами экстракции золота амальгамированием и цианированием. При правильном выборе процесса переработки золотосодержащих руд можно достигнуть количественного извлечения золота.

При гравитационном обогащении последовательно применяют сортировочную машину и сортировочные столы (наклонные поверхности, покрытые мягким сукном).

Флотация используется при обогащении золотосодержащих руд, остатков от амальгамирования или цианирования руд либо золотосодержащих концентратов. При флотации осадков от амальгамирования отделяются золото и сульфиды металлов неиспользуемых отходов или минералы, затрудняющие цианирование. При флотации остатков от цианирования в пену переходит золото, которое трудно цианируется. Затем пена перерабатывается пирометаллургическим способом.

Комплексные концентраты металлов $Au - Cu$, $Au - Ag$, $Au - Pb$, полученные при флотации, перерабатывают пирометаллургическими способами.

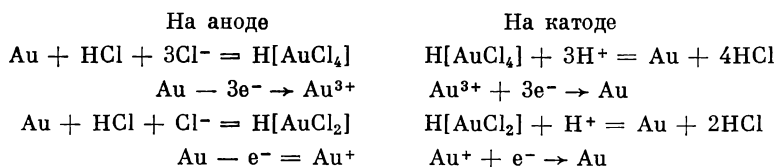
В зависимости от элементов, сопутствующих самородному золоту, можно легко выбрать технологическую схему переработки, обеспечивающую наиболее полное извлечение золота.

ОЧИСТКА

Среди примесей самородного золота есть благородные (серебро, платина, платиновые металлы) и неблагородные (медь, никель и др.) металлы. Очень важно не только извлечь из самородного золота чистое золото, но и выделить сопутствующие ему благородные металлы. Золото отделяют от серебра на основе их различной растворимости в азотной кислоте (в которой серебро растворимо, а золото почти не растворяется). В Древнем Египте был известен способ выделения золота из сплава золото — серебро (3 вес. ч. Ag на 1 вес. ч. Au) методом квартации. При обработке этого сплава азотной кислотой (плотность 1,2) серебро и неблагородные металлы превращаются в нитраты, а золото (с платиновыми металлами) остается в виде трудно растворимого черно-коричневого порошка. Из раствора нитратов серебро выделяют обработкой медным порошком. По этому процессу золото отделяется (хотя и не полностью) от основной массы примесей. При обработке самородного золота конц. H_2SO_4 при нагревании золото и платиновые металлы остаются в виде губчатой массы, а серебро и обычные металлы превращаются в сульфаты, которые растворяются при последовательной обработке разб. H_2SO_4 и теплой водой.

При обработке ископаемого золота царской водкой в раствор переходят золото, медь, платина и платиновые металлы, а серебро отделяется в виде осадка AgCl . Из фильтрата металлическое золото осаждают восстановителем [хлоридом или сульфатом железа(II), щавелевой кислотой, муравьиной кислотой, двуокисью серы]. Этот процесс, заключающийся в растворении сырого золота в царской водке и в отделении элементарного золота с помощью восстановителей, применяют для переработки сплавов золота с содержанием серебра менее 5%.

Электролитическим способом (рафинированием) можно получить золото 99,99%-ной чистоты. При этом применяют анод из неочищенного золота, катод из чистого золота (в виде тонкой пластинки), а в качестве электролита — раствор хлорида золота(III) Au_2Cl_6 в разб. HCl (с содержанием золота 7—9%). При электролизе происходят следующие процессы.



Большинство металлов (медь, никель, платина, палладий), содержащихся в сыром золоте, растворяются на аноде и лишь немногие металлы (осмий, иридий и родий) остаются в виде анодного шлама.

Электролиз проводят при температуре 70° , анодной плотности тока $1500\text{--}2000\text{ а/м}^2$ и напряжении $1,2\text{ в}$.

В процессе электролиза на дно электролизера (которое выложено фарфором или термостойким стеклом) оседает наибольшее количество элементарного золота, поскольку на аноде одновременно образуются ионы золота(I) и золота(III):



Если сырое золото содержит больше 5% серебра (или содержит свинец, селен и теллур), то в качестве электролита применяют раствор нитрата серебра AgNO_3 . В этом случае серебро электролитически осаждается на катоде, а золото переходит в анодный шлам. Для рекуперации золота анодные шламы обрабатывают серной кислотой, плавят и отливают в виде слитков, последние подвергают электролитическому рафинированию.

Для получения спектрально чистого золота рафинированное золото обрабатывают царской водкой. Из раствора отделяют платину (действием хлорида натрия и спирта), а затем выделяют (с помощью таких восстановителей, как газообразная SO_2 , щавелевая кислота и др.) металлическое золото в виде порошка, который плавят и отливают в формы в атмосфере чистого водорода.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Золото — металл золотисто-желтого (иногда коричневого) цвета. Его цвет зависит от толщины слоя и степени измельчения. Золото имеет кубическую гранецентрированную структуру кристаллической решетки. Окраска коллоидных растворов золота зависит от размера частиц и может быть пурпурно-красной, фиолетово-синей или коричнево-черной.

В компактном состоянии золото блестит (вследствие большой отражательной способности), имеет плотность $19,3\text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), твердость 2,5 по шкале Мооса (мягкий металл), т. пл. $1063,4^{\circ}$, т. кип. 2707° . Оно диамагнитно и очень пластично.

Золото хорошо куется (из него можно получить листочки толщиной $1/12500\text{ мм}$) и способно вытягиваться в очень тонкие нити: из 1 г золота можно получить нить длиной 2 км . Такие примеси, как медь, свинец, мышьяк, очень сильно ухудшают ковкость золота.

При температуре жидкого воздуха (-186°) золото становится хрупким.

Теплопроводность золота в 2 раза меньше, чем серебра, а электропроводность — в 38,5 больше, чем ртути.

Эмиссионный спектр золота очень широк, он имеет линии в областях от ультрафиолетовой до инфракрасной.

Известны сплавы золота с Ag, Cu, Sn, Hg, Pb, Zn и другими металлами.

При 450° 1 объем золота поглощает до 40 объемов кислорода. При охлаждении кислород выделяется со взрывом.

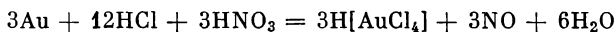
С химической точки зрения золото мало активно, потенциал системы Au/Au⁺ равен 1,7 в, системы Au/Au³⁺ — +1,50 в и системы Au⁺/Au³⁺ — +1,29 в.

В химических реакциях золото образует одно- и трехвалентные соединения. Золото — типичнейший благородный металл. Оно не растворяется в обычных реактивах.

На воздухе, в воде, галогеноводородах, азотной и серной кислотах при низкой или комнатной температуре золото устойчиво.

Металлическое золото взаимодействует с фтором, хлором (газообразным или хлорной водой) и иодом при нагревании, образуя соответствующие галогениды. На холоду хлор взаимодействует с золотом только в присутствии влаги. Металлическое золото при обычной температуре легко растворяется в жидком бrome, в бромной воде или в эфирных растворах брома с образованием трибромида золота.

При концентрировании раствора золота в царской водке при избытке HCl выпадает золотохлористоводородная кислота:



Галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI) взаимодействуют с золотом в присутствии окислителей, таких, как нитраты, гипохлориты, хлораты, перманганаты, перекиси.

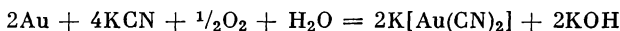
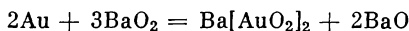
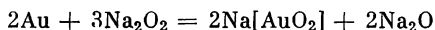
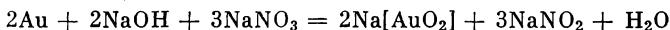
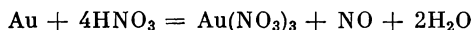
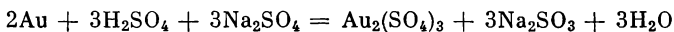
Кислород, сера, азот и бор непосредственно не взаимодействуют с золотом. При действии смеси кислорода и озона на металлическое золото образуется окись золота(III) Au₂O₃.

При нагревании золото вступает в реакцию с теллуридом, фосфором, мышьяком и сурьмой, образуя теллурид AuTe₂, фосфиды Au₃P₄ и Au₄P₆, арсениды и антимониды.

В присутствии окислителей (нитратов, перманганатов, хромовой кислоты, иодатов, периодатов, двуокиси марганца, двуокиси свинца) золото подвергается действию концентрированной серной кислоты при температуре выше 300° или ортофосфорной кислоты при температуре выше 250°.

Золото растворяется в смеси конц. H₂SO₄ с гидросульфатами или сульфатами щелочных металлов, в 98%-ном растворе H₂SeO₄ при температуре выше 130°, в очень чистой кипящей конц. HNO₃, в расплавах, состоящих из оснований и нитратов щелочных металлов, в перекиси натрия Na₂O₂ (или бария BaO₂) при нагревании, в растворах цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода

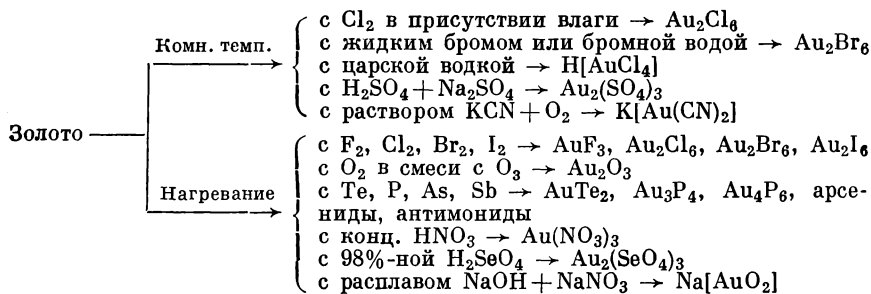
(или других окислителей).



При анодном растворении золота в растворе КОН образуется аурат калия $\text{K}[\text{AuO}_2]$ и анодный осадок Au_2O_3 .

Золото не взаимодействует с кислотами HClO , HIO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HN_3 , CH_3COOH и др.

Реакционная способность золота иллюстрируется следующей схемой:



Металлическое золото, его сплавы и соединения не токсичны. Некоторые соединения золота используются в качестве медикаментов.

ПРИМЕНЕНИЕ

Золото является главным валютным металлом большинства стран.

Металлическое золото и его сплавы применяют для изготовления лабораторных приборов, деталей аппаратов, используемых в физико-химических исследованиях, а также для покрытия различных предметов, изготовленных из стекла, фарфора или металлов. В ювелирной промышленности применяют сплавы золота, содержащие 37,5; 58,3; 75,0; 91,6% золота (содержание меди и серебра колеблется в пределах 0—62,5; 0—41,7; 0—25; 0—8,4%), а также интерметаллические соединения AuAl_2 пурпурно-фиолетового цвета, AuZn_2 синего, Au_2Na желтого, Au_4K оливково-зеленого, Au_2K фиолетового цвета. Ювелирные изделия из чистого золота не делают, поскольку металл очень мягок и слишком дорог.

Золото благодаря его химической инертности находит применение в микроэлектронике. Сплав золота с 6% платины и 24% серебра служит для изготовления электрических контактов в телефонной аппаратуре. Электрические контакты изготавливают также из сплава золота с 20% серебра, 5% никеля и 3% циркония.

Сплавами золото — серебро — медь, золото — медь — кадмий — цинк или золото — серебро — медь — платина пользуются в стоматологии. В прошлом из сплавов золота делали монеты.

Коллоидное золото применяется в медицине как антисептик.

Золото играет роль катализатора в следующих процессах: синтез воды из элементов, окисление окиси углерода кислородом, разложение перекиси водорода и закиси азота, термическое разложение металлоорганических соединений, восстановление двуокиси хлора ClO_2 аммиаком в щелочных растворах, фторирование углеводородов, гидрирование ацетилена и нитробензола и др.

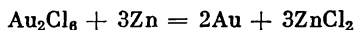
СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные соединения золота(I) и (III) и небольшое число соединений золота(II). Последние обладают малой устойчивостью. Одно- и трехвалентное золото склонно к образованию устойчивых координационных соединений.

Растворы солей золота устойчивы только в отсутствие восстановителей, поскольку в их присутствии легко выделяется металлическое золото или образуются различно окрашенные коллоидные растворы золота.

Многие соединения золота мало устойчивы и разлагаются при низких температурах.

Золото легко вытесняется из растворов его солей более активными металлами, такими, как цинк, магний, алюминий, никель, например:



В табл. 72 приведены формулы и указан цвет ряда соединений золота разных степеней окисления.

Соединения одновалентного золота

Известно небольшое число простых соединений одновалентного золота, которые, как правило, трудно получить в чистом состоянии, поскольку они образуются в смеси с соединениями золота(III) или с металлическим золотом. Они мало устойчивы и быстро разлагаются водой:

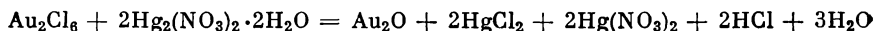
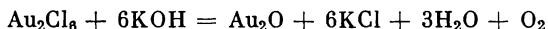
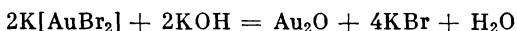


Координационные соединения золота(I), например $\text{Me}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, устойчивы в водных растворах.

Гидрид золота, AuH , образуется в небольшом количестве при нагревании металлического золота (1400°) в атмосфере водорода или при действии атомарного водорода на золотую фольгу.

Гидрид золота представляет собой белый порошок; AuH превращается в AuOH под действием NaOH и в Au_2S под действием H_2S .

Окись золота, Au_2O , получают кипячением AuCl , Au_2Cl_6 или $\text{K}[\text{AuBr}_2]$ с KOH или к карбонатом щелочного металла, а также восстановлением Au_2Cl_6 с $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в разбавленных растворах:



Окись золота представляет собой синий гидрозоль или неустойчивый фиолетовый порошок. Она легко диспропорционирует при 225° по уравнению

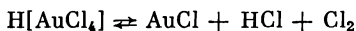


Поэтому окись золота Au_2O можно рассматривать как смесь, состоящую из золота и Au_2O_3 .

При действии концентрированного раствора NH_4OH на Au_2O образуется черный осадок $\text{Au}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3$, который мало устойчив в горячей воде и разлагается со взрывом при нагревании.

Известно также соединение $3\text{Au}_2\text{O} \cdot 4\text{NH}_3$ черного цвета, неустойчивое в горячей воде и взрывающееся при ударе.

Хлорид золота, AuCl , получают действием газообразного хлора на нагретое до $254\text{--}282^\circ$ металлическое золото термическим разложением Au_2Cl_6 (175°) или нагреванием $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ до $160\text{--}200^\circ$ в вакууме.

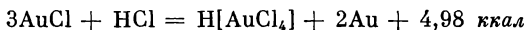


Соединение AuCl представляет собой желтый аморфный порошок с плотностью $7,4 \text{ г/см}^3$. Он плохо растворим в воде, диспропорционирует на Au_2Cl_6 и металлическое золото под действием теплой воды, спирта, эфира, ацетона или света, разлагается на элементы при нагревании до 287° .



В порошкообразном состоянии хлорид золота представляет собой димер Au_2Cl_2 .

Хлорид золота взаимодействует с разб. HCl и KBr по уравнениям



Дихлороаураты(I), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuCl}_2]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), образуются при действии хлоридов щелочных металлов на хлорид золота(I), путем восстановления хлорида золота(III) в присутствии хлоридов щелочных металлов и нагреванием $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuCl}_4]$ до плавления. Дихлороаураты — соединения желтого цвета, они мало устойчивы и легко разлагаются водой:



Известны аммиакаты $\text{AuCl} \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 12, 6, 4, 2, 1$).

При действии жидкого аммиака на AuCl образуется белый порошок $\text{AuCl} \cdot 12\text{NH}_3$, который при 20° превращается в $\text{AuCl} \cdot 3\text{NH}_3$.

При пропускании окиси углерода через суспензию Au_2Cl_6 в тетрахлорэтилене при 120° либо AuCl в CCl_4 (иногда в C_6H_6) или над нагретым до 90° AuCl образуется аддукт $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$.

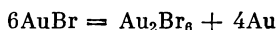
Соединение $\text{AuCl} \cdot \text{CO}$ представляет собой бесцветные кристаллы, которые растворимы в бензоле или эфире и самопроизвольно разлагаются в присутствии воды, воздуха, хлора, окиси углерода и улетучиваются при температуре выше 75° с частичным разложением на золото, хлор и фосген.

Известно соединение $[\text{AuS} = \text{C}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$, которое образуется из окиси золота(I) и тиомочевины.

Бромид золота, AuBr , получают нагреванием Au_2Br_6 при 115° или разложением $\text{H}[\text{AuBr}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в вакууме при 10° .



Бромид золота часто содержит примесь металлического золота и Au_2Br_6 , поскольку он легко диспропорционирует по уравнению



Соединение AuBr получают в виде желтого твердого вещества с плотностью $7,9 \text{ г/см}^3$. Оно разлагается на элементы при нагревании до 212° и диспропорционирует на Au_2Br_6 и элементное золото под действием теплой воды, спирта, эфира или ацетона.

Бромистоводородная кислота взаимодействует с AuBr по уравнению



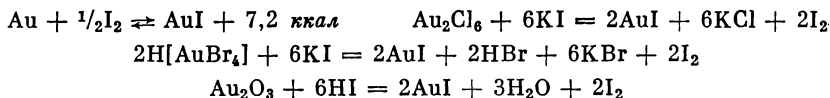
Свежеприготовленные водные растворы AuBr с растворами бромидов щелочных металлов образуют дибромоеаураты(I) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuBr}_2]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+$), которые превращаются в тетрабромоеаураты(III) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuBr}_4]$ и металлическое золото.

Дибромоеаураты(I) $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuBr}_2]$ могут также быть получены восстановлением тетрабромоеауратов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{AuBr}_4]$.

Известны аммиакаты $\text{AuBr} \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 4, 3, 2$).

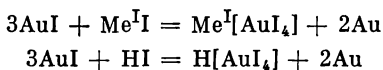
Иодид золота, AuI , получают прямым взаимодействием элементов при 100° , действием водных растворов иода на металличе-

ское золото, восстановлением Au_2Cl_6 или $\text{H}[\text{AuBr}_4]$ раствором KI , действием HI на Au_2O_3 .



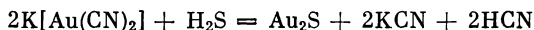
Иодид золота — твердое вещество лимонно-желтого цвета, образующее кристаллы с плотностью $8,25 \text{ г/см}^3$, разлагающееся на элементы при нагревании до 177° или под действием воды. Двуокись серы и окись углерода восстанавливают AuI до металлического золота.

Иодид золота реагирует с иодидами щелочных металлов (или с HI) по уравнениям



Известны аммиакаты $\text{AuI} \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 8, 6, 4, 3, 2, 1$) и координационные соединения, которые AuI образует с третичными фосфинами и арсинами, когда последние добавляют к водно-спиртовым растворам $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, содержащим KI .

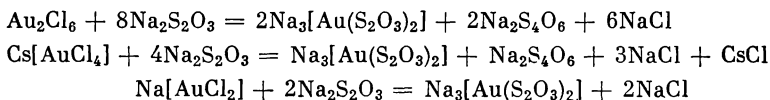
Сульфид золота, Au_2S , получают в результате барботирования H_2S через концентрированный раствор $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ или $\text{K}[\text{AuBr}_2]$, а также путем нагревания золотосодержащих пиритов:



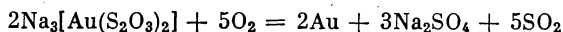
Коричнево-черное твердое вещество Au_2S плохо растворимо в воде и разбавленных кислотах и растворяется в царской водке, цианидах, сульфидах и полисульфидах щелочных металлов. В последних двух случаях образуются тиосоли:



Дитиосульфатоаурат(I) натрия, $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получают обработкой Au_2Cl_6 , тетрахлороауратов(III) $\text{MeI}[\text{AuCl}_4]$ или дихлороауратов(I) $\text{MeI}[\text{AuCl}_2]$ раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



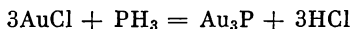
Соединение $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ окрашено в красно-коричневый цвет, дегидратирует при 150° , разлагается при нагревании до высокой температуры на воздухе и превращается в Au_2S_3 под действием галогеноводородов, серной и щавелевой кислот.



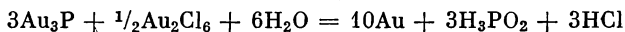
Обработка $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соединения $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии спирта или ацетона вызывает осаждение $\text{Ba}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Известна также соль калия $\text{K}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

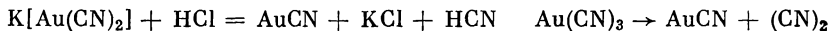
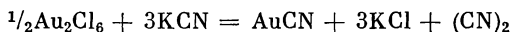
Фосфид золота, Au_3P , получают действием фосфина на AuCl или Au_2Cl_6 :



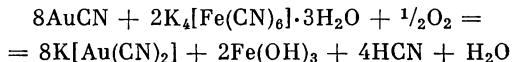
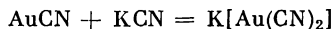
Фосфид золота представляет собой черный порошок; он разлагается водой и щелочными растворами и образует PH_3 под действием HCl . При восстановлении Au_2Cl_6 фосфидом золота образуется красный гидрозоль золота:



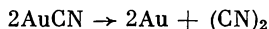
Цианид золота, AuCN , выделяется в результате обработки Au_2Cl_6 стехиометрически необходимым количеством KCN , выпариванием досуха раствора, содержащего AuOON и HCN в стехиометрически необходимом соотношении, обработкой растворов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ и $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ соляной или азотной кислотой, нагреванием $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ с HCl при 50° и термическим разложением $\text{Au}(\text{CN})_3$.



Цианид золота представляет собой желтые гексагональные мелкие кристаллы с плотностью $7,122 \text{ г/см}^3$; он плохо растворим в воде и растворяется в растворах цианидов щелочных металлов (или в растворах $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) на воздухе с образованием дицианоауратов:

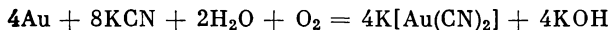


При сильном нагревании AuCN разлагается на золото и дициан:



Дицианоаураты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+$, Na^+ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) получают действием цианидов щелочных металлов на металлическое золото в присутствии кислорода, обработкой AuCl или AuCN цианидом калия, действием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на AuCN в присутствии кислорода и действием HCN на смесь, состоящую из AuCN и карбо-

ната щелочного металла.



Соединение $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ представляет собой бесцветные октаэдрические кристаллы с плотностью $3,45 \text{ г/см}^3$; разлагается выше 200° , плохо растворим в эфире, растворяется в воде.

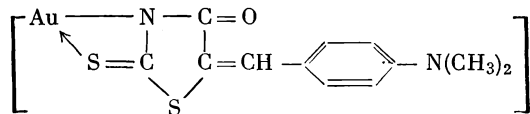
Примеры дицианоауратов: $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$, $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

Золото(I) дитиоцианатоводородная кислота, $\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$, имеет вид густой маслянистой жидкости с красноватым оттенком; она образуется обработкой $\text{H}[\text{AuCl}_2]$ тиоцианатом калия в присутствии сульфита натрия.

Дитиоцианатоаурат(I) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$, получают путем нейтрализации кислоты $\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ избытком KHCO_3 или действием KSCN на AuCN ; это бесцветные кристаллы, которые плавятся при 100° и разлагаются при сильном нагревании на золото и роданид калия.

Хелатные соединения

Соли золота(I) под действием *n*-диметиламинобензилиденродана окрашиваются в фиолетовые цвета вследствие образования хелатного соединения



Соединения двухвалентного золота

Экспериментально доказано, что соединения золота(II) состоят из смеси соединений золота(I) и (III). Раньше они рассматривались как индивидуальные соединения.

Окись золота, AuO или $\text{Au}[\text{AuO}_2]$, получают нагреванием ($155\text{—}165^\circ$) Au_2O_3 . Она представляет собой гигроскопичный коричневый порошок, разлагающийся при нагревании.

Димер хлорида золота, Au_2Cl_4 , красного цвета, является продуктом насыщения порошкообразного металлического золота газообразным хлором.

Бромид золота, AuBr_2 , в виде красного твердого вещества получают действием раствора брома в сероуглероде на порошок металлического золота.

Сульфид золота, AuS , представляет собой твердое черное вещество, неустойчивое при нагревании; получается действием сероводорода на растворы солей золота(III) или добавлением Au_2Cl_6 к раствору $\text{Me}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат золота, AuSO_4 или $\text{Au}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$, в виде оранжевого порошка образуется при действии смеси H_2SO_4 и HIO_3 на тонкий порошок золота, нагретый до 300° .

Соединения трехвалентного золота

Известны многочисленные устойчивые соединения трехвалентного золота, большинство которых образуются легко; в водных растворах существуют в виде четырехкоординационных комплексных ионов.

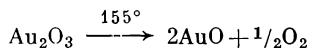
При действии восстановителей на растворы соединений золота(III) образуются соединения золота(I) или металлическое золото.

Склонность к гидролизу солей золота(III) в водных растворах часто приводит к осаждению AuOOH .

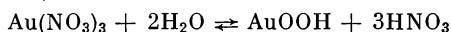
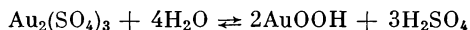
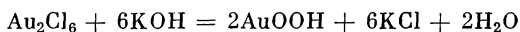
Помимо простых соединений золота(III) выделены многочисленные координационные ацидо-, гидроксо- и аминсоединения, а также хелатные соединения.

Оксид золота, Au_2O_3 , получают нагреванием ($140\text{--}150^\circ$) AuOOH в вакууме или действием смеси кислорода с озоном на катодно диспергированное золото.

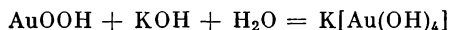
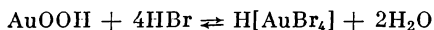
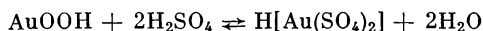
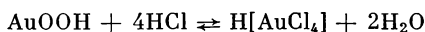
Коричневое твердое соединение Au_2O_3 мало устойчиво, разлагается на свету или при нагревании до 155° , растворяется в KOH с образованием $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Гидроокись золота, AuOOH , получают обработкой растворов солей золота(III) стехиометрически необходимым количеством щелочи, действием азотной кислоты на аурат магния $\text{Mg}[\text{AuO}_2]_2$, гидролизом некоторых соединений золота(III), например $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Na}[\text{AuF}_4]$.



Гидроокись золота представляет собой красно-коричневый порошок; при нагревании до $140\text{--}150^\circ$ в вакууме она превращается в Au_2O_3 , обладает слабо амфотерными свойствами (проявляет слабо кислотный характер HAuO_2), растворяется в кислотах и щелочах, плохо растворима в воде.



Известны основные ауранты и ауранты типов $\text{MeI}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeI}[\text{AuO}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeII}[\text{AuO}_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{K}^+$, Na^+ и $\text{MeII} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}).

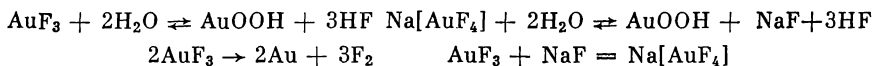
Тетрагидроксоаурат(III) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяется в виде желтых кристаллов при концентрировании в вакууме раствора AuOOH в KOH .

Аурат(III) натрия, $\text{Na}[\text{AuO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, получают кипячением AuOOH с NaOH или обработкой $\text{Ba}[\text{AuO}_2]_2$ раствором $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при нагревании.

Соединение $\text{Na}[\text{AuO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ представляет собой зеленые кристаллы, которые растворяются в воде и плохо растворимы в спирте. Двуокись серы и щавелевая кислота восстанавливают при нагревании в водных растворах ауранты и основные ауранты щелочных металлов до металлического золота.

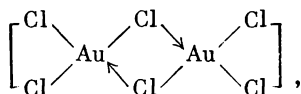
Аурат магния, $\text{Mg}[\text{AuO}_2]_2$, получают обработкой раствора Au_2Cl_6 или $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ гидроксидом магния; образуются хорошо растворимые в воде зеленые кристаллы.

Фторид золота, AuF_3 , получают термическим разложением (120°) соединения $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$. Он представляет собой оранжевый порошок, который разлагается водой или нагреванием выше 500° . С фторидами щелочных металлов AuF_3 образует тетрафтороауранты, которые легко гидролизуются.

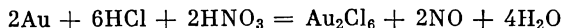


Соединение $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$ окрашено в лимонно-желтый цвет; его получают действием BrF_3 на порошок металлического золота.

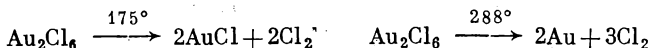
Димер хлорида золота(III),



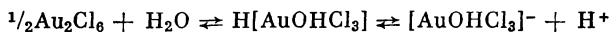
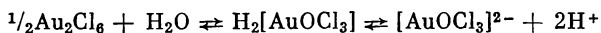
получают обработкой металлического порошкообразного (или чешуек) золота газообразным хлором при $245\text{--}260^\circ$, жидким хлором при $80\text{--}100^\circ$, хлорной водой или царской водкой, а также нагреванием $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до 120° .



Димер представляет собой сильно двулучепреломляющие, гигроскопичные рубиново-красные блестящие призматические кристаллы с плотностью $4,67 \text{ г/см}^3$; он растворяется в воде, спирте и эфире и разлагается при нагревании выше 175° .



Разбавленные растворы Au_2Cl_6 оранжевого цвета вследствие гидролиза имеют более кислую реакцию, чем концентрированные растворы Au_2Cl_6 , окрашенные в коричнево-красный цвет.

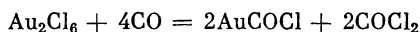


Соединение $\text{H}[\text{AuOHCl}_3]$ может быть экстрагировано эфиром.

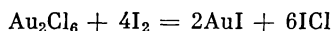
При действии соляной кислоты или хлоридов щелочных металлов на Au_2Cl_6 образуется $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При подщелачивании водных растворов Au_2Cl_6 избытком NaOH или KOH образуются тетрагидроксоаураты $\text{Me}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Из водных растворов Au_2Cl_6 под действием металлов (Zn , Mg , Fe , Al) легко выпадает элементарное золото.

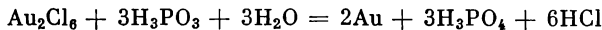
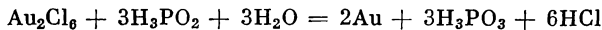
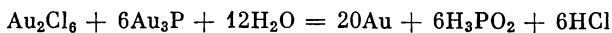
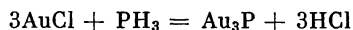
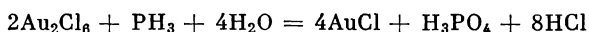
При 55° окись углерода взаимодействует с Au_2Cl_6 :



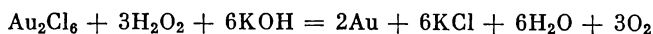
При обычной температуре иод восстанавливает Au_2Cl_6 :



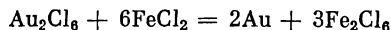
Между фосфином PH_3 и Au_2Cl_6 протекают следующие реакции:



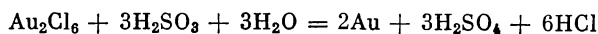
Перекись водорода восстанавливает Au_2Cl_6 до металлического золота тем легче, чем больше pH раствора.



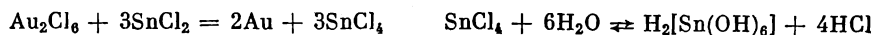
Соли железа(II) восстанавливают Au_2Cl_6 в кислых или щелочных растворах до металлического золота:



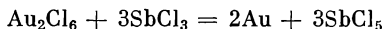
В нейтральных или кислых растворах Au_2Cl_6 восстанавливается сернистой кислотой по уравнению



При восстановлении Au_2Cl_6 [или других соединений золота(III)] хлоридом олова(II) в концентрированных сильно кислых растворах образуется коричнево-черный осадок тонко дисперсного золота, а в слабо кислых разбавленных растворах — пурпурно-розовый осадок коллоидного золота. Продукт адсорбции гексагидроксооловянной кислотой коллоидного золота называется «кассиевым пурпуром».



Хлорид сурьмы(III) количественно осаждает Au_2Cl_6 :

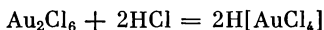
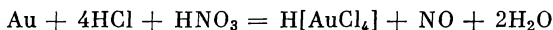


Окислы PbO , Pb_3O_4 также восстанавливают нейтральные или щелочные растворы Au_2Cl_6 с выделением металлического золота. В качестве восстановителей для Au_2Cl_6 применяют и различные органические соединения, например бензидин, индиго, сахара.

Димер хлорида золота служит для получения многих соединений золота, гидрозолей и пурпура.

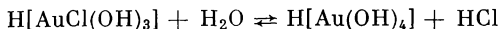
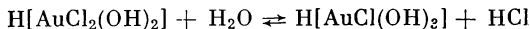
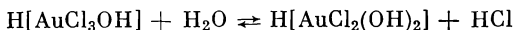
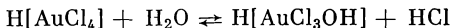
Известен аддукт $\text{AuCl}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Золотохлористоводородная кислота, $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образуется при растворении металлического золота в царской водке с избытком HCl или при обработке Au_2Cl_6 соляной кислотой:



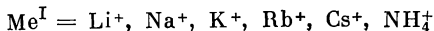
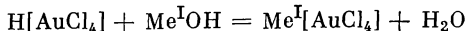
При концентрировании водных растворов золотохлористоводородной кислоты выпадают кристаллогидраты $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в виде гигроскопичных, горьких на вкус кристаллов желтого цвета.

Конечным продуктом гидролиза золотохлористоводородной кислоты является соединение $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$. Реакция протекает по следующим стадиям:

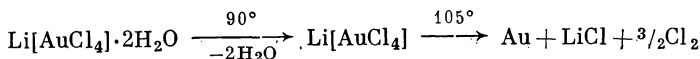


Соединение $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ извлекается из подкисленных HCl водных растворов этиловым эфиром или алифатическими эфирами. При действии аммиака на $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})_4]$ образуются бесцветные кристаллы $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$.

Тетрахлороураты, $\text{Me}^I[\text{AuCl}_4]$ или $\text{Me}^I[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, образуются путем нейтрализации $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или добавлением хлоридов щелочных металлов (в эквивалентных количествах) к водным растворам Au_2Cl_6 или $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Тетрахлороаурат(III) лития, $\text{Li}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образует оранжевые кристаллы; он очень гигроскопичен, дегидратирует при нагревании до 90° и разлагается при 105° :



Тетрахлороаурат(III) натрия, $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, называемый также золотой солью, выделяют в виде желто-оранжевых ромбоэдрических кристаллов, устойчивых при нагревании до 100° . Водные растворы тетрахлороаурата натрия обладают слабо кислой реакцией и могут быть восстановлены до элементного золота с помощью PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , SO_2 , гидрохинона. Золотая соль служит для гальванического золочения, росписи на фарфоре или стекле, для получения цветных фотографий.

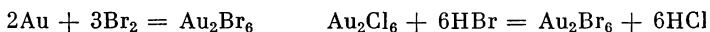
Тетрахлороаурат(III) калия, $\text{K}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляет собой диамагнитные выветривающиеся желтые ромбоэдрические кристаллы с плотностью $3,3\text{—}3,9 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 357° ; при нагревании разлагается по уравнению



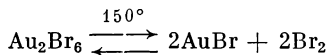
Тетрахлороаураты, $\text{Rb}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Cs}[\text{AuCl}_4]$ и $\text{NH}_4[\text{AuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляют собой желтые моноклинные кристаллы.

Тетрахлороаурат серебра, $\text{Ag}[\text{AuCl}_4]$, получают обработкой раствора золотохлористоводородной кислоты разбавленным раствором AgNO_3 . Соль выделяется в виде оранжево-красных призматических кристаллов.

Димер бромида золота, Au_2Br_6 , получают действием жидкого брома, паров брома или бромной воды на металлическое золото при обычной температуре, обработкой Au_2Cl_6 избытком HBr при 70° , а также при медленном нагревании $\text{H}[\text{AuBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



При работе избегают высоких температур, чтобы предотвратить разложение Au_2Br_6 на AuBr и Br_2 :



Темно-коричневые блестящие пластинки Au_2Br_6 растворяются в воде, эфире, бrome, бромоформе, метилацетате и трихлориде сурьмы, плохо растворимы в сероуглероде и четыреххлористом углероде. Водные растворы Au_2Br_6 мало устойчивы и при нагревании разлагаются с выделением золота. Соединение Au_2Br_6 образует с бромидами некоторых металлов тетрабромоаураты $\text{Me}^I[\text{AuBr}_4]$, $\text{Me}^I[\text{AuBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; последние окрашены в коричнево-красные цвета и в воде растворяются хуже, чем тетрахлороаураты.

Известны аддукты $\text{AuBr}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$, $\text{AuBr}_3 \cdot \text{Py}$, а также соединения $\text{Au}_2\text{Br}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Au}_2\text{Br}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Золотобромистоводородная кислота, $\text{H}[\text{AuBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 5$ или 6), выпадает при концентрировании растворов, полученных обработкой Au_2Br_6 или AuOOH бромистоводородной кислотой.

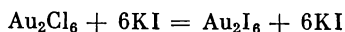


Соединение $\text{H[AuBr}_4\text{]} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ образует красные кристаллы с т. пл. 27° , которые очищаются перекристаллизацией из эфира и гидролизуются горячей водой.

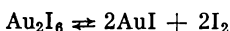


Тетрабромоаурат калия, $\text{K[AuBr}_4\text{]}$, представляет собой красные кристаллы, легко растворимые в воде.

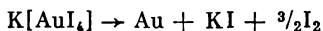
Димер иодида золота, Au_2I_6 , образуется при обработке Au_2Cl_6 стехиометрически необходимым количеством раствора KI .



Димер выделяют в виде серовато-зеленого порошка; он мало растворим в воде, растворяется в избытке KI с образованием $\text{K[AuI}_4\text{]}$ и $\text{K[AuI}_2\text{]}$ и превращается при хранении на воздухе в AuI с выделением элементарного иода:

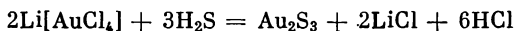
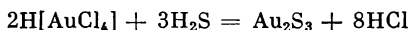
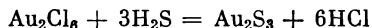


Тетраиодоаурат(III) калия, $\text{K[AuI}_4\text{]}$, получают обработкой Au_2Cl_6 раствором KI , взятом в большом избытке; это черные блестящие кристаллы, которые при нагревании до 60° разлагаются по уравнению

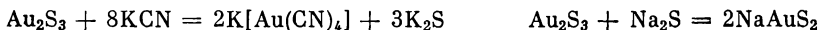


Иодат золота, $\text{Au(IO}_3\text{)}_3$, образуется при действии KIO_3 на Au_2Cl_6 и представляет собой желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Сульфид золота, Au_2S_3 , получают пропусканием сероводорода через кислые растворы соединений золота(III), например:



Сульфид золота — черный (похожий на графит) аморфный порошок с плотностью $8,754 \text{ г/см}^3$; при нагревании до 200° разлагается на элементы; плохо растворим в спирте и растворяется в цианидах и сульфидах щелочных металлов, а также в царской водке.



Сульфат золота, $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$, образуется при растворении AuOOH в стехиометрически необходимом количестве серной кислоты; это желтое твердое вещество, которое легко гидролизуется

и превращается в дисульфатозолотую кислоту $\text{H}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$ серной кислотой, взятой в избытке.

Дисульфатоаурат(III) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{SO}_4)_2]$, — соединение желтого цвета, легко гидролизуется.

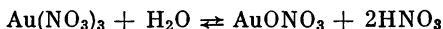
Гидросульфат аурилла, HAuOSO_4 , выделяется в виде желтых кристаллов.

Двойной сульфат, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$, образуется в виде желтых кристаллов.



Нитрат золота, $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, выпадает в виде желтых кристаллов при добавлении ацетона к концентрированному раствору, полученному при нагревании тонкого порошка металлического золота в конц. HNO_3 .

Под действием влажного воздуха или света $\text{Au}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ разлагается:

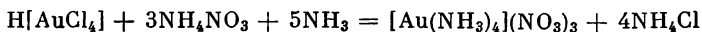


При концентрировании на холоду в присутствии дегидратанта из раствора AuOOH в HNO_3 ($d = 1,49$) при 20° выпадают желтые кристаллы тетранитратозолотой кислоты $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $2,84 \text{ г/см}^3$, которые выветриваются в сухом воздухе, распыляются во влажном воздухе.

Концентрирование в вакууме раствора AuOOH в HNO_3 ($d = 1,40$) дает осадок нитрата аурилла AuONO_3 — соединение коричневого цвета.

Тетранитратоаурат(III) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]$, получают обработкой $\text{H}[\text{Au}(\text{NO}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (растворенного в конц. HNO_3) нитратом калия. Это гигроскопичные блестящие желтые кристаллы, которые разлагаются водой в результате нагревания при 105° .

Нитрат тетраамминзолота(III), $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, получают на холоду обработкой аммиаком смеси $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 в растворе. При этом образуются бесцветные кристаллы.



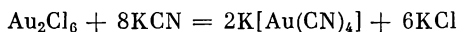
Тетраацетатоаураты, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Au}(\text{CH}_3\text{COO})_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$), полученные растворением ауратов двухвалентных металлов в горячей уксусной кислоте; представляют собой бесцветные моноклинные кристаллы, легко растворимые в воде.

Тетрацианозолотая кислота, $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получается действием синильной кислоты на золотохлористоводородную кислоту; это бесцветные кристаллы, легко растворимые в воде, спирте и эфире.

Известны тетрацианоаураты(III) и дицианогалогеноаураты(III) типов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{X}_2]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Na}^+$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$).

Тетрацианоаурат(III) натрия, $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в виде бесцветных кристаллов применяют для гальванического золочения и окрашивания в золотистый цвет фарфора и стекла.

Тетрацианоаурат(III) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, выпадает при концентрировании раствора, полученного смешиванием Au_2Cl_6 с концентрированным раствором KCN.

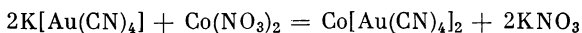


Соединение $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные пластинчатые кристаллы; при 200° они теряют кристаллизационную воду, а при более сильном нагревании разлагаются по уравнению



Тетрацианоаурат(III) аммония, $\text{NH}_4[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделяется при концентрировании раствора AuOOH в NH_4CN ; это легко растворимые в воде бесцветные пластинчатые кристаллы.

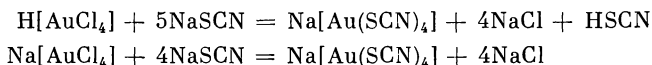
Тетрацианоаурат(III) кобальта(II), $\text{Co}[\text{Au}(\text{CN})_4]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, осаждают путем концентрирования раствора $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ в избытке $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; соединение представляет собой оранжевые кристаллы, которые при 150° теряют кристаллизационную воду, а при 210° разлагаются:



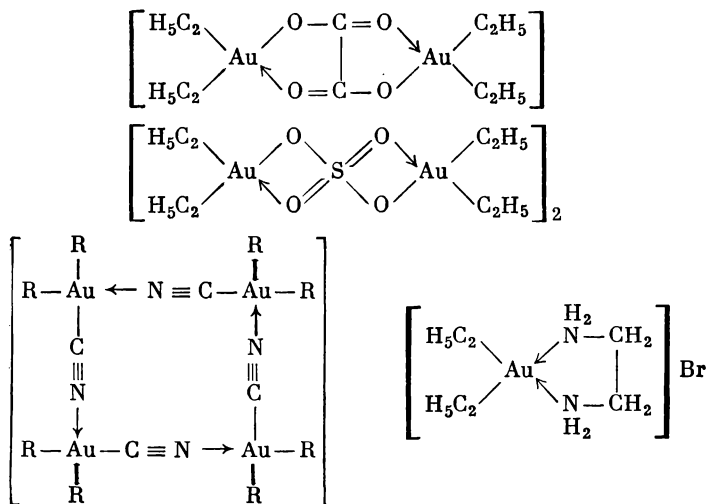
Тетратиоцианатозолотая кислота, $\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представляет собой красные кристаллы, устойчивые в сухом воздухе и гидролизующиеся под действием влажного воздуха или воды.

Тетратиоцианатоаурат(III) калия, $\text{K}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$, осаждается в виде оранжево-красных кристаллов в результате концентрирования раствора Au_2Cl_6 , обработанного KCN и нейтрализованного KHCO_3 .

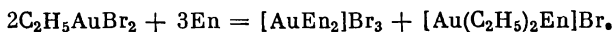
Тетратиоцианатоаурат(III) натрия, $\text{Na}[\text{Au}(\text{SCN})_4]$, образуется в виде красного осадка при обработке раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ тиоцианатом натрия.



Примеры диалкильных производных золота(III):



Пример моноалкильного производного золота(III) — *этилдибромид золота*, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AuBr}_2$; соединение красного цвета, разлагается при нагревании до 80° , взаимодействует с этилендиамином (En) по уравнению



ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ (ПОДГРУППА ЦИНКА)

В побочной подгруппе II группы периодической системы находятся переходные металлы цинк (Zn), кадмий (Cd) и ртуть (Hg).

В табл. 73 показано электронное строение атомов цинка, кадмия и ртути.

Таблица 73

Эле- мент	Z	K			L			M			N				O			P		
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d			
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2										$3d^{10}.4s^2$		
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2						$4d^{10}.5s^2$		
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			$5d^{10}.6s^2$		

Атомы этих элементов имеют по 2 электрона на последнем и по 18 электронов на предпоследнем электронных уровнях в отличие от атомов щелочноземельных металлов, которые содержат по 8 электронов на предпоследнем уровне, за исключением бериллия, имеющего 2 электрона.

В химических реакциях атомы металлов подгруппы цинка теряют два валентных электрона, образуя соединения, в которых эти элементы двухвалентны. В отличие от ионов щелочноземельных металлов ионы металлов подгруппы цинка не обладают устойчивой конфигурацией инертного газа и в отличие от ионов остальных переходных металлов ионы металлов подгруппы цинка имеют полностью укомплектованные $3d$ - (для Zn^{2+}), $4d$ - (для Cd^{2+}) и $5d$ - (для Hg^{2+}) орбитали.

В табл. 74 приведены наиболее важные константы элементов побочной подгруппы II группы.

Все металлы подгруппы цинка имеют серебристо-белый цвет и плотнейшую гексагональную упаковку кристаллов, за исклю_

Таблица 74

Элемент	Цинк Zn	Кадмий Cd	Ртуть Hg
Цвет	Серебристо-белый	Серебристо-белый	Серебристо-белый
Кристаллическая структура	Плотнейшая гексагональная	Плотнейшая гексагональная	Объемная ромбическая
Атомный номер	30	48	80
Атомный вес	63,37	112,40	200,59
Атомный радиус, А (по Полингу)	1,27	1,54	1,57
Ионный радиус MeII, А (по Гольдшмидту, Полингу и Аренсу)	0,83; 0,74; 0,74	1,03; 0,97; 0,97	1,12; 1,10; 1,10
Атомный объем (при 20°), см ³ /г-атом	9,2	13,1	14,728
Плотность (при 20°), г/см ³	7,13	8,642	13,595
Твердость по Бринеллю, кг/мм ²	32,7	22	—
Твердость по шкале Мооса	2,5—2,9	2,0	1,5
Температура плавления, °С	419,44	320,9	—38,87
Скрытая теплота плавления, кал/град	28,13	13,66	2,82
Температура кипения, °С	906	778	356,95
Удельная теплоемкость (при 20°), кал/г·град	0,0915	0,0552	0,03325
Коэффициент теплопроводности λ , кал·см ⁻¹ ·сек ⁻¹ ·град ⁻¹ (при 0°)	0,27	0,22	0,02
Удельное сопротивление $\rho \cdot 10^6$ (при 0°), ом·см	5,75	6,3	94,07
Электропроводность (Hg = 1)	16,3	14,9	1
Магнитная восприимчивость $\chi_s \cdot 10^{-6}$ эл.-магн. ед. (при 18°)	—0,157	—0,18	—0,19
Теплота перехода атомов в газообразное состояние, ккал (при 25°)	31,19	26,97	14,54

Продолжение табл. 74

Элемент		Цинк Zn	Кадмий Cd	Ртуть Hg
Потенциал ионизации, эв	$\text{Me} \rightarrow \text{MeI} + e^-$	9,39	8,99	10,43
	$\text{MeI} \rightarrow \text{MeII} + e^-$	17,96	16,90	18,75
	$\text{MeII} \rightarrow \text{MeIII} + e^-$	39,70	37,47	32,43
Потенциал ионизации, ккал/г-атом	$\text{Me} \rightarrow \text{MeI} + e^-$	216,5	207,3	240,6
Нормальный потенциал, в (при 25°)	Me/MeII	—0,761	—0,402	+0,854
	Me/MeI			$2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+} + 0,798$
Нормальный потенциал окислительно-восстановительных систем, в				$\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^{2+} + 0,92$
Валентность		II	II	II
Массовые числа основных изотопов		64, 66, 68, 67, 70	114, 112, 111, 110, 113, 116, 106, 108	202, 200, 199, 201, 198, 204, 196
Распространенность элементов в земной коре, вес. %		0,02	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$

чением ртути, кристаллы которой объемной ромбоэдрической структуры. Для всех этих атомов характерны относительно малые значения атомных и ионных радиусов, плотности от 7,13 до 13,59 г/см³ (тяжелые металлы) и относительно малые атомные объемы — от 9,2 до 14,8 см³/г·атом при 20°.

Цинк, кадмий и ртуть — диамагнитные металлы, имеют относительно низкие температуры плавления и кипения, большое число природных изотопов, образуют сплавы со многими металлами. Твердость цинка и кадмия составляет 2—2,9 по шкале Мооса, т. е. эти металлы поддаются обработке давлением.

Цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть, которая в электрохимическом ряду напряжений расположена за водородом.

В отличие от элементов главной подгруппы элементы подгруппы цинка труднее окисляются, проявляют меньшую реакционную способность и обнаруживают более слабо выраженные металлические свойства.

Соединение	ZnF_2	CdF_2	HgF_2	ZnCl_2	CdCl_2
Вид	Бесцветные моноклинные кристаллы	Белые кубические кристаллы	Бесцветные октаэдрические кристаллы	Белые расплывающиеся кубические кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы
Молекулярный вес	103,38	150,41	238,61	136,294	182,324
Плотность (при 20°), г/см^3	4,84	6,64	8,95	2,91	4,047
Температура плавления, °C	875	1110	645	270	568
Температура кипения, °C	—	1758	650	732	964
Теплота образования, ккал/моль	193,0	127,7	53,43	99,28	93,24
Гидраты (число молекул H_2O)	4	—	2	$4,3, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$	$4, \frac{5}{2}, 1$

Сродство к кислороду у металлов подгруппы цинка больше, чем у металлов побочной подгруппы I группы, и значительно меньше, чем у металлов главной подгруппы II группы.

Оксиды и основания щелочноземельных металлов проявляют основные свойства, а оксиды и гидроокиси металлов подгруппы цинка обладают амфотерными или очень слабо основными свойствами.

В природе цинк встречается в виде сульфидов, карбонатов, силикатов или оксидов, кадмий — в виде сульфидов, карбонатов или оксидов, а ртуть — в виде сульфидов, селенидов, теллуридов, оксидов и очень редко — в самородном состоянии. Цинк добывается из обманок (сфалеритов), вюртцита или смитсонита, кадмий — из кадмийсодержащих обманок или гринокита, ртуть — из киновари.

Таблица 75

HgCl ₂	ZnBr ₂	CdBr ₂	HgBr ₂	ZnI ₂	CdI ₂	HgI ₂
Бесцветные ромбические иглы	Бесцветные гигроскопичные ромбические кристаллы	Бесцветные кристаллы	Бесцветные ромбические кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Бесцветные гексагональные кристаллы	Ниже 127° кристаллы от красного до желтого цвета
271,524	225,212	275,242	360,20	319,20	366,23	454,43
5,45	4,22	5,196	6,064	4,67	5,56	6,276
277	394	585	238,5	446	388	259
304	670	863	319	624	713	354
55,00	78,234	75,2	40,50	50,76	48,8	25,2 (красная модификация) 24,55 (желтая модификация)
2	3,2	4	—	4,2	—	—

Очистка металлических цинка, кадмия и ртути осуществляется главным образом перегонкой в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Что касается соединений металлов подгруппы цинка, то с увеличением атомного номера проявляется все возрастающая склонность к образованию аутокомплексов, гидролизу и появлению окраски.

В отличие от цинка и кадмия ртуть образует дитутные соединения, которые содержат катион (Hg — Hg)²⁺. Существуют также соединения ртути, подобные соединениям цинка и кадмия.

Известно очень много основных солей этих элементов, поскольку их соединения легко гидролизуются.

В табл. 75 приведены некоторые константы галогенидов цинка, кадмия и ртути.

Соединения металлов подгруппы цинка отличаются от соединений щелочноземельных металлов устойчивостью, способностью растворяться в различных растворителях, окраской и химическим характером соединений.

Известно довольно много металлоорганических соединений этих элементов.

В соответствии с приведенными выше характеристиками элементы подгруппы цинка являются переходными металлами.

ЦИНК Zn

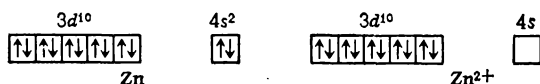
$Z = 30$; ат. вес = 65,37

Валентность II; заряд $2+$

Массовые числа основных природных изотопов
64, 66, 68, 67, 70

Электронная структура атома цинка: $K \cdot L \cdot M \cdot 4s^2$.

Электронная структура атома цинка и катиона Zn^{2+} для $3d$ - и $4s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

С древних времен известны латуни, являющиеся сплавами Cu — Zn. Металлический цинк был впервые получен в 1746 г. в Англии нагреванием каламина с древесным углем.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе цинк находится только в виде соединений в различных минералах и не встречается в свободном состоянии. В земной коре содержится 0,02 вес. % цинка.

К наиболее важным минералам цинка относятся следующие.

Цинковая обманка (сфалерит) имеет вид кубических желтых, коричневых или черных кристаллов; плотность 3,9—4,2 г/см³, твердость 3—4 по шкале Мооса. В качестве примесей кристаллы содержат Cd, In, Ga, Mn, Hg, Ge, Fe, Cu, Sn, Pb. Из цинковой обманки одновременно с цинком добывают кадмий, индий, галлий и германий.

В кристаллической решетке цинковой обманки (рис. 34), которая относится к кубической системе, атомы цинка чередуются с атомами серы, а именно: каждый атом цинка тетраэдрически окружен четырьмя атомами серы, и наоборот.

Расстояние между атомами Zn — S в решетке обманки равно 2,35 А. В решетке цинковой обманки атомы серы образуют плотную кубическую упаковку, в которой различают три идентичных слоя, кристаллографически различно расположенных в порядке 1, 2, 3, 1, 2, 3. Атомы цинка расположены в тетраэдрических пустотах решетки.

Вюртцит, ZnS, представляет собой коричнево-черные гексагональные кристаллы с плотностью 3,98 г/см³ и твердостью 3,5—4 по шкале Мооса; обычно содержит цинка больше, чем цинковая обманка.

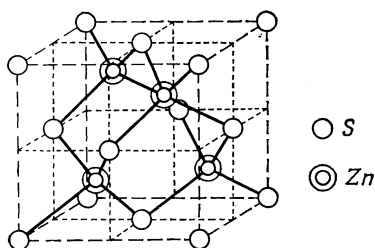


Рис. 34. Структура цинковой обманки.

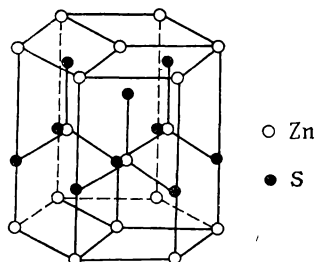


Рис. 35. Структура вюртцита.

В решетке вюртцита (рис. 35), которая относится к гексагональной системе, каждый атом цинка тетраэдрически окружен четырьмя атомами серы и каждый атом серы — четырьмя атомами цинка. Характер расположения слоев атомов в вюртците отличается от расположения в цинковой обманке.

Смитсонит (цинковый шпат), ZnCO_3 , встречается в виде белых (или зеленых, коричневых, серых в зависимости от примесей) тригональных кристаллов с плотностью 4,3—4,5 г/см³ и твердостью 5 по шкале Мооса. Цинковый шпат образуется из сульфата цинка (последний получается в результате выветривания цинковой обманки), взаимодействующего с известковым камнем.

Каламин, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnCO}_3$ или $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnCO}_3$, представляет собой смесь карбоната и силиката цинка; образует белые (или желтые, коричневые, зеленые, синие в зависимости от примесей) ромбические кристаллы с плотностью 3,4—3,5 г/см³ и твердостью 4,5—5 по шкале Мооса.

Виллемит, Zn_2SiO_4 , залегает в виде бесцветных или желто-коричневых ромбоэдрических кристаллов с плотностью 3,89—4,18 г/см³ и твердостью 5—5,5 по шкале Мооса.

Цинкит, ZnO, — гексагональные кристаллы желтого, оранжевого или красного цвета с решеткой типа вюртцита и твердостью 4—4,5 по шкале Мооса; обычно им сопутствуют кристаллы виллемита и франклинита $(\text{Zn}, \text{Mn})[\text{Fe}_2\text{O}_4]$.

Ганит, $\text{Zn}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, имеет вид темно-зеленых кубических кристаллов с плотностью 4—4,6 г/см³ и твердостью 7,5—8 по шкале Мооса.

Помимо приведенных известны и другие минералы цинка, например: монгеймит $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{CO}_3$, гидроцинкит $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2$, трустит $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{SiO}_4$, гетеролит $\text{Zn}[\text{Mn}_2\text{O}_4]$, франклинит $(\text{Zn}, \text{Mn})[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, халькофанит $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Mn}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, госларит $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, цинкхалькантит $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, адамин $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$, тарбуттит $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, деклуазит $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Pb}(\text{VO}_4)\text{OH}$, леграндит $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, гошеит $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Природные соединения цинка входят в состав полиметаллических руд, которые помимо цинка содержат соединения элементов Pb, Cu, Fe, Sn, Cd, In, Ga, As, Al, Ge и Hg.

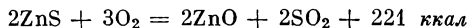
Залежи цинковых руд имеются в СССР, Финляндии, Норвегии, Австрии, ГДР, ФРГ, Бельгии, Чехословакии, Италии, Греции, Югославии, Польше, Англии, Испании, Швеции, Бирме, Китае, Таиланде, Турции, ДРВ, Конго, Марокко, Юго-Западной Африке, Тунисе, Родезии, Канаде, Мексике, США, Боливии, Австралии, Румынии.

ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКОВЫХ РУД И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЦИНКА

Цинк добывают из концентратов цинковой обманки, смитсонита и каламина.

Сульфидные полиметаллические руды, которые содержат пирит FeS_2 , галенит PbS , халькопирит CuFeS_2 и в меньшем количестве цинковую обманку ZnS , после измельчения и размалывания подвергаются обогащению цинковой обманкой методом селективной флотации. Если цинковая руда содержит в качестве примеси магнетит, то для его удаления применяют магнитный метод.

При прокаливании (700°) концентратов сульфида цинка в специальных печах образуется ZnO , который служит для получения металлического цинка и сернистого газа, используемого в больших количествах для производства H_2SO_4 .

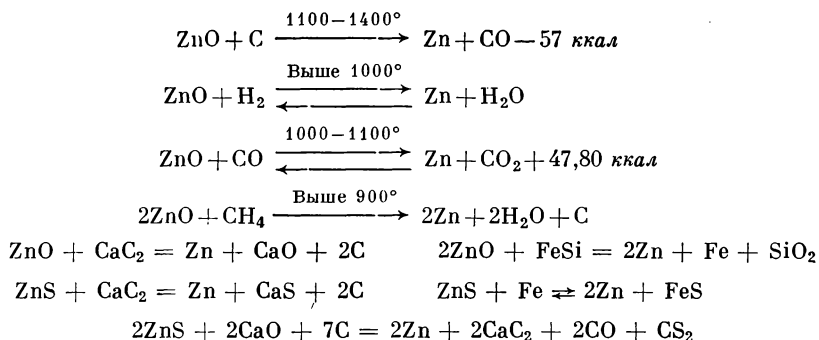


Для превращения ZnS в ZnO измельченные концентраты цинковой обманки часто предварительно нагревают в специальных печах горячим воздухом, который подают встречным потоком.

Оксид цинка также получают прокаливанием смитсонита при 300°.

Металлический цинк образуется путем термического восстановления ZnO углеродом, окисью углерода, водородом, метаном, карбидом кальция, ферросилицием, а также сильным нагреванием ZnS с железом или углеродом в присутствии CaO в качестве

флюса и с карбидом кальция; получают металлический цинк и электролизом водного раствора сульфата цинка.



Чтобы избежать окисления металлического цинка, температура кипения которого равна 906° , восстановление ZnO углем, окисью углерода и водородом проводят в шамотных ретортах и конденсация паров цинка осуществляется как можно быстрее в сосудах из глины или листового железа без доступа воздуха. В печи, обогреваемой метаном, можно нагревать одновременно несколько реторт. Если температура конденсационных сосудов ниже 420° , оседающий порошок металлического цинка загрязнен ZnO (10 вес. %) и металлическим кадмием. При температуре конденсационных сосудов выше 420° металлический цинк образуется в расплавленном состоянии.

Металлургический процесс получения металлического цинка, применяемый в промышленном масштабе, заключается в восстановлении ZnO углеродом при нагревании. В результате этого процесса ZnO восстанавливается не полностью, не полностью конденсируются пары цинка, теряется некоторое количество цинка, идущего на образование $\text{Zn}[\text{Al}_2\text{O}_4]$ с шамотом реторты, и получают загрязненный цинк.

Восстановление ZnS углем с добавкой флюса осуществляют в электрических печах.

Цинк 99,99%-ной чистоты получают электролизом 1 M раствора $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, подкисленного H_2SO_4 (0,5 M раствор H_2SO_4) при 35° , при этом используют катоды из чистого алюминия, а аноды — из свинца; плотность электрического тока 2—4 a/dm^2 (на катоде). Электролиз осуществляют в деревянных или цементных ваннах. Потенциал разложения сульфата цинка в обычных условиях 2,35 e .

Для электролиза применяют как можно более чистый раствор сульфата цинка. Сульфат цинка получают растворением окиси цинка в разб. H_2SO_4 (ZnO в свою очередь получают прокаливанием концентратов цинковой обманки или смитсонита) и затем

подвергают очистке. При добавлении порошкообразного цинка к загрязненному раствору сульфата цинка осаждаются металлы меньшей, чем у цинка, химической активности. Для отделения цинка и кадмия от других металлов чаще всего используют ионообменные смолы. Отделение цинка и кадмия от лития, натрия, калия, рубидия, цезия, меди, магния, кальция, стронция, бария, алюминия, титана, железа и никеля основано на образовании в солянокислых растворах хлоридов цинка и кадмия, которые можно количественно удерживать на сильно основных анионообменных смолах типа RCl . Для элюирования цинка применяют 2 н. раствор NaOH , содержащий 2% NaCl , а для элюирования кадмия — 1 н. раствор HNO_3 .

ОЧИСТКА СЫРОГО ЦИНКА

Рафинирование сырого цинка (с примесями Pb , Fe , Cd , As , Ga , Ge , Cu и Mn) осуществляют переплавкой в пламенной печи, фракционной перегонкой в вакууме или в атмосфере азота, а также электролитическим путем. Очистка цинка методом переплавки основывается на свойстве расплавленного цинка не смешиваться с железом, свинцом, кадмием и другими металлами. Это свойство позволяет легко отделять цинк от упомянутых металлов простой декантацией, поскольку он обладает меньшим удельным весом. Перед перегонкой удаляют летучие примеси, такие, как мышьяк, сурьма и большая часть свинца и кадмия, которые превращаются в окислы, сульфиды и хлориды, собирающиеся над поверхностью металлического цинка, после чего их отгоняют.

Металлический цинк отливают в форме брусков, прутков, пластинок, листов, проволоки; получают его в виде порошка (цинковая чернь, цинковое зеркало) или в коллоидном состоянии.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

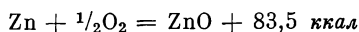
Цинк — блестящий серебристо-белый металл с плотностью $7,13 \text{ г/см}^3$ при 20° (тяжелый металл), т. пл. $419,44^\circ$, т. кип. 906° , твердость 2,5—2,9 по шкале Мооса. Имеет плотную гексагональную структуру кристаллов. Цинк становится пластичным (ковким, тягучим, вязким) при $100\text{—}150^\circ$ и хрупким — выше 200° (при этой температуре он может быть превращен в порошок); он диамагнитен и имеет пять природных изотопов. Загрязнение цинка свинцом или мышьяком вызывает появление хрупкости.

Известны многочисленные сплавы цинка с Al , Cu , Sn , Mg , Ca , Ni , Pb , Cd , Fe , Mn , Sb , Bi , Ag , Hg , Au , Pd , Pt , W , Tl , Hg , Si , La , Ce , Li , Na , Rb и Cs .

С химической точки зрения цинк менее активен, чем щелочные и щелочноземельные металлы, и более активен, чем олово, свинец, медь, ртуть, серебро и золото.

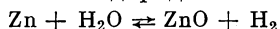
При хранении в сухом воздухе цинк длительное время остается блестящим, однако во влажном воздухе поверхность цинка покрывается тонкой защитной пленкой окисла и основного карбоната, которая в дальнейшем предохраняет металл от коррозионного действия атмосферных реагентов. Благодаря этому свойству цинком покрывают железные листы или пластины (методами электролитического или горячего цинкования) для предохранения их от разрушения.

При сильном нагревании на воздухе цинк воспламеняется и горит ярким сине-зеленым пламенем, образуя

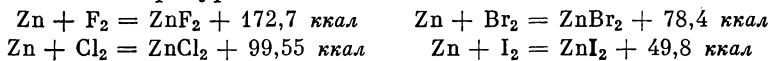


Цинк окисляется кислородом воздуха при нагревании выше 225°, а в токе сухого кислорода — выше 150°.

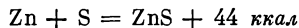
Металлический цинк не разлагает воду при комнатной температуре или кипячении, поскольку в присутствии воды поверхность цинка покрывается $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которая препятствует дальнейшему разрушению металла. Цинк, нагретый почти до температуры плавления, энергично разлагает пары воды с образованием ZnO и выделением водорода:



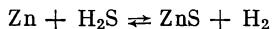
При комнатной температуре во влажном воздухе галогены образуют с цинком соответствующие галогениды. В сухом состоянии галогены взаимодействуют с металлическим цинком при высокой температуре:



Нагревание порошкообразного металлического цинка с порошком серы приводит к образованию ZnS . Реакция экзотермична:



Под действием сероводорода поверхность металлического цинка покрывается плотной защитной пленкой ZnS :



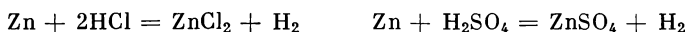
Нагревание металлического цинка в атмосфере газообразного аммиака дает нитрид Zn_3N_2 . Двуокись серы во влажной атмосфере и хлористый тионил взаимодействуют с цинком при нагревании по уравнениям



Цинк непосредственно не вступает в реакции с азотом, углеродом, водородом и другими элементами. Обработка парами фосфора нагретого до 440—780° металлического цинка в атмосфере азота или водорода приводит к образованию Zn_3P_2 и ZnP_2 .

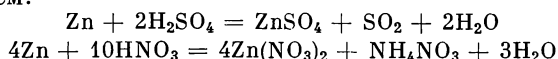
Поскольку нормальный потенциал системы Zn/Zn^{2+} равен $-0,761$ в, металлический цинк легко растворяется в кислотах

и щелочах. При растворении цинка в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4 и др.) образуются соответствующие соли цинка и выделяется водород:

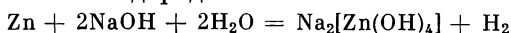


Чистый металлический цинк медленно взаимодействует с разбавленными кислотами, поскольку образующийся атомарный водород покрывает поверхность цинка и выделение водорода уменьшается. При образовании гальванического элемента $\text{Zn} - \text{Cu}$ в HCl (1 : 1) выделение водорода происходит очень интенсивно, и цинк легко растворяется, превращаясь в хлорид. Для образования гальванического элемента $\text{Zn} - \text{Cu}$ в раствор (1 : 1) HCl добавляют несколько капель сульфата меди. Медь, стоящая в электрохимическом ряду напряжений правее цинка, осаждается им, покрывает поверхность цинка и ускоряет таким образом растворение Zn в HCl за счет образования гальванических элементов.

По отношению к конц. H_2SO_4 или HNO_3 цинк является восстановителем:



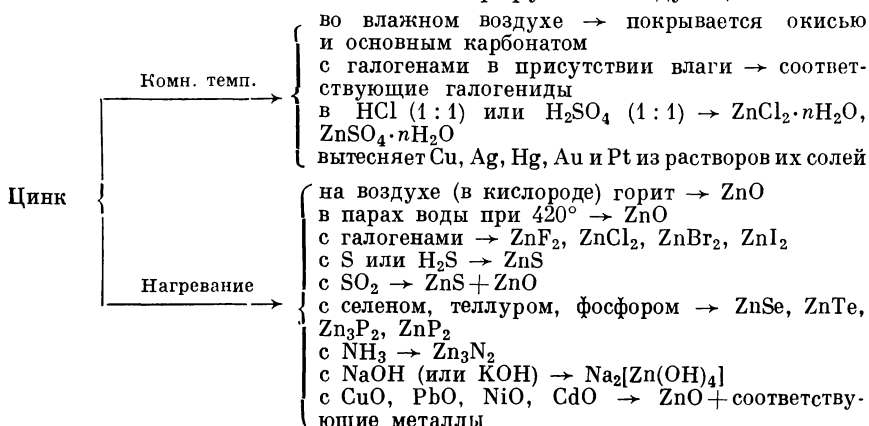
При действии щелочей на металлический цинк образуются гидроксоцинкаты и водород:



Металлический цинк вытесняет менее активные металлы (Cu , Ag , Hg , Au , Pt и др.) из растворов их солей и восстанавливает хромовую, марганцовую и молибденовую кислоты, соли железа(III) и олова(IV). С помощью цинка можно осуществить цинкотермическое разложение многих окислов, например CdO , PbO , CuO и NiO .

Восстанавливая сероуглерод, цинковый порошок раскаляется.

Химические свойства Zn иллюстрируются следующей схемой:



С точки зрения физиологии цинк — необходимый элемент как для организма человека и животных, так и для растений. Цинк входит в состав фермента, имеющегося в красных кровяных тельцах, с помощью которого происходит перенос двуокиси углерода в крови. Для человека и животных чистый цинк не токсичен. Токсичным он становится будучи загрязнен мышьяком, сурьмой, свинцом, кадмием и др. Вдыхание $ZnCl_2$ в больших дозах смертельно.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический цинк применяется для покрытия железных (стальных) листов и проволоки с целью предохранения их от коррозии, для извлечения серебра из серебросодержащего свинца по процессу Паркеса, для получения водорода в результате разложения HCl (1 : 1), для вытеснения металлов (с более низкой химической активностью) из растворов их солей (например, вытеснение Ag или Au из растворов $K[Ag(CN)_2]$, $K[Au(CN)_2]$ или Pb из растворов $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$), для изготовления гальванических элементов, в качестве восстановителя во многих химических реакциях, для получения многочисленных сплавов с медью (латуни), алюминием, магнием, свинцом, оловом и другими металлами.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно много устойчивых соединений электроположительного двухвалентного цинка. Наряду с простыми соединениями цинка(II) выделили многочисленные координационные соединения, в которых цинк входит в состав катиона или аниона.

В соединениях цинк может присутствовать в виде катионов Zn^{2+} , $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ и в виде анионов $[ZnF_3]^-$, $[ZnF_4]^{2-}$, $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[ZnBr_3]^-$, $[ZnBr_4]^{2-}$, $[ZnI_3]^-$, $[ZnI_4]^{2-}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(CN)_6]^{4-}$, $[Zn(OH)_3]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

В табл. 76 приведены формулы и указан цвет ряда соединений цинка(II).

Из простых соединений цинка легко растворяются в воде хлорид, бромид, иодид, сульфат, нитрат и ацетат; плохо растворяются фторид, сульфид, карбонат, ортофосфат и основные соли. Большинство соединений цинка бесцветно.

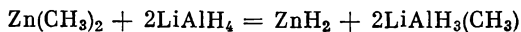
Водные растворы растворимых солей цинка имеют кислую реакцию вследствие гидролиза.

Наряду с неорганическими известны хелатные и металлоорганические соединения цинка.

	Окис- лы	Гидроокись, гидроксосоеди- нения	Фториды, фторосоедине- ния	Хлориды, хло- росоединения	Бромиды, бром- соединения
Сое- дине- ния цин- ка(II)	ZnO белая ZnO ₂ жел- това- то-бе- лая	Zn(OH) ₂ белая амфотерная MeI[Zn(OH) ₃]· ·nH ₂ O Me ₂ I[Zn(OH) ₄]· ·nH ₂ O	ZnF ₂ бесцвет- ный ZnF ₂ ·nH ₂ O Zn(OH)F Zn ₅ (OH) ₈ F ₂ MeI[ZnF ₃] Me ₃ I[ZnF ₄]· ·H ₂ O	ZnCl ₂ белый ZnCl ₂ ·nH ₂ O [Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂ [Zn(NH ₃) ₆]Cl ₂ Zn(OH)Cl Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ · ·H ₂ O Zn ₄ (OH) ₆ Cl ₂ MeI[ZnCl ₃] Me ₂ I[ZnCl ₄] Me ₄ I[ZnCl ₆]	ZnBr ₂ белый ZnBr ₂ ·nH ₂ O [Zn(NH ₃) ₆]Br ₂ Zn(OH)Br·H ₂ O Zn ₅ (OH) ₈ Br ₂ MeI[ZnBr ₃]· ·nH ₂ O Me ₂ I[ZnBr ₄]

Неорганические соединения

Гидрид цинка, ZnH₂, получают действием Zn(CH₃)₂ на LiAlH₄ в эфире при обычной температуре, действием LiAlH₄ на ZnI₂ в эфире при 40°, непосредственным взаимодействием гидрида алюминия с диметилцинком.



Гидрид цинка — нелетучее белое твердое вещество, которое разлагается на элементы при нагревании до 80°. Гидрид цинка плохо растворим в эфире, медленно разлагается в воде, быстро — в водном растворе HCl, взаимодействует с дибораном:

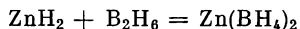
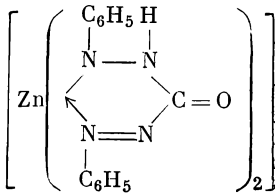
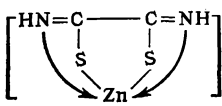
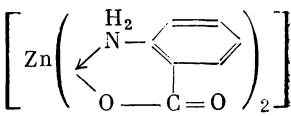
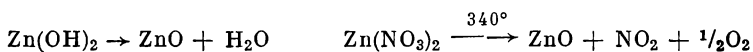
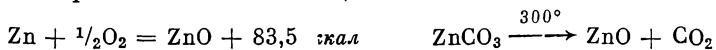


Таблица 76

Иодиды, иодосоединения	Сульфиды	Сульфаты	Карбонаты	Хелатные соединения
ZnI_2 белый $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ $\text{MeI}[\text{ZnI}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2\text{I}[\text{ZnI}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ZnS белый ZnS_2	ZnSO_4 белый $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ $\text{ZnSO}_4 \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ZnCO_3 белый $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ $\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<div style="text-align: center;">  </div> <p>пурпурно-красный</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>желтовато-белый</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>белый</p> $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_2]$, $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$

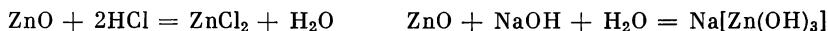
Известен также иодогидрид цинка ZnHI .

Оксид цинка, ZnO , встречается в природе в виде минерала цинкита; в лаборатории может быть получена сжиганием металлического цинка на воздухе или прокаливанием гидроокиси карбоната, нитрата или оксалата цинка.

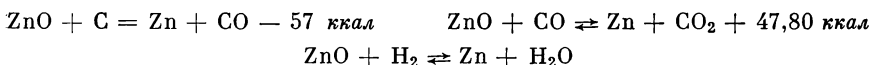


Соединение ZnO представляет собой кристаллы со структурой типа вюртцита белого цвета на холоду или при обычной температуре и желтые при $\sim 250^\circ$, их плотность равна $5,70 \text{ г/см}^3$, твердость 4—5 по шкале Мооса, плавятся при $\sim 2000^\circ$, диамагнитны. ZnO плохо растворима в воде, растворяется в кислотах и щелочах.

с образованием солей, обладает полупроводниковыми, люминесцентными и фотохимическими свойствами.



При нагревании ($\sim 1000^\circ$) ZnO восстанавливается до металлического цинка углеродом, окисью углерода, водородом, метаном, карбидом кальция и ферросилицием.



Окись цинка растворяется при нагревании в SiO_2 или B_2O_3 , образуя стекловидную массу.



Нагревание ZnO с некоторыми окислами металлов приводит к образованию различных цинкатов, например зелени Ринманна CoZnO_2 .

Окись цинка (называемая иначе цинковыми белилами) служит для приготовления масляных красок, для получения некоторых препаратов, используемых в медицине и косметике, в резиновой и керамической промышленности, а также в качестве катализатора при синтезе метанола.

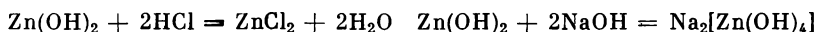
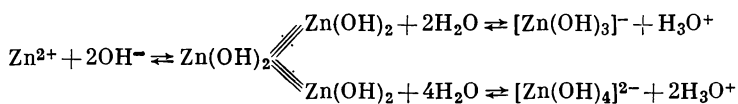
Перекись цинка, $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$, получают в виде желтовато-белого

порошка действием H_2O_2 на эфирный раствор диэтилцинка или амида цинка. Обработка перекисью водорода $\text{Zn}(\text{OH})_2$ дает гидрат перекиси цинка неопределенного состава.

Гидроокись цинка, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, образуется в виде белого объемистого осадка, если растворы солей цинка обработать щелочами.

В кристаллическом состоянии $\text{Zn}(\text{OH})_2$ существует в виде пяти (α -, β -, γ -, δ -, ϵ -) модификаций, из которых при комнатной температуре только ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ устойчива в воде. Модификация α - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ имеет гексагональную структуру, β - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — ромбоэдрическую или гексагональную, γ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — призматическую, δ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — ромбоэдрическую, ϵ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — бипирамидальную структуру.

Гидроокись цинка мало растворима и не разлагается водой при температуре $\sim 39^\circ$; она имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей:

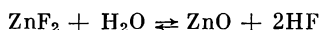


При действии конц. NaOH на $\text{Zn}(\text{OH})_2$ могут образоваться гидроксоцинкаты $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые осаждаются спиртом.

Растворение $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в избытке аммиака дает гидроокись гексамминцинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$.

Фторид цинка, ZnF_2 , получают нагреванием $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $700\text{--}800^\circ$ в токе фтористого водорода или действием газообразного фтора на металлический цинк, ZnBr_2 или ZnS .

Ковалентное соединение ZnF_2 имеет вид бесцветных моноклинных кристаллов с решеткой типа рутила, плотностью $4,84 \text{ г/см}^3$, т. пл. 875° и т. кип. 1500° , фторид цинка плохо растворим в воде и спирте.



При действии плавиковой кислоты на ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$ в присутствии воды или при обработке растворов солей цинка концентрированным раствором KF в платиновой посуде получают бесцветные кристаллы $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $2,53 \text{ г/см}^3$; соединение плохо растворимо в воде.

Известны фтороцинкаты $\text{NH}_4[\text{ZnF}_3]$, $\text{Na}[\text{ZnF}_3]$, $\text{K}[\text{ZnF}_3]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnF}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и основные фториды, например $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{F}_2$.

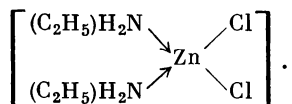
Хлорид цинка, ZnCl_2 , получают нагреванием гранулированного металлического цинка при 420° в токе хлора, действием газообразного хлора на нагретые до 700° ZnO , ZnS , нагреванием (450°) ZnO со смесью Cl_2 и S_2Cl_2 , нагреванием цинка с HgCl_2 , нагреванием ($600\text{--}610^\circ$) кристаллогидратов $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 3, 2^{1/2}, 1^{1/2}, 1$) в токе газообразного HCl.



Хлорид цинка очищают сублимацией при $600\text{--}700^\circ$ в токе хлора.

Ковалентное соединение ZnCl_2 представляет собой расплавляющиеся на воздухе белые кубические кристаллы с решеткой типа CdCl_2 , плотностью $2,91 \text{ г/см}^3$, т. пл. 270° (расплав желтого цвета) и т. кип. 732° . Хлорид цинка легко растворяется в воде, эфире и спирте; благодаря гидролизу его водный раствор имеет кислую реакцию.

Известны кристаллогидраты $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, 3, 2^{1/2}, 1^{1/2}, 1$) и хлоросоли типов $\text{Me}^I[\text{ZnCl}_3]$, $\text{Me}_2^I[\text{ZnCl}_4]$, $\text{Me}_4^I[\text{ZnCl}_6]$, например $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$, $\text{Cs}_2[\text{ZnCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{ZnCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{ZnCl}_6]$, основные хлориды $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, аммиакаты $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 1, 2, 10$), комплексные аммиакаты $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$,

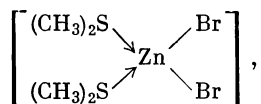


Тетрагидрат хлорида цинка, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, его вернеровская формула $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$.

Кристаллогидраты хлорида цинка осаждают концентрированием (при различных температурах) растворов металлического цинка, окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разбавленной соляной кислоте.

Хлорид цинка применяют в медицине, им пропитывают древесину для предотвращения гниения, используют при изготовлении пергамента и для очистки металлов перед пайкой.

Бромид цинка, ZnBr_2 , получают действием паров брома на нагретый докрасна цинк; это гигроскопичные бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $4,22 \text{ г/см}^3$, т. пл. 394° , т. кип. 670° , легко растворимые в воде, эфире и спирте. Известны кристаллогидраты $\text{ZnBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексные бромиды $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, основные бромиды



$\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Br}_2$, аммиакаты $\text{ZnBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 2, 10$), многочисленные аддукты, например, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$ и бромосоли $\text{NH}_4[\text{ZnBr}_3] \cdot (1 \text{ или } 2) \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnBr}_4]$, $\text{Na}[\text{ZnBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{ZnBr}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{ZnBr}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

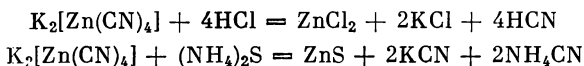
Иодид цинка, ZnI_2 , получают действием паров иода на расплавленный цинк при 600° или обработкой однородной смеси порошка цинка с иодом несколькими каплями воды. Иодид цинка выделяется в виде бесцветных гексагональных кристаллов с решеткой типа CdI_2 , плотностью $4,67 \text{ г/см}^3$, т. пл. 446° и т. кип. 624° . Он растворим в воде, эфире, спирте и кислотах. Известны кристаллогидраты $\text{ZnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, комплексный иодид $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, аммиакаты $\text{ZnI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 2, 4, 5$), аддукты $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ и иодосоли $\text{Na}[\text{ZnI}_3] \cdot (2-3)\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{ZnI}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnI}_4]$.

Цианид цинка, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, образуется путем обработки растворов солей цинка стехиометрически необходимым количеством KCN или NaCN ; соединение представляет собой бесцветные ромбические кристаллы, плохо растворимые в воде. При растворении $\text{Zn}(\text{CN})_2$ в избытке KCN или NaCN образуются растворимые комплексные цианиды типов $\text{Me}_2^I[\text{Zn}(\text{CN})_4]$, $\text{Me}_2^I\text{Zn}[\text{Zn}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.



Соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ получают действием металлического цинка на $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_2]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Оно мало устойчиво и разлагается кислотами или сульфидами

аммония.

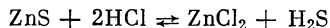


Известно соединение $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Zn}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сульфид цинка, ZnS , встречается в природе в виде минерала цинковой обманки (сфалерита) или вюртцита; в лаборатории может быть получен нагреванием смеси порошкообразного цинка, ZnO или ZnCO_3 с серой, пропусканием смеси азота с CS_2 над нагретым докрасна цинком, действием H_2S на пары хлорида цинка, обработкой растворов солей цинка сульфидом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH} = 2-3$.



Сульфид цинка представляет собой белое аморфное вещество, которое при 1020° в токе сероводорода превращается в вюртцит, прокаливанием при $430-550^\circ$ на воздухе превращается в ZnO и ZnSO_4 , при 600° сульфид с сульфатом цинка дают ZnO и SO_2 , а при 940° ZnSO_4 превращается в ZnO и SO_3 . Сульфид цинка обладает люминесцентными свойствами, он плохо растворим в воде, щелочах и уксусной кислоте и хорошо растворяется в минеральных кислотах с выделением H_2S .



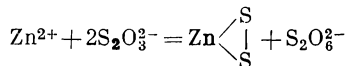
Под давлением 150 ат и при температуре 1850° вюртцит плавится, а при атмосферном давлении и температуре 1180° он сублимируется.

Известен окисульфид $\text{ZnS} \cdot \text{ZnO}$.

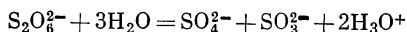
Сульфид цинка служит для изготовления экранов, чувствительных к действию рентгеновских лучей и радиоактивного излучения.

Смесь ZnS с BaSO_4 , называемая «литопоном», применяется в качестве пигмента для приготовления масляных красок.

При действии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на растворы солей цинка при 100° осаждается ZnS_2 , который при $\sim 120^\circ$ разлагается на ZnS и серу:



Дитионат в водной среде разлагается по уравнению



Сульфат цинка, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осаждают путем концентрирования (при $38,12^\circ$) растворов металлического цинка, окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разб. H_2SO_4 .

Соединение $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ представляет собой бесцветные орторомбические кристаллы, изоморфные с кристаллами $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

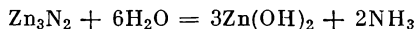
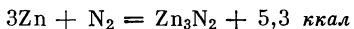
Сульфат цинка имеет плотность $1,97 \text{ г/см}^3$, он легко растворяется в воде, плохо растворим в спирте, полностью дегидратируется при 280° , превращается в ZnO при нагревании выше 770° (точнее при 940°).

Известны также кристаллогидраты $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 6, 4, 2, 1$), безводная соль ZnSO_4 и двойные сульфаты типа $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$). Безводная соль ZnSO_4 может быть получена сульфатирующим прокаливанием цинковой обманки.

Упомянуты многочисленные основные сульфаты $\text{ZnSO}_4 \cdot m\text{ZnO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где m и n имеют различные значения), аммиакаты $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 5, 4, 3, 2$) и двойные соли, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат цинка служит для получения большинства соединений цинка, из него готовят электролиты для цинкования; ZnSO_4 применяется также для пропитки древесины, предотвращающей гниение, и для приготовления фармацевтических препаратов.

Нитрид цинка, Zn_3N_2 , образуется в результате нагревания порошкообразного металлического цинка до 600° в токе аммиака или нагревания амида цинка $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$ до 330° ; это серые кубические кристаллы с плотностью $6,22 \text{ г/см}^3$; они разлагаются водой с выделением аммиака и растворяются в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4):



Известен также нитрид LiZnN .

Амид цинка, $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$, получают нагреванием (150°) диэтилцинка в эфирном растворе с аммиаком; это белый порошок, который разлагается водой и кислотами, превращается в Zn_3N_2 при нагревании до 330° и в ZnO_2 при обработке перекисью водорода в эфирном растворе.

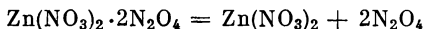
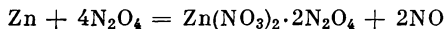
Нитрат цинка, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяется упариванием при обычной температуре раствора, окиси, гидроокиси или карбоната цинка в разб. HNO_3 .

Соединение $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получают в виде бесцветных тетрагональных кристаллов с плотностью $2,130 \text{ г/см}^3$ и т. пл. $36,4^\circ$; при нагревании до 105° они полностью дегидратируются, легко растворяются в воде и спирте.

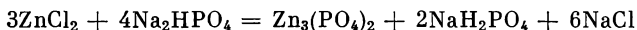
Известны также кристаллогидраты $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 9, 4, 2, 1$), основные соли $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ и многочисленные двойные соли $m\text{Me}^{\text{I}}\text{NO}_3 \cdot \text{ZnSO}_4$, аммиакаты $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

$\cdot n\text{NH}_3$ и аддукты $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$.

Безводный нитрат цинка, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, получают действием жидкой тетраоксида азота N_2O_4 на металлический цинк:



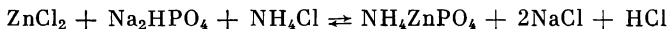
Ортофосфат цинка, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, получают, обрабатывая растворы солей цинка в нейтральной среде раствором $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.



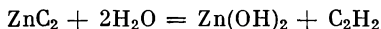
Соединение $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ представляет собой бесцветные ромбические кристаллы с плотностью $4,0 \text{ г/см}^3$ и т. пл. 900° ; они плохо растворимы в воде и спирте.

Тетрагидрат ортофосфата цинка, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, представляет собой диамагнитные синие кристаллы с плотностью $3,11 \text{ г/см}^3$; они плохо растворимы в воде, легко растворяются в разбавленных кислотах с образованием $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а также в аммиаке и карбонате аммония.

При обработке растворов солей цинка раствором $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в слабо аммиачной среде в присутствии солей аммония выпадает ортофосфат цинка и аммония:



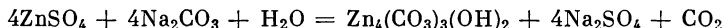
Карбид цинка, ZnC_2 , получают путем пропускания ацетиленов через раствор диэтилцинка в лигроине. Он представляет собой белый порошок, который разлагается водой или кислотами с выделением ацетилена.



Карбонат цинка, ZnCO_3 , встречается в природе в виде минерала смитсонита. Получают его обработкой растворов солей цинка раствором KHCO_3 , насыщенным CO_2 , при 3° или действием двуоксида углерода на водную суспензию $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Приготовленный ZnCO_3 промывают водой методом декантации и сушат при 110° .

Бесцветные тригональные кристаллы ZnCO_3 имеют плотность $4,44 \text{ г/см}^3$, они плохо растворимы в воде, растворяются в кислотах и щелочах, разлагаются при 300° , превращаясь в ZnO .

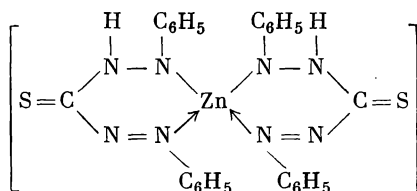
Обработка растворов солей цинка растворами карбонатов щелочных металлов дает основные карбонаты цинка, состав которых меняется в зависимости от условий эксперимента. В качестве примера можно привести следующее уравнение:



В состав основных карбонатов цинка входят карбонат цинка и гидроокись или окись цинка и вода, например $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хелатные соединения

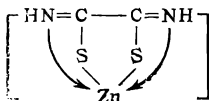
Дитизонат цинка пурпурно-красного цвета образуется при действии раствора дитизона $\text{SC} \begin{matrix} \nearrow \text{NH-NH-C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{N=N-C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ в четыреххлористом углероде или хлороформе на соединения цинка в нейтральной или слабо кислой среде.



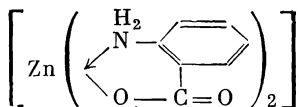
Дитизонат цинка

Подобные хелатные соединения получают и в случае использования солей кадмия, ртути, меди, серебра.

При действии рубеановодородной кислоты на растворы солей цинка, забуферованные ацетатом натрия, образуется желтовато-белый осадок *рубеаната цинка*:



При обработке растворов солей цинка антраниловой (*о*-амино-бензойной) кислотой образуется белый осадок *антранилата цинка*:



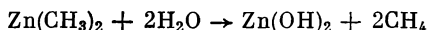
бис-Ацетилацетонатцинк, $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_2]$, представляет собой бесцветное вещество с т. пл. 138° ; оно легко растворяется в воде и бензоле.

В качестве примеров хелатных соединений можно назвать также диоксалатоцинкат $K_2[Zn(C_2O_4)_2 \cdot 7H_2O]$ и дипирофосфатоцинкат $K_6[Zn(P_2O_7)_2]$.

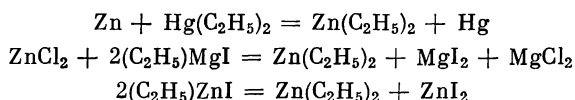
Металлоорганические соединения

Известны следующие цинкоорганические соединения: $Zn(CH_3)_2$, $Zn(C_2H_5)_2$, $Zn(C_3H_7)_2$, $Zn(C_4H_9)_2$, $Zn(C_5H_{11})_2$, $Zn(C_6H_5)_2$, C_6H_5ZnI , $Na[Zn(C_2H_5)_3]$ и др.

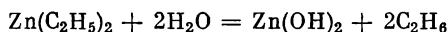
Диметилцинк, $Zn(CH_3)_2$, образуется обработкой металлического цинка иодистым метилом при обычной температуре; это бесцветная жидкость с неприятным запахом, которая имеет плотность $1,245 \text{ г/см}^3$, затвердевает при $-29,2^\circ$, самопроизвольно загорается на воздухе и разлагается водой по уравнению



Диэтилцинк, $Zn(C_2H_5)_2$, получают без доступа воздуха (в атмосфере CO_2) по уравнениям:

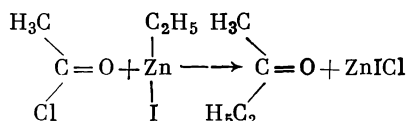


Диэтилцинк представляет собой бесцветную жидкость, которая затвердевает при -30° , кипит при 118° , устойчива, но реакционно-способна, разлагается при температуре выше 200° . Соединение $Zn(C_2H_5)_2$ превращается в $Zn(C_2H_5)_2O_2$ при окислении на воздухе и в ZnO_2 под действием эфирного раствора H_2O_2 . Диэтилцинк взаимодействует с водой, спиртом, аммиаком и кислородсодержащими органическими соединениями.



Дифенилцинк, $Zn(C_6H_5)_2$, образуется при действии дифенилртути на металлический цинк; это белые кристаллы с т. пл. 107° и т. кип. 283° .

Иодид этилцинка, C_2H_5ZnI , получают нагреванием металлического цинка с иодистым этилом при $72,3^\circ$ в атмосфере CO_2 . Он представляет собой белые кристаллы, которые разлагаются на воздухе или в воде, растворяются в смеси этилацетата с толуолом и взаимодействуют с органическими галогенидами, эфирами, кетонами и соединениями, содержащими двойные связи.



Триэтилцинкат(II) натрия, $\text{Na}[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$, получают растворением натрия в диэтилцинке. Он представляет собой бесцветное твердое вещество с т. пл. 27° .

Известен триэтилцинкат(II) лития $\text{Li}[\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$.

Помимо приведенных известны и другие соединения цинка, например: хлорит $\text{Zn}(\text{ClO}_2)_2$, хлорат $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, бромат $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, иодат $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфит ZnSO_3 , дитионит ZnS_2O_4 , политионаты ZnS_2O_6 , ZnS_3O_6 , ZnS_4O_6 , ZnS_5O_6 , пероксосульфат ZnS_2O_8 , тиосульфат ZnS_2O_3 , селенид ZnSe , селенит ZnSeO_3 или $\text{ZnSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, селенат ZnSeO_4 , или $\text{ZnSeO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, теллурид ZnTe , теллуриат ZnTeO_4 , азид $\text{Zn}(\text{N}_3)_2$, нитрит $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фосфиды Zn_3P_2 , Zn_3P_4 , ZnP_2 , ZnP_4 , фосфин ZnHP , гипофосфит $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, фосфит ZnHPO_3 , ортофосфаты $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaZnPO_4 , или $\text{NaZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KZnPO_4 , метафосфаты $\text{Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{ZnP}_6\text{O}_{18}$, дифосфат $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, арсениды Zn_3As_2 , ZnAs_2 , арсенит $\text{Zn}_3(\text{AsO}_3)_2$, ортоарсенат $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, диарсенат $\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_7$, антимониды ZnSb , Zn_3Sb_2 , Zn_4Sb_3 , антимонит ZnSb_2O_4 , антимонат ZnSb_2O_6 , теоантимонат $\text{Zn}_3(\text{SbS}_4)_2$, роданид $\text{Zn}(\text{SCN})_2$, гексацианоферрат(II) $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, цианамид ZnCN_2 , силикат Zn_2SiO_4 , гексафторосиликат $\text{Zn}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, германат Zn_2GeO_4 , станнат $\text{ZnSnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хромат ZnCrO_4 , бихромат $\text{ZnCr}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, молибдат ZnMoO_4 , вольфрамат ZnWO_4 , танталат ZnTa_2O_6 , ванадат $\text{ZnV}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, титанат Zn_2TiO_4 , перренат $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, борат ZnB_2O_4 или $\text{Zn}(\text{BO}_2)_2$, тетрафтороборат $\text{Zn}[\text{BF}_4]_2$, алюминат $\text{Zn}[\text{Al}_2\text{O}_4]$, галлат $\text{Zn}[\text{Ga}_2\text{O}_4]$, индат $\text{Zn}[\text{In}_2\text{O}_4]$, формиат $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$, ацетаты $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, оксалаты $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot m\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тартрат $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

КАДМИЙ Cd

Z = 48; ат. вес = 112,40

Валентность II; заряд 2+

Массовые числа основных природных изотопов 114, 112, 111, 110, 113, 116, 106, 108

Электронная структура атома кадмия: $\text{K} \cdot \text{L} \cdot \text{M} \cdot 4s^2 4p^6 4d^{10} \cdot 5s^2$.

Электронная структура атома кадмия и катиона Cd^{2+} для 4d- и 5s-орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Кадмий был открыт в 1817 г. Штрмейером, который установил, что при действии H_2S на некоторые образцы ZnO , растворенные в HCl , осаждается желтый сульфид какого-то нового металла.

Название «кадмий» происходит от греческого слова *kadmēs* — название минерала, позднее переименованного в «каламин».

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе кадмий не встречается в свободном состоянии, а только в виде соединений (сульфида, окиси, карбоната) в различных минералах, которые сопутствуют почти всем минералам цинка и свинца. Содержание кадмия в земной коре равно $5,0 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

К наиболее важным минералам кадмия относятся следующие.

Пришбрамит, ZnS , — разновидность цинковой обманки (сфалерита); содержит примерно 5% Cd и встречается в виде коричнево-желтых кубических кристаллов с твердостью 3—4 по шкале Мооса.

Эритроцинкит, ZnS , является разновидностью вюртцита, содержащей кадмий; встречается в виде черно-коричневых гексагональных кристаллов с твердостью 3,5—4 по шкале Мооса.

Гринокит, CdS , редкий минерал, он изоморфен вюртциту, сопутствует цинковой обманке и вюртциту; представляет собой оранжево-желтые гексагональные призматические кристаллы с плотностью $4,9 \text{ г/см}^3$ и твердостью 3—3,5 по шкале Мооса.

В числе других минералов кадмия упоминаются монтепонит CdO и отавит $CdCO_3$.

Залежи минералов кадмия найдены на территории СССР, США, Австралии, Бельгии, Чехословакии, Норвегии, Швейцарии, ФРГ, ГДР и Боливии.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАДМИЯ ИЗ РУД
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАДМИЯ

При прокаливании концентратов цинковой обманки (сфалерита) или вюртцита, которые содержат CdS , либо гринокита, смитсонита, содержащих $CdCO_3$, наряду с ZnO получается и CdO . Последний, будучи очень летучим, оседает на наиболее удаленных зонах конденсационных установок. При нагревании концентратов цинковых руд, содержащих соединения кадмия (или смеси ZnO и CdO), с $NaCl$ и углем (коксом) при 964° отгоняется $CdCl_2$.

Сырой металлический кадмий можно получить сухим путем, т. е. восстановлением (при нагревании) CdO углеродом, окисью углерода, водородом или металлическим магнием, а также восстановлением $CdCO_3$ углем, $CdCl_2$ или $CdBr_2$ — водородом или металлическим цинком, CdS или $CdSO_4$ — водородом.

Сырой металлический кадмий получается также в результате вытеснения из растворов его солей металлическим цинком. Чистый металлический кадмий получают электролизом его солей.

Восстановление CdO (загрязненного ZnO) углем осуществляется при $850—900^\circ$ в шамотной реторте. При этой температуре уголь восстанавливает лишь небольшое количество ZnO ; образо-

вавшийся в очень небольшом количестве металлический цинк перегоняется с трудом, поскольку процесс ведут при температуре ниже его точки кипения.

При растворении CdO (загрязненного ZnO) в разб. H_2SO_4 образуется раствор сульфата кадмия, из которого металлический кадмий выделяют порошкообразным цинком или электролитическим путем.

Для получения металлического кадмия катодным восстановлением используют водный раствор $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или раствор $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ с NaCl); катоды алюминиевые, аноды свинцовые, ток плотностью 5—90 а/дм^2 .

ОЧИСТКА

Сырой металлический кадмий очищают физическим, химическим или электролитическим путем.

Физический метод очистки состоит в перегонке сырого кадмия в присутствии угля в вакууме или в атмосфере водорода.

Для очистки химическим путем сырой кадмий растворяют в разб. H_2SO_4 и через образовавшийся раствор барбатируют H_2S , чтобы осадить CdS ; последний получается загрязненным небольшими количествами CuS и ZnS . Растворенную в HCl смесь сульфидов CdS , CuS , ZnS обрабатывают избытком $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ для осаждения CdCO_3 . При этом в растворе остаются соединения меди и цинка. После промывания и высушивания CdCO_3 превращают в CdO прокаливанием. Окись кадмия восстанавливают углем при 850—900° в шамотной реторте.

Для электролитической очистки сырой кадмий растворяют в разб. H_2SO_4 и подвергают электролизу, используя свинцовые аноды и алюминиевые катоды.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кадмий — блестящий серебристо-белый металл (напоминающий олово) с плотной гексагональной структурой кристаллической решетки и плотностью 8,642 г/см^3 (тяжелый металл), с т. пл. 320,9° и т. кип. 778°; пары кадмия желтого цвета. Кадмий токсичен, сублимируется в вакууме при 164°, диамагнитен, имеет твердость 2 по шкале Мооса, мягок, очень ковкий и тягуч в чистом состоянии.

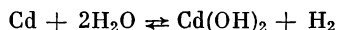
Сгибание кадмиевых стержней сопровождается особым звуком, который напоминает так называемый «крик олова».

Металлический кадмий входит в состав многих сплавов наряду с медью, оловом, серебром, висмутом и цинком. Диаграмма состояния системы $\text{Cd} - \text{Bi}$ приведена в 1-м томе (стр. 513).

С химической точки зрения металлический кадмий во многом напоминает цинк; последний вытесняет кадмий из растворов его солей.

При обычной температуре на воздухе поверхность металлического кадмия быстро становится матовой, покрываясь плотной тонкой защитной пленкой окиси.

Металлический кадмий не взаимодействует с водой при обычной температуре или температуре кипения, поскольку в воде поверхность кадмия также покрывается тонкой защитной пленкой $\text{Cd}(\text{OH})_2$. При высокой температуре кадмий энергично разлагает пары воды с образованием CdO и водорода:



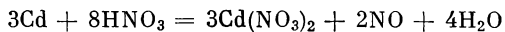
Металлический кадмий взаимодействует с галогенами, кислородом, серой, селеном, теллуром, фосфором и мышьяком при нагревании, образуя соответствующие соединения. Сильное нагревание на воздухе или в кислороде сопровождается воспламенением кадмия, который горит красновато-желтым пламенем, превращаясь в окись CdO коричневого цвета.

Восстановительные свойства кадмия слабее, чем у цинка; кадмий взаимодействует только с водородом и азотом.

В результате нагревания кадмия в токе SO_2 получается смесь CdSO_4 и CdS .

Нормальный потенциал системы Cd/Cd^{2+} равен $-0,402$ в при 25° , т. е. металлический кадмий в электрохимическом ряду расположен между железом и никелем; он медленно растворяется в разбавленных кислотах (HCl , H_2SO_4) при нагревании с образованием солей и выделением водорода.

В горячей разб. HNO_3 кадмий растворяется:



При 350° кадмий вытесняет медь и железо из Cu_2S и FeS .

С физиологической точки зрения металлический кадмий и его растворимые соли токсичны.

При вдыхании паров или порошков металлического кадмия органические кислоты организма образуют с кадмием очень токсичные растворимые соли. Нельзя допускать контакта металлического кадмия с пищевыми продуктами. Отравление кадмием сопровождается нарушением общего состояния организма, анемией, различными симптомами со стороны дыхательной, нервной и сосудистой систем, а также повреждением костей.

Учитывая токсичность кадмия и его соединений, необходимо строго соблюдать правила техники безопасности при работе с кадмием.

ПРИМЕНЕНИЕ

Металлический кадмий служит для приготовления многих сплавов, используется при пайке или сварке серебра и его сплавов, для изготовления фоточеек, чувствительных к ультрафиолетовым лучам, для замещения железа в щелочных аккумуляторах типа эдисоновских, для изготовления подшипников в автомобильной промышленности и для покрытия (кадмирования) железа, стали и сплавов на основе меди или алюминия.

Пары кадмия могут быть использованы для обогрева лабораторных бань, если необходимо поддерживать постоянную температуру.

Амальгаму кадмия применяют при изготовлении нормальных элементов Вестона. Из сплавов Cu — Cd (содержание Cd 0,9—1,2%) изготовляют проводники для систем, применяемых в трамваях и троллейбусах. Сплавы Sn — Cd служат для сварки электрических проводов. Сплавы Ag — Cd применяются в ювелирном деле.

Металлический кадмий входит также в состав легкоплавких

Соединение	Оксид, гидроксид, гидроксоединения	Фториды, фторосоединения	Хлориды, хлоросоединения	Бромиды, бромосоединения
Соединения кадмия (II)	CdO коричнево-желтая или коричнево-красная, основного характера Cd(OH) ₂ белая [Cd(NH ₃) ₄ (OH) ₂] Me ₂ I[Cd(OH) ₄] Me ₂ I ₂ [Cd(OH) ₆]	CdF ₂ белый Cd(OH)F CdF ₂ · ·nCd(OH) ₂ MeI[CdF ₃]	CdCl ₂ бесцветный Cd[CdCl ₄] CdCl ₂ ·nH ₂ O CdCl ₂ ·nNH ₃ CdCl ₂ ·B, 2B или 6B (где B — органическое основание) CdCl ₂ ·nCd(OH) ₂ MeI[CdCl ₃] MeI[CdCl ₃]·nH ₂ O Me ₂ I[CdCl ₄]·nH ₂ O Me ₂ I[CdCl ₆]·nH ₂ O <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \quad \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Cd} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{ccccc} \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{Cd} & & \text{Cd} & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ \text{R}_3\text{P} & & \text{Cl} & & \text{PR}_3 \end{array}$ </div> [Cd(NH ₃) ₆]Cl ₂	CdBr ₂ бесцветный Cd[CdBr ₄] CdBr ₂ ·nH ₂ O CdBr ₂ ·nNH ₃ Cd(OH)Br CdBr ₂ ·Cd(OH) ₂ ·nH ₂ O MeI[CdBr ₃] MeI[CdBr ₃]·nH ₂ O Me ₂ I[CdBr ₄] Me ₂ I[CdBr ₄]·nH ₂ O Me ₄ I[CdBr ₆] <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{R}_3\text{P} \quad \quad \text{Br} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Cd} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_3\text{P} \quad \quad \text{Br} \end{array}$ $\begin{array}{ccccc} \text{Br} & & \text{Br} & & \text{Br} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{Cd} & & \text{Cd} & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ \text{R}_3\text{P} & & \text{Br} & & \text{PR}_3 \end{array}$ </div>

и типографских сплавов; из легкоплавких сплавов делают, например, предохранители для автоклавов.

Кадмий применяют также в урановых реакторах.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известны многочисленные устойчивые соединения электроположительного двухвалентного кадмия.

Наряду с простыми и двойными соединениями известны многие координационные соединения кадмия, поскольку кадмий проявляет склонность к комплексообразованию. В комплексных соединениях кадмия координационные числа могут быть 3, 4 и 6. Известны координационные соединения кадмия типа ацидосолей, гидроксосоединений аминов и хелатных соединений.

Хлорид, бромид, иодид и сульфат кадмия в водных растворах образуют аутокомплексы $\text{Cd}[\text{CdCl}_4]$, $\text{Cd}[\text{CdBr}_4]$, $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$, $\text{Cd}[\text{CdI}_4]$, $\text{Cd}[\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3]$.

В табл. 77 приведены формулы и указан цвет некоторых соединений кадмия.

Таблица 77

Иодиды, иодосоединения	Сульфиды, тиосоли	Сульфаты и карбонаты	Хелатные соединения
CdI_2 бесцветный $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$ $\text{Cd}[\text{CdI}_4]$ $\text{Cd}(\text{OH})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{CdI}_2 \cdot n\text{CdO}$ $\text{CdI}_2 \cdot n\text{NH}_3$ $\text{MeI}[\text{CdI}_3]$ $\text{MeI}[\text{CdI}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{MeI}[\text{CdI}_4]$ $\text{Me}_2[\text{CdI}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{MeII}[\text{CdI}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\left[(\text{H}_3\text{C})_2\text{S} \right]_2 \text{Cd} \begin{matrix} \nearrow \text{I}^- \\ \searrow \text{I}^- \end{matrix}$ $\left[\begin{matrix} \text{R}_3\text{P} \\ \text{R}_3\text{P} \end{matrix} \right] \text{Cd} \begin{matrix} \nearrow \text{I}^- \\ \searrow \text{I}^- \end{matrix}$	CdS желтый $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$ оранжево-желтый Cd_2SCl_2 оранжево-желтый	CdSO_4 бесцветный $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{CdSO}_4 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Me}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MeIISO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cd}[\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3]$ CdCO_3 бесцветный $n\text{CdCO}_3 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2$	$\left[\text{Cd} \left(\begin{array}{c} \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \swarrow \text{S} - \text{C} \searrow \\ \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \right]_2$ <p style="text-align: center;">красный</p> $\left[\text{Cd} \left(\begin{array}{c} \text{N} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{O} \end{array} \text{бензольное кольцо} \right) \right]_2$ <p style="text-align: center;">желтый</p> $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]_2$, $[\text{CdEn}_3] \text{X}_2$ $[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \text{X}_2$ $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \text{X}_2$ $\text{MeI}[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Большинство соединений кадмия бесцветно или белого цвета, за исключением CdO (коричневый), CdS (желтый), $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$ (оранжево-желтый), Cd_2SCl_2 (оранжево-желтый) и многочисленных окрашенных хелатных соединений.

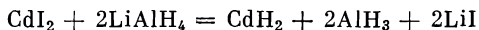
Соли кадмия и сильных кислот растворимы, имеют металлический вкус и очень токсичны, они не склонны к гидролизу.

Известно большое число основных солей кадмия переменного состава, они плохо растворимы в воде. Помимо простых, двойных и координационных соединений выделены металлоорганические производные кадмия.

Многие из соединений кадмия проявляют сходство с соответствующими соединениями цинка.

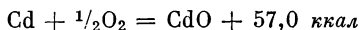
Неорганические соединения

Гидрид кадмия, $(\text{CdH}_2)_n$, получают при температуре -70° действием раствора CdI_2 или $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ в тетрагидрофуране на эфирный раствор LiAlH_4 :



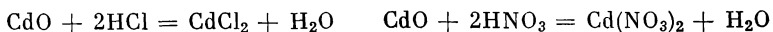
Соединение $(\text{CdH}_2)_n$ представляет собой белое твердое очень неустойчивое вещество, которое разлагается на элементы при -20° , медленно разлагается водой и взаимодействует с BH_3 , превращаясь в $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$.

Оксид кадмия, CdO , встречается в природе в виде минерала монтепонита. Она может быть получена путем сжигания металлического кадмия на воздухе или прокаливании $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$:



Оксид кадмия представляет собой коричнево-желтый аморфный порошок с плотностью $6,95 \text{ г/см}^3$; она может быть выделена также в виде коричнево-красных кубических кристаллов с кристаллической решеткой типа NaCl и плотностью $8,18 \text{ г/см}^3$.

Оксид кадмия тугоплавка (т. пл. 1426°), плохо растворима в воде, имеет основной характер, растворяется в кислотах с образованием солей, превращается в CdCl_2 под действием хлора при сильном нагревании, образует CdS при нагревании с серой до 300° , восстанавливается до металлического кадмия углеродом, магнием, водородом и окисью углерода при нагревании. Может использоваться в качестве катализатора.

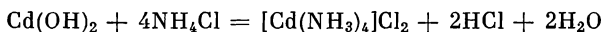
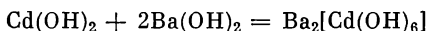
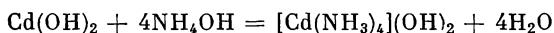
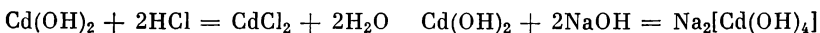


Известна смесь $\text{CdO} \cdot 3\text{CdO}_2$ или Cd_4O_7 .

Гидроокись кадмия, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, образуется в виде студнеобразного белого осадка, если растворы солей кадмия обработать избытком щелочи (NaOH или KOH) при $\text{pH} > 7,8$ или подвергнуть электролизу раствор хлорида кадмия (анод кадмиевый, катод платиновый).

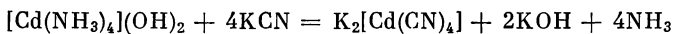
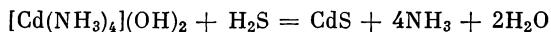
Гидроокись кадмия может существовать либо в виде белого геля, либо в виде белых гексагональных пластинчатых кристаллов, которые имеют слоистую структуру, напоминающую структуру CdI_2 ; плотность $4,79 \text{ г/см}^3$. При прокаливании (300°) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ образуется CdO .

Гидроокись кадмия является веществом амфотерного характера; кислотные свойства у нее выражены значительно слабее, чем у $\text{Zn}(\text{OH})_2$; CdO плохо растворима в воде, при обычной температуре растворяется в кислотах, аммиаке и солях аммония, а при нагревании — в концентрированных растворах гидроокислов щелочных или щелочноземельных металлов.



При разбавлении водой или при кипячении соединения $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ вновь осаждается $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

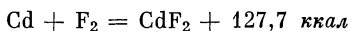
Гидроокись тетраамминкадмия, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, взаимодействует с H_2S или с цианидами щелочных металлов по уравнениям:



Известны гидроксо соединения $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cd}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Cd}(\text{OH})_6]$.

Известны также аддукты гидроокиси кадмия с перекисью кадмия, например $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{CdO}_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{CdO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Фторид кадмия, CdF_2 , получают упариванием раствора металлического кадмия в растворе HF или обработкой при нагревании металлического кадмия, CdO или CdCl_2 в газообразном HF .



Фторид кадмия представляет собой белые кубические кристаллы с плотностью $6,64 \text{ г/см}^3$, т. пл. 1110° и т. кип. 1758° ; он плохо растворим в воде, растворяется в разб. HF и превращается в CdO под действием паров воды при $600\text{—}800^\circ$.

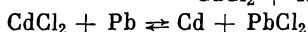
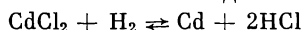
Известны фторосоли $\text{NH}_4[\text{CdF}_3]$, $3\text{Cd}[\text{BeF}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}[\text{BeF}_4] \cdot (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и основные фториды $\text{Cd}(\text{OH})\text{F}$, $\text{CdF}_2 \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2$ (где $n = 2, 4, 6, 9$).

Хлорид кадмия, CdCl_2 , получают действием хлора на нагретые до 586° гранулы металлического кадмия, нагреванием CdO в токе газообразного HCl , нагреванием кристаллогидратов $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 5, 4, 2\frac{1}{2}, 2, 1$) при 120° в атмосфере газообразного HCl .



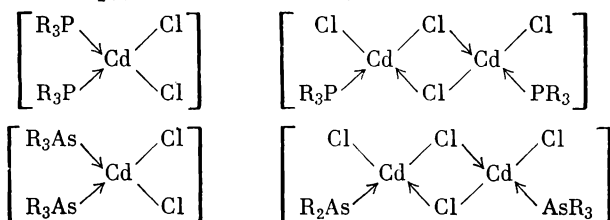
Хлорид кадмия представляет собой бесцветные гексагональные кристаллы со слоистой ионной структурой; плотность $4,047 \text{ г/см}^3$, т. пл. 568° , т. кип. 964° ; CdCl_2 очищают сублимацией в атмосфере азота, соединение очень гигроскопично и легко растворяется в воде и спирте. В водном растворе хлорид кадмия образует аутокомплекс $\text{Cd}[\text{CdCl}_4]$.

Водород, свинец и цинк восстанавливают при нагревании хлорид кадмия до металлического кадмия.



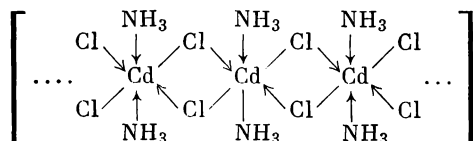
Известны кристаллогидраты $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 5, 4, 2\frac{1}{2}, 2, 1$), основные хлориды $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{Cd}(\text{OH})_2$ (где $n = 1, 2$ и 4), хлоросоли типа $\text{Me}^I[\text{CdCl}_3]$ (где $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), $\text{Me}^I[\text{CdCl}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^I[\text{CdCl}_4]$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), $\text{Me}_2^I[\text{CdCl}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$), $\text{Me}_2^II[\text{CdCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{II} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), аммиакаты $\text{CdCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 10, 6, 4, 2$), аддукты $\text{CdCl}_2 \cdot \text{B}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{B}$ или $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{B}$ (где B — молекула пиридина, α -пиколина, анилина, толуидина, фенилгидразина или пропилендиамин).

Известны координационные соединения:



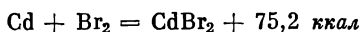
где PR_3 — третичный фосфин, AsR_3 — третичный арсин.

Диаммиакат хлорида кадмия, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, имеет цепочечную структуру, в которой атомы кадмия расположены в центрах октаэдров:



Хлорид гексамминкадмия, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, представляет собой белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде; при хранении на воздухе он превращается в $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, а при нагревании теряет весь аммиак.

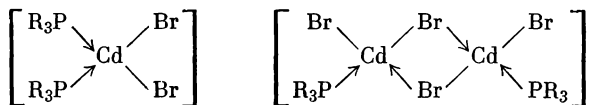
Бромид кадмия, CdBr_2 , получают обработкой парами брома нагретого докрасна металлического кадмия, а также нагреванием $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до 200° и нагреванием CdCO_3 с газообразным HBr .



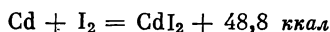
Бромид кадмия представляет собой бесцветные кристаллы со слоистой ионной структурой типа CdI_2 ; плотность $5,196 \text{ г/см}^3$, т. пл. 585° , т. кип. 863° . Бромид кадмия очищают сублимацией в токе азота; он растворим в воде, спирте, эфире и ацетоне, восстанавливается при нагревании водородом или металлическим цинком, оказывает каталитическое действие. В водном растворе бромид кадмия образует аутокомплекс $\text{Cd}[\text{CdBr}_4]$.

Известен кристаллогидрат $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, бромидид CdIBr и основные бромиды кадмия $\text{Cd}(\text{OH})\text{Br} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 2, 6$), бромосоли $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CdBr}_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CdBr}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{CdBr}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{CdBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}^{2+}$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{CdBr}_6]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), аммиакаты $\text{CdBr}_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 4, 3, 2$) и аддукты бромида кадмия с пиридином, α -пиколином, анилином, толуидином, ксилидином, фенилгидразином, бромистоводородной кислотой.

Бромид кадмия образует с третичными фосфинами или арсинами координационные соединения, например:



Иодид кадмия, CdI_2 , получают действием иода на металлический кадмий при нагревании или в присутствии воды, высушиванием в атмосфере HI продукта, полученного выпариванием досуха раствора металлического кадмия или CdCO_3 в растворе HI , и упариванием спиртового раствора CdI_2 , полученного в результате обработки спиртом упаренного досуха продукта взаимодействия $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с KI .



Соединение CdI_2 представляет собой блестящие бесцветные пластинчатые кристаллы с плотностью $5,56 \text{ г/см}^3$, т. пл. 388° и т. кип. 713° ; CdI_2 растворяется в воде, спирте, эфире, почти нерастворим в аммиаке.

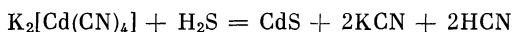
В слоистой решетке CdI_2 (рис. 36) каждый ион Cd^{2+} окружен шестью ионами I^- (которые расположены в плоскости с плотней-

Цианид кадмия представляет собой белый порошок или бесцветные октаэдрические кристаллы с плотностью 2,23 г/см³; он плохо растворим в воде и растворяется в метиламине или в избытке цианидов щелочных металлов с образованием цианосолей.

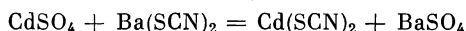
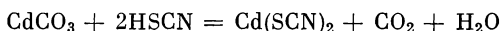


Известны также тетрацианокадматы $\text{Sr}[\text{Cd}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Cd}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Тетрацианокадматы разлагаются сероводородом с образованием сульфидов кадмия, например:

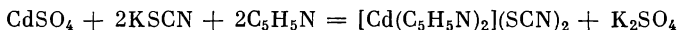


Тиоцианат кадмия, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, получают обработкой $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или CdCO_3 тиоциановой кислотой HSCN или действием раствора сульфата кадмия на раствор тиоцианата бария.



Соединение $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ представляет собой блестящие бесцветные мелкие кристаллы, плохо растворимые в воде, растворимые в растворах тиоцианатов щелочных металлов или аммония с образованием тетрацианокадматов(II) $\text{Me}_2^+[\text{Cd}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$).

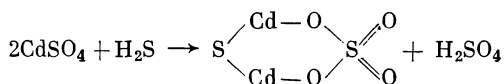
При действии тиоцианатов щелочных металлов или аммония на растворы солей кадмия в присутствии пиридина осаждается соединение $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{SCN})_2$ белого цвета, растворимое в избытке пиридина.



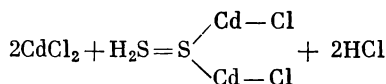
Сульфид кадмия, CdS , встречается в природе в виде редкого минерала гринохита. Он может быть получен в виде желтых гексагональных кристаллов нагреванием металлического кадмия с порошком серы либо пропусканием сероводорода над металлическим кадмием или над CdO , CdCl_2 при нагревании.



Обработка сероводородом растворов солей кадмия при $\text{pH} \approx 0,4$ вызывает осаждение аморфного сульфида кадмия интенсивно-желтого цвета. Если через 0,6 н. раствор сульфата кадмия барбатировать сероводород, образуется оранжево-желтый осадок, состоящий из CdS и $\text{Cd}_2\text{SO}_4\text{S}$:

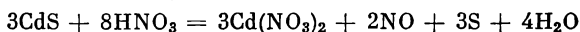
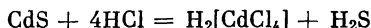


Если сероводород пропускают через 0,6 н. раствор хлорида кадмия, образуется оранжево-желтый осадок CdS и Cd_2SCl_2 :



При барбатиrowании сероводорода через щелочные (аммиачные) разбавленные растворы солей кадмия получают коллоидный сульфид CdS золотисто-желтого цвета, флуоресцирующий и трудно фильтруемый.

Сульфид кадмия плавится при 1750° в атмосфере водорода, превращается в сульфат кадмия под действием влажного воздуха или света и в CdO при прокаливании на воздухе; восстанавливается до металлического кадмия парами воды при высокой температуре, плохо растворим в аммиаке и в растворах солей аммония, растворяется при нагревании в конц. HCl и в разб. HNO_3 и H_2SO_4 , а также в растворах цианидов щелочных металлов:



Сульфид кадмия применяется в качестве желтого пигмента при изготовлении масляных красок.

Известны двойные сульфиды $3\text{CdS} \cdot \text{Na}_2\text{S}$, $3\text{CdS} \cdot \text{K}_2\text{S}$.

Сульфат кадмия, CdSO_4 , образуется путем дегидратации кристаллогидратов $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 7, 6, 4, \frac{5}{2}, \frac{8}{3}$) при нагревании, нагреванием CdS в токе SO_2 или металлического кадмия в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, нагреванием до 100° $2\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с конц. H_2SO_4 , нагреванием $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ с CdO , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ или CdCl_2 .

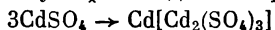
Соединение CdSO_4 образует бесцветные орторомбические призматические кристаллы с плотностью $4,72 \text{ г/см}^3$; они люминесцируют при облучении катодными лучами, растворимы в воде, плохо растворимы в CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}$, превращаются в $\text{CdSO}_4 \cdot \text{CdO}$ и затем в CdO при сильном нагревании.

При нагревании водород восстанавливает CdSO_4 до CdS и затем до металлического кадмия.

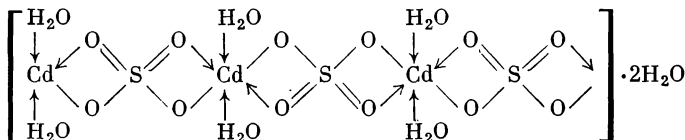
Известны кристаллогидраты $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 7, 6, 4, \frac{5}{2}, \frac{8}{3}, 1$), основные сульфаты $\text{CdSO}_4 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $m = 1, 2, 3, 7/2$), аммиакаты $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 3, 2$), кристаллогидраты сульфата тетраминкадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 4, \frac{5}{2}, 2$), двойные сульфаты $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{SO}_4 \cdot 2\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ и $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}$), $\text{CdSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot$

$\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и аддукты сульфата кадмия с пиридином, фенилгидразином, анилином, толуидином и ксилидином.

В водных растворах сульфат кадмия образует аутокомплексы:



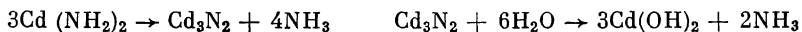
Упаривание водного раствора сульфата кадмия при обычной температуре сопровождается выпадением клиноромбических призматических кристаллов $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с плотностью 2,94—3,09 г/см³.



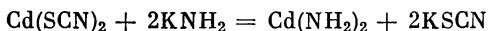
При нагревании до 104° кристаллогидрата $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ образуются мелкие бесцветные кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с плотностью 3,786 г/см³; при нагревании докрасна они разлагаются с образованием CdO .

Сульфат кадмия, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, применяют для получения многих соединений кадмия, при изготовлении нормального элемента Вестона, а также для получения фармацевтических препаратов.

Нитрид кадмия, Cd_3N_2 , получают нагреванием металлического кадмия в атмосфере аммиака или амида кадмия $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$ в вакууме при 180°. Это черный аморфный порошок с плотностью 6,85 г/см³; во влажном воздухе он становится оранжевым и самопроизвольно разлагается при соприкосновении с водой:

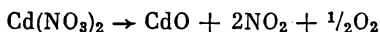


Амид кадмия, $\text{Cd}(\text{NH}_2)_2$, образуется при действии амида калия KNH_2 на родамид кадмия $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ в жидком аммиаке и представляет собой желтовато-белое твердое вещество с плотностью 3,09 г/см³, разлагающееся при нагревании или под действием воды.



Нитрат кадмия, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выпадает при концентрировании (ниже 59,5°) раствора металлического кадмия, окиси, гидроокиси или карбоната кадмия в разбавленной азотной кислоте.

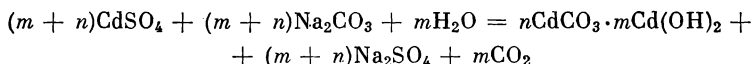
Соединение $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой гигроскопичные бесцветные игольчатые кристаллы с плотностью 2,45 г/см³, т. пл. 59,5° и т. кип. 132°; оно легко растворяется в воде, спирте, жидком аммиаке и этилацетате и плохо растворимо в пиридине. При нагревании $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ступенчато теряет кристаллизационную воду и превращается в безводную соль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, которая плавится при 360° и разлагается при высокой температуре.



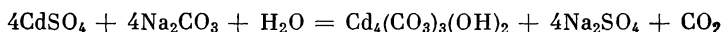
Известны также кристаллогидраты $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 9$ или 2), аммиакаты $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{NH}_3$ (где $n = 6, 4$) и основные нитраты $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $m = 1$ или 3 , а $n = 2$ или 5), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{CdO}$ и др.

Карбонат кадмия, CdCO_3 , встречается в природе в виде редкого минерала отавита и обычно сопутствует смитсониту ZnCO_3 ; имеет вид белого порошка или белых кристаллов с плотностью $4,96 \text{ г/см}^3$, плохо растворим в воде и органических растворителях, растворяется в минеральных кислотах. Карбонат кадмия восстанавливается до металлического кадмия углеродом при нагревании.

При обработке растворов солей кадмия карбонатами щелочных металлов образуются основные карбонаты кадмия, состав которых определяется концентрацией реагирующих растворов и температурой, при которой протекает реакция

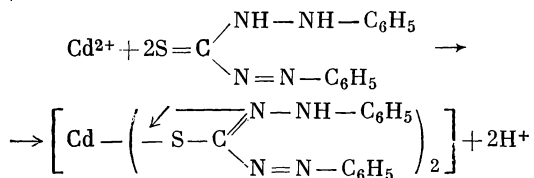


Если $m = 1$ и $n = 3$, уравнение принимает следующий вид:

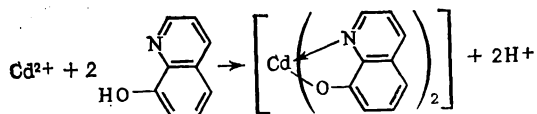


Хелатные соединения

Соединения кадмия с дитизином ($\text{pH} \sim 12,2$) образуют дитизонат кадмия; последний устойчив в щелочной среде и окрашен в красный цвет:



При обработке солей кадмия в слабо кислой или щелочной среде *o*-хинолином образуется осадок оксината кадмия $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лимонно-желтого цвета:



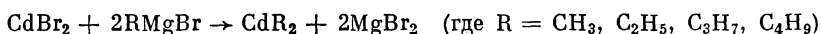
В числе органических реактивов, используемых для получения хелатных соединений кадмия, можно назвать ацетилацетон $\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, этилендиамин $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, α, α' -дипиридил $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, дифенилкарбазон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot$

$\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, *о*-фенантролин $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, ацетат бруцина, оксалаты и тартраты щелочных металлов. Примеры некоторых хелатных соединений кадмия с упомянутыми органическими реагентами: $[\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$, $[\text{CdEn}_3]\text{X}_2$, $[\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)_3]\text{X}_2$, $[\text{Cd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{X}_2$, $\text{Me}^I[\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^I = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+).

Металлоорганические соединения

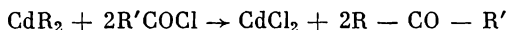
Известны алкильные $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Cd}(\text{изо-C}_4\text{H}_9)_2$ и арильное $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ производные кадмия.

Алкильные производные кадмия получают действием порошка CdCl_2 или CdBr_2 на реактив Гриньяра в эфирном растворе или порошка металлического кадмия на иодистый этил без доступа воздуха.

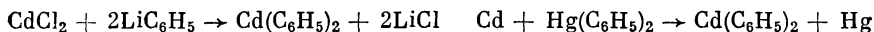


При электролизе раствора NaC_2H_5 в $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ на кадмиевом катоде выделяется $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

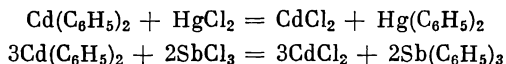
Алкильные производные кадмия — при комнатной температуре маслянистые жидкости, которые разлагаются на свету, выделяя черный порошок металлического кадмия; на воздухе они медленно окисляются, самопроизвольно возгораются при нагревании на воздухе, превращаясь в CdO , взаимодействуют с многочисленными органическими соединениями, имеющими различные функциональные группы.



Дифенилкадмий, $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, получают при нагревании CdCl_2 с фениллитием LiC_6H_5 или при нагревании опилок металлического кадмия с дифенилртутью без доступа воздуха.



Соединение $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ представляет собой бесцветные кристаллы с т. пл. 174° ; оно взаимодействует с HgCl_2 и SbCl_3 по уравнениям:



Помимо приведенных известны и другие соединения кадмия, например: хлорит $\text{Cd}(\text{ClO}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорат $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, перхлорат $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, бромат $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2$, аммиакат бромата $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2\cdot 4\text{NH}_3$, подат $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2$, аммиакат подата $\text{Cd}(\text{IO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, периодаты $\text{Cd}(\text{IO}_4)_2$, CdHIO_5 , $\text{Cd}_3(\text{IO}_5)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, перманганат $\text{Cd}(\text{MnO}_4)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, дитионат $\text{CdS}_2\text{O}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тетратионат $\text{CdS}_4\text{O}_{10}$, тиосульфаты $\text{CdS}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$, сульфит CdSO_3 или $\text{CdSO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CdSO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, амидосульфонат $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, селенид CdSe , иодоселенид $\text{CdI}_2\cdot 3\text{CdSe}$, селениты CdSeO_3 , $3\text{CdSeO}_3\cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, $2\text{CdSeO}_3\cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$, $\text{CdSeO}_3\cdot \text{NH}_3$, селенаты $\text{CdSeO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^I\text{SeO}_4\cdot \text{CdSeO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, теллурид

CdTe, тителлурид $\text{TeS} \cdot 3\text{CdS}$, теллурид CdTeO_3 или $3\text{CdTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, теллурат CdTeO_4 , хроматы CdCrO_4 , $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot 3\text{CdCrO}_4 \cdot \text{CdO}$, $\text{CdCrO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, хромит $\text{Cd}[\text{Cr}_2\text{O}_4]$, феррит $\text{Cd}[\text{Fe}_2\text{O}_4]$, молибдат CdMoO_4 , вольфрамат CdWO_4 , боро-12-вольфрамат $\text{Cd}_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 51\text{H}_2\text{O}$, азид $\text{Cd}(\text{N}_3)_2$, нитриты $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}[\text{Cd}(\text{NO}_2)_3]$, $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CdO}$, фосфиды Cd_2P , Cd_3P , CdP_2 , гипофосфит $\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, $\text{Cd}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, апатиты $[\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6](\text{OH})_2$, $[\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{F}_2$, $[\text{Cd}_5\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6]\text{F}_2$, пирофосфат $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ или $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, метафосфат $\text{CdP}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, тиофосфат $\text{Cd}_3(\text{PS}_4)_2$, арсенид Cd_3As_2 , арсениды $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{O}_6$, $\text{Cd}_2\text{As}_2\text{O}_4$, арсенаты $2\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{CdHAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdH}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CdAs_2O_6 , CdAs_2O_7 , тιοарсенат $\text{Cd}_3(\text{AsS}_4)_2$, антимонид CdSb , антимонат $\text{CdSb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тιοантимонат $\text{Cd}_3(\text{SbS}_4)_2$, тιοкарбонат CdCS_3 , гексацианоферраты(II) $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4\text{Cd}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, гексацианоферраты(III) $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCd}_{10}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_7$, тетрагидрионатомеркурарат $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, цианамид $\text{Cd}(\text{CN}_2)_2$, силикаты Cd_2SiO_4 , CdSiO_3 , гексафторосиликат $\text{Cd}[\text{SiF}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, бораты $\text{Cd}_3(\text{BO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{BO}_2)_2$, ванадаты $\text{K}_4\text{Cd}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, формиаты $\text{Cd}(\text{HCOO})_2$, $\text{Cd}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ацетаты $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1, 2, 3, 15$), $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{CH}_3\text{COOH}$ (где $n = 0,5, 1, 1,5$), оксалаты CdC_2O_4 , $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2, 3$), $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 8(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, какодилат $\text{Cd}\{(\text{CH}_3)_2\text{AsO}\}_2$.

РТУТЬ Hg

$Z = 80$; ат. вес = 200,59

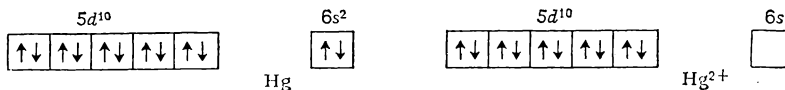
Валентность II

Массовые числа основных изотопов 202, 200,

199, 201, 198, 204, 196

Электронная структура атома ртути: $K \cdot L \cdot M \cdot N \cdot O \cdot 6s^2$.

Электронная структура атома ртути и катиона Hg^{2+} для $5d$ - и $6s$ -орбиталей:



ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Ртуть является одним из первых известных человеку металлов. Она отличается от других металлов агрегатным состоянием при обычной температуре (жидкость), особым блеском и высокой плотностью.

В египетских захоронениях, относящихся к XVI или XV вв. до н. э., были найдены драгоценности из сплавов золота, серебра и ртути. С конца VI в. до н. э. ртуть применяют для извлечения золота или серебра из руд методом амальгамирования, а также для золочения серебра или меди.

В Древнем Риме применялась киноварь для получения пигментов и косметических препаратов.

Алхимики рассматривали ртуть как «spirit metallic» (т. е. носитель металлических свойств); ее считали обязательным компонентом всех металлов. Алхимики открыли методы получения красной окиси HgO , сулемы HgCl_2 и основного сульфата ртути. Они же предложили название «ртуть» в честь планеты Меркурий (VI в. н. э.). Знак Hg для ртути был введен Берцелиусом.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

В природе ртуть редко встречается в самородном виде, но гораздо чаще в виде соединений (сульфида, селенида, теллурида, окиси, хлорида и оксихлорида) в различных минералах. Содержание ртути в земной коре равно $5,0 \cdot 10^{-6}$ вес. %.

В свободном состоянии ртуть встречается в верхних слоях залежей киновари или иногда она сопутствует золоту, серебру и палладию в виде амальгам; образуется при восстановлении природных соединений ртути под действием восстановительных газов или битуминозных пород.

К наиболее важным минералам ртути относятся следующие.

Киноварь, HgS , которая встречается в виде хрупких блестящих красных тригональных кристаллов с плотностью 8,09—8,20 г/см³ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса. Киновари часто сопутствуют сульфиды железа, мышьяка, сурьмы, свинца или цинка, селенид и теллурид ртути, сульфат кальция или бария, кремнезем и известняк. Залежи киновари встречаются на глубине не более 300—400 м.

Киноварь — основной источник получения ртути.

Метакиноварь, HgS , как правило, сопутствует киновари в природе и представляет собой черные кубические кристаллы, которые в отличие от кристаллов киновари хорошо проводят электрический ток.

К другим минералам ртути относятся тиманнит HgSe , колорадоит HgTe , ливингстонит HgSb_4S_7 , каломель Hg_2Cl_2 , монтроидит HgO , эггестонит Hg_4OCl_2 , терлингваит Hg_2OCl .

Залежи минералов ртути найдены на территории Испании, Италии, Югославии, СССР, Франции, Австрии, Чехословакии, США, Канады, Мексики, Аргентины, Перу, Чили, Китая, Японии, Австралии, Филиппинских островов.

В очень малых количествах соединения ртути встречаются в некоторых термальных водах штатов Калифорния и Невада (США), а также в морской воде.

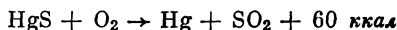
Спектральным путем было установлено присутствие ртути в газообразных и жидких продуктах извержения некоторых вулканов.

Обнаружена ртуть в некоторых метеоритах.

ПОЛУЧЕНИЕ

Ртуть извлекают из минералов или из концентратов минералов (киноварь или ливингстонит). Для обогащения руды киновари применяют ручную сортировку или селективную флотацию.

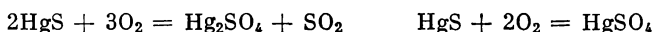
При прокаливании (600—700°) концентратов киновари в струе воздуха образуются ртуть (пары) и двуокись серы:



Пары ртути конденсируются в трубках из нержавеющей стали или монель-металла, и жидкая ртуть стекает в коллекторы. Прокаливанию концентратов ртути осуществляют в шахтных, цилиндрических вертикальных или наклонных вращающихся печах.

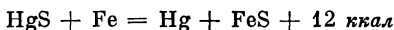
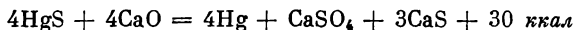
Между печами для прокаливания и конденсационными трубками помещают пылеуловительные камеры, температура которых должна быть выше температуры конденсации ртути.

При температуре прокаливания киновари (350—400°) осуществляется сульфатирование ртути по уравнениям:

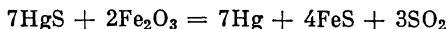


Сульфаты Hg_2SO_4 , HgSO_4 разлагаются только при высокой температуре.

В случае богатых руд, а также при получении небольших количеств ртути, когда нет необходимости в больших печах, ртуть получают нагреванием киновари (или концентратов киновари) с известью или железными опилками при 600—700° в чугуновых ретортах.



Если киноварь содержит Fe_2O_3 , то ртуть может быть получена и по уравнению

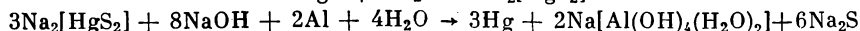
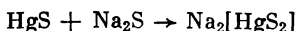


Обычно применяют батарею из 12 реторт, которые помещают в слегка наклонном виде, в нагретые до 600—700° печи.

В случае очень богатых руд или руд, содержащих много сульфидов (пириты, марказиты и стибниты), над поверхностью содержимого реторт пропускают слабый ток воздуха, чтобы избежать возможности конденсации киновари в более холодных частях установки.

Гидрометаллургический процесс переработки киновари (или концентратов киновари) не имеет промышленного применения.

Киноварь растворяют в щелочном растворе сульфида натрия и затем отделяют ртуть с помощью алюминиевого порошка или электролитическим путем.



Для электролиза можно использовать растворы киновари в азотной кислоте.

В лаборатории металлическую ртуть можно получить восстановлением дитутных или ртутных соединений хлоридом олова(II) в солянокислой среде, сульфатом железа(II), двуокисью серы, цинком, алюминием, магнием и другими металлами, химически более активными, чем ртуть.

ОЧИСТКА

Сырая ртуть содержит в качестве примесей Pd, Zn, Cd, Sn, Bi, Cu, Ag, Au, Mg, Al, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W, Mn и Tl.

Очистку осуществляют физическими способами — фильтрованием или перегонкой, а также химическим или электрохимическим путем.

Ртуть фильтруют через фильтровальную бумагу, наколотую иголкой, замшу, сукно или через крупнозернистые тигли для фильтрования.

Перегонка при пониженном давлении с введением небольшого количества воздуха через капилляр в сырую ртуть позволяет получить чистую ртуть, поскольку при этом сочетается эффект окисления воздухом с эффектом перегонки, что обеспечивает максимальное удаление примесей. Для перегонки ртути при пониженном давлении в автоматических аппаратах используют ртуть, предварительно очищенную фильтрованием или химическим путем.

Химическая очистка ртути заключается в барбатировании воздуха через загрязненную ртуть (12—16 час), налитую в сосуд с 10%-ным раствором HNO_3 , и окислении примесей сернокислым раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ либо щелочным (или сернокислым) раствором KMnO_4 . После обработки указанными реактивами ртуть промывают дистиллированной водой и перегоняют. Спектрально чистую ртуть получают электролизом растворов солей ртути, используя анод из загрязненной ртути и катод из платины при контролируемом напряжении.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ртуть представляет собой блестящий серебристо-белый металл с ромбоэдрической решеткой; плотность ее $13,595 \text{ г/см}^3$ (тяжелый металл), температура затвердевания $-38,87^\circ$ (ртуть — единственный жидкий металл при обычной температуре), т. кип. $356,95^\circ$, твердость 1,5 по шкале Мооса (в твердом состоянии).

Электропроводность ртути достаточно мала. В качестве единицы электросопротивления (1 ом) было принято сопротивление ртутного столба длиной 1,063 м и сечением 1 мм^2 при 0° .

Существуют методики приготовления коллоидных растворов ртути в жирах, дисперсной ртути (с диаметром частиц 80—300 *ммк*) и порошка металлической ртути.

Под действием электрических разрядов пары ртути начинают светиться, причем в излучении значительная доля ультрафиолетовых лучей. Благодаря этому свойству кварцевые лампы, заполненные парами ртути, служат источником ультрафиолетового излучения.

Ртуть образует сплавы со многими металлами; сплавы ртути получили название амальгам. К металлам, образующим амальгамы, относятся Na, K, Ag, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, Cu. В зависимости от содержания ртути амальгамы бывают жидкие, твердые и пастообразные. Амальгамы получают простым введением металла (кусочков или порошка) в ртуть или растиранием металла со ртутью в фарфоровой ступке. Амальгамы являются сплавами типа твердых растворов или интерметаллических соединений.

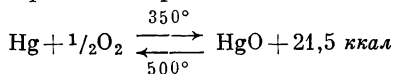
Известны следующие интерметаллические соединения ртути с натрием: NaHg_4 , NaHg_2 , Na_7Hg_8 , NaHg , Na_3Hg_2 , Na_3Hg .

При электролизе водных растворов солей аммония с ртутным катодом или при перемешивании амальгамы натрия с раствором соли аммония образуется мало устойчивая амальгама аммония.

С химической точки зрения ртуть — наименее активный металл из подгруппы цинка.

Под действием электрических разрядов на смесь He, Ne, Ar, Kr или Xe с парами ртути образуются соединения HgHe , HgNe , HgAr , HgKr , HgXe , в которых ртуть связана с указанными газами вандерваальсовыми силами.

При обычной температуре сухой воздух и кислород не действуют на ртуть, но в присутствии следов воды поверхность ртути становится матовой и покрывается серым слоем окиси. При нагревании ртути на воздухе до 350° образуется красная окись HgO , которая при 500° термически разлагается на элементы:



Металлическая ртуть взаимодействует с галогенами при обычной температуре, образуя сначала галогениды Hg_2X_2 , а затем галогениды HgX_2 .

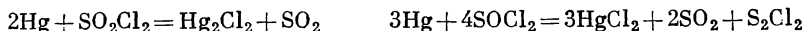
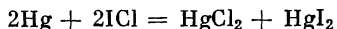
Озон легко окисляет ртуть до Hg_2O — соединение черного цвета.

При растирании ртути с порошкообразной серой, селеном или теллуром в фарфоровом тигле образуются соединения HgS , HgSe , HgTe черного цвета. Ртуть взаимодействует с серой при высокой температуре, образуя красный сульфид ртути HgS .

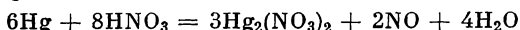
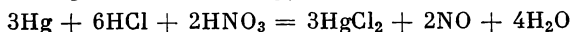
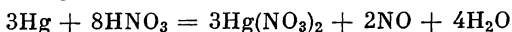
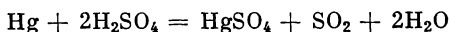
Азот, фосфор, углерод, кремний и бор непосредственно не взаимодействуют со ртутью.

Хлористый водород в присутствии влаги медленно реагирует со ртутью при обычной температуре, образуя Hg_2Cl_2 .

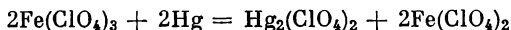
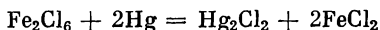
При обычной температуре ртуть вступает в реакцию с газообразными HBr или HI , а ртуть при нагревании — с хлористым иодом, хлористым сульфуром, хлористым тионилем и четыреххлористым углеродом:



Ртуть растворяется в конц. H_2SO_4 , в разб. или конц. HNO_3 и в царской водке при нагревании:



Ртуть легко восстанавливает хлорид и перхлорат железа(III) в растворах:



С физиологической точки зрения ртуть и ее растворимые соединения токсичны. Помня о большой токсичности паров ртути, образующихся даже при комнатной температуре, необходимо соблюдать все меры предосторожности при работе с этим металлом.

ПРИМЕНЕНИЕ

Широкое применение ртути в самых различных областях основано на таких свойствах ртути, как малая упругость пара при обычной температуре и большая упругость пара при высокой температуре, большой удельный вес, малая удельная теплоемкость, низкая тепло- и электропроводность.

Ртуть применяют во многих физических и физико-химических приборах, например, в термометрах, барометрах, манометрах, денситометрах, ареометрах, капиллярных электрометрах, гироскопах для авиации, в элементах Вестона и др. Ртуть используется также в установках для собирания газов, в полярографических установках и для изготовления специальных ламп. В электрических устройствах и приборах применяются ртутные переключатели, прерыватели, предохранители и выпрямители электрического тока.

В многочисленных типах ячеек для электролиза (например, ячейки для получения гидроокисей щелочных металлов) ртуть служит катодом.

Ртуть используют в металлургии для извлечения золота и серебра из руд методом амальгамирования.

Ртуть применяют также для получения амальгам натрия, цинка, висмута, алюминия, свинца, олова, кадмия и других металлов, имеющих разнообразное промышленное применение.

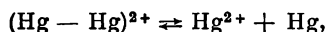
В области органического синтеза ртуть часто служит катализатором.

В плутониевых реакторах жидкая ртуть используется в качестве хладоагента.

СОЕДИНЕНИЯ (ОБЩИЕ СВОЙСТВА)

Известно большое число соединений, в которых ртуть может быть в виде катиона $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ или Hg_2^{2+} , а также катиона Hg^{2+} .

Соединения, содержащие катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$, называют диртутными, а содержащие катион Hg^{2+} — ртутными. Между обоими катионами и металлической ртутью существует равновесие:



которое при обычной температуре и в водных растворах смещено влево, а при нагревании или под действием света и химических реактивов, образующих с катионом Hg^{2+} трудно растворимые и слабо диссоциированные соединения, смещено вправо.

В табл. 78 приведены формулы и указан цвет некоторых диртутных и ртутных соединений.

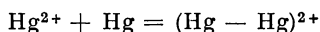
Помимо диртутных и ртутных известно несколько металлоорганических соединений ртути.

Диртутные соединения (соединения одновалентной ртути)

Диртутные соединения содержат катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ или Hg_2^{2+} , в которых атомы ртути соединены между собой ковалентными связями.

Наличие катиона $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ было доказано различными физико-химическими методами во многих диртутных соединениях в твердом, газообразном и растворенном (в воде) состояниях.

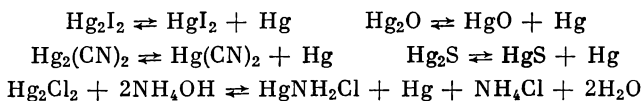
Диртутные соединения могут быть получены из металлической ртути или ее соединений.



В водном растворе катион $(\text{Hg} - \text{Hg})^{2+}$ устойчив при $\text{pH} < 2,5$ и в присутствии металлической ртути.

Диртутные соединения имеют склонность к полимеризации и комплексобразованию, а также к образованию соединений, плохо растворимых в воде, и окрашенных соединений.

Примеры реакций, в которых диртутные соединения разлагаются под действием тепла, света или химических реактивов:



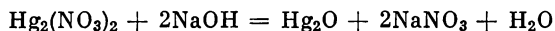
Цинк, алюминий, магний, железо, медь и другие металлы, химически более активные, чем ртуть, вытесняют ртуть из диртутных соединений:



Под действием таких восстановителей, как дихлорид олова в солянокислом растворе, сульфат железа(II) и двуокись серы, соединения диртути восстанавливаются до элементной ртути.

Из растворимых в воде солей диртути можно назвать нитрат, хлорат и перхлорат, а в качестве трудно растворимых — хлорид, бромид, иодид, сульфат, карбонат и все основные соли.

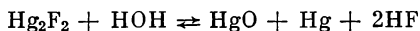
Окись диртути, Hg_2O , образуется (в загрязненном состоянии) при действии щелочей на диртутные соли или сухого воздуха (кислорода) на амальгаму калия при обычной температуре.



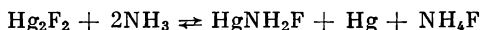
Окись диртути представляет собой оливково-зеленый порошок с плотностью $9,8 \text{ г/см}^3$. Соединение неустойчиво и легко разлагается под действием света или тепла на HgO и металлическую ртуть.

Фторид диртути, $(\text{Hg}_2\text{F}_2)_n$, получают обработкой ртути фтором на холоду, действием 40%-ного раствора HF на Hg_2CO_3 или обработкой Hg_2Cl_2 фторидом серебра.

Полимер фторида диртути представляет собой желтые тетрагональные мелкие кристаллы с плотностью $9,93 \text{ г/см}^3$; они сублимируются при 383° и нормальном давлении, плавятся при 570° , растворяются в воде. Растворение фторида диртути в воде сопровождается гидролитическим разложением, которое ускоряется на свету:

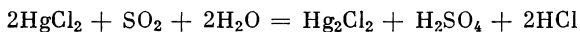
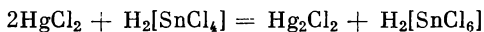
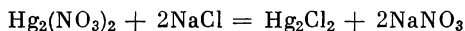
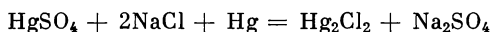


Газообразный аммиак или аммиак в водном растворе взаимодействует с $(\text{Hg}_2\text{F}_2)_n$ по уравнению



Хлорид диртути, $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$, встречается в природе в виде минерала каломели. Он может быть получен действием хлора на избыток ртути, растиранием смеси из 3 ч. ртути и 4 ч. HgCl_2 с небольшим количеством воды (или смеси HgSO_4 , NaCl , Hg), обработкой раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ разб. HCl или хлоридом щелоч-

ного металла, восстановлением хлорида ртути солянокислым раствором хлорида олова(II) или водным раствором двуокиси серы.

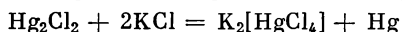
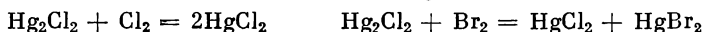
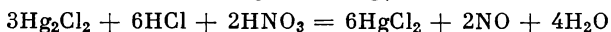
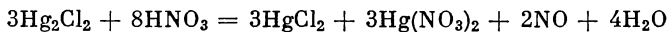


Из растертой смеси $\text{HgSO}_4 + \text{Hg} + 2\text{NaCl}$ (или $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$) каломель $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ выделяют сублимацией при 500° . Полимер хлорида диртути, полученный в растворе, промывают дистиллированной водой, фильтруют с помощью водоструйного насоса и сушат при 105° в темноте.

Соединение $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ представляет собой белые игольчатые микрокристаллы, которые быстро желтеют при нагревании или становятся серыми, разлагаясь на Hg и HgCl_2 . Плотность кристаллов $7,15 \text{ г/см}^3$, твердость 1—2 по шкале Мооса, они сублимируются при 383° и 760 мм рт. ст. , плавятся при 543° (температура определена экстраполированием), плохо растворяются в воде.

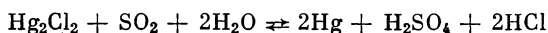
Определением молекулярного веса методами радиокристаллографии, магнетохимии и криоскопии было доказано, что формула каломели соответствует Hg_2Cl_2 . По данным рентгеноструктурного анализа установлено, что тетрагональная решетка каломели состоит из рядов линейных молекул $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$.

Соединение $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ растворяется при нагревании в конц. HNO_3 , царской водке, хлорной и бромной воде и в концентрированных растворах хлоридов, бромидов или иодидов щелочных металлов.

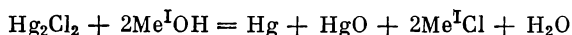


При нагревании сера реагирует с каломелью, давая HgCl_2 и HgS .

Двуокись серы в слабо кислой среде восстанавливает хлорид диртути:

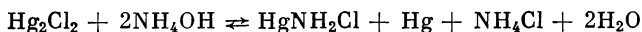


Щелочи взаимодействуют с хлоридом диртути по уравнению



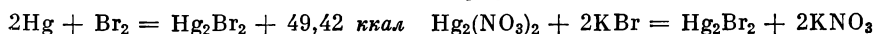
При действии водного раствора аммиака на хлорид диртути образуется черный плохо растворимый продукт, состоящий из хло-

рида амидортути $\text{Hg} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ белого цвета и тонко измельченной металлической ртути черного цвета:



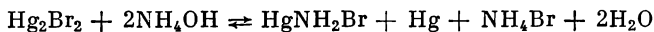
Эта реакция в прошлом служила для определения хлорида диртути, названного «каломелью» по греческому названию *calos — melos*, что означает «черный красивый».

Бромид диртути, Hg_2Br_2 , образуется в результате обработки разбавленных растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ растворами бромидов щелочных или щелочноземельных металлов, действия бромной воды на избыток ртути (на холоду), действия брома на слабо азотнокислый раствор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, нагревания HgBr_2 со стехиометрически необходимым количеством ртути:



Соединение Hg_2Br_2 представляет собой бесцветные тетрагональные кристаллы (плотность $7,71 \text{ г/см}^3$), которые желтеют при нагревании. Бромид диртути плохо растворим в воде, спирте, эфире, ацетоне, метил- и этилацетате; растворяется при нагревании в концентрированных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием солей ртути.

Реакция между аммиаком и Hg_2Br_2 идет по уравнению



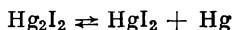
Известен двойной бромид $\text{Hg}_2\text{Br}_2 \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$.

Иодид диртути, Hg_2I_2 , получают в результате взаимодействия растворов иодида щелочного металла и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, при действии ртути на HgI_2 или иодид, смоченный спиртом, путем смешивания $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ с иодом в присутствии небольшого количества воды, действием амальгамы свинца на иод, растворенный в органическом растворителе, обработки металлической ртути метилиодидом или этилиодидом:

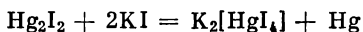
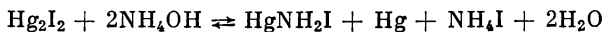
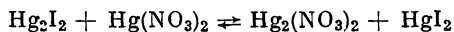


Иодид диртути выделяется в виде диамагнитных сильно дву-преломляющих тетрагональных кристаллов, окрашенных в цвет от желтого до зеленого; плотность их $7,75 \text{ г/см}^3$. Под действием ультрафиолетовых лучей кристаллы флуоресцируют оранжевым цветом, они плохо растворимы в воде, спирте, эфире, хлороформе и сероуглероде, растворяются при нагревании в концентрированных кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) с образованием солей ртути, разлагаются при нагревании или под действием света по

уравнению

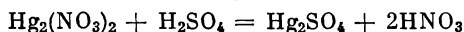
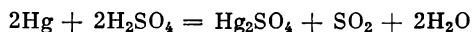


Соединение Hg_2I_2 взаимодействует с нитратом ртути, аммиаком и иодидом калия, взятых в избытке:



Сульфид диртути, Hg_2S , получают обработкой сероводородом $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или смесью $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ хлорида диртути $(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_n$ при 0° ; Hg_2S представляет собой коричневый порошок, плохо растворимый в воде, разлагающийся выше 0° на HgS и металлическую ртуть.

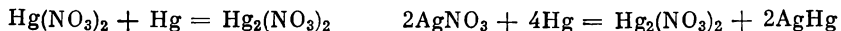
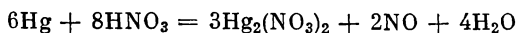
Сульфат диртути, Hg_2SO_4 , получают действием конц. H_2SO_4 на избыток металлической ртути при нагревании, обработкой растворов $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ разб. H_2SO_4 или раствором сульфата щелочного металла, электролизом 5%-ного раствора H_2SO_4 с ртутным анодом, действием диметилсульфата $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ на соединения диртути:



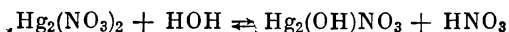
Сульфат диртути представляет собой диамагнитный желтовато-белый кристаллический порошок, кристаллы которого относятся к моноклинной системе, имеют плотность $7,56 \text{ г/см}^3$, плохо растворимы в воде и разлагаются при нагревании на HgSO_4 и ртуть.

Известны кристаллогидрат $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кислая соль $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, основная соль $\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и двойная соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Нитрат диртути, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выпадает из раствора, полученного действием HNO_3 (плотность 1,39) на избыток ртути при комнатной температуре или действием металлической ртути на раствор $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или AgNO_3 .

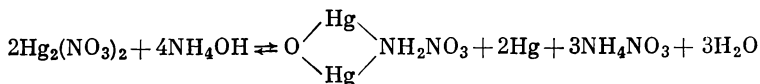


Соединение $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует диамагнитные бесцветные орторомбические кристаллы с плотностью $4,785 \text{ г/см}^3$, которые плавятся при 70° с разложением, растворимы в холодной воде, жидком NH_3 и сероуглероде. Нитрат диртути растворяется в воде с образованием основных солей вследствие гидролиза:

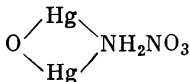


Чтобы избежать образования основных солей, нитрат диртути растворяют в воде, подкисленной HNO_3 .

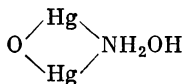
При действии аммиака на нитрат диртути получается нитрат окиси амидодиртути $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{NO}_3$:



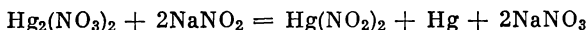
Соединение



является производным ангидрооснования Миллона, которое имеет формулу



Нитрит натрия взаимодействует с нитратом диртути:

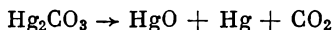


Известны двойные нитраты $\text{Me}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) и основные соли $3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$ (2 или 3) H_2O , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Основные нитраты ртути применяются для приготовления косметических препаратов.

Карбонат диртути, Hg_2CO_3 , образуется при действии основных карбонатов щелочных металлов на растворы нитрата диртути на холоду; это белый порошок с плотностью $5,07 \text{ г/см}^3$, плохо растворимый в воде, разлагающийся теплой водой, чувствительный к действию света.

Нагревание Hg_2CO_3 до 130° вызывает его разложение:



Помимо приведенных известны и другие соединения диртути, например: хлорит $\text{Hg}_2(\text{ClO}_2)_2$, хлорат $\text{Hg}_2(\text{ClO}_3)_2$, перхлорат $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$, бромат $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$, иодат $\text{Hg}_2(\text{IO}_3)_2$, периодаты $\text{Hg}_2(\text{IO}_4)_2$, $\text{Hg}_2(\text{IO}_4)_2 \cdot 2\text{Hg}_2\text{O}$, $(\text{Hg}_2)_2\text{I}_2\text{O}_{12}$, селенид Hg_2Se , тиосульфат $3\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CuS}_2\text{O}_3$, дитионат $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_6$, сульфит Hg_2SO_3 , селениты $m\text{Hg}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{Hg}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $3\text{Hg}_2\text{SeO}_3 \cdot \text{SeO}_2$, селенаты Hg_2SeO_4 , $5\text{Hg}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{Hg}_2\text{O}$, теллурат $\text{Hg}_2(\text{HTeO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, азид $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, нитрид $(\text{Hg}_2)_3\text{N}_2$, нитрит $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$, фосфид $(\text{Hg}_2)_3\text{P}_2$, ортофосфат $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$, метафосфат $\text{Hg}_2(\text{PO}_3)_2$, пиррофосфат $(\text{Hg}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, арсенид $(\text{Hg}_2)_3\text{As}_2$, ортоарсенит $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_3)_2$, метаарсенит $\text{Hg}_2(\text{AsO}_2)_2$, ортоарсенаты $(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Hg}_2\text{AgAsO}_4$, метаарсенат $\text{Hg}_2(\text{AsO}_3)_2$, ортоантимонат $\text{Hg}_2\text{HSbO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ортотиоантимонат $(\text{Hg}_2)_3(\text{SbS}_4)_2$, карбид $\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цианид $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$, аммиакат цианида $\text{Hg}_2(\text{CN})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, цианат $\text{Hg}_2(\text{CNO})_2$, тиоцианат $\text{Hg}_2(\text{CNS})_2$, селеноцианат $\text{Hg}_2(\text{SeCN})_2$.

Ртутные соединения (соединения двухвалентной ртути)

Известно большое число соединений двухвалентной ртути Hg^{2+} , называемых ртутными соединениями, в отличие от соединений одновалентной ртути — диртутных. Ртутные соединения полу-

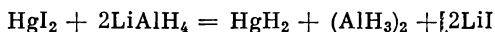
чают окислением ртути, разложением соединений диртути или обработкой галогенами диртутных соединений.

У ртутных соединений ярко выражена способность к комплексообразованию и гидролизу. Хлорид и цианид ртути из-за склонности к образованию аутокомплексов очень слабо ионизированы в воде, хотя и растворяются в ней. Легкость гидролиза обуславливает большое число основных соединений ртути; они плохо растворимы в воде, окрашены в различные цвета — от желтого до коричневого.

Известны координационные соединения ртути, относящиеся к классам ацидоослей, аминов и хелатных соединений. Координационное число ртути может быть 2, 3, 4 и 6.

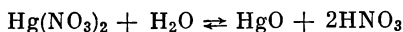
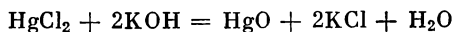
При действии восстановителей на соединения ртути образуются соединения диртути, а затем элементарная руть.

Гидрид ртути, HgH_2 , получают по уравнению

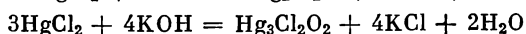


Как HgI_2 , так и LiAlH_4 растворяют в смеси этилового эфира, тетрагидрофурана и бензина, затем растворы, охлажденные жидким воздухом, смешиваются. Температура постепенно повышается до -125° , при этом образуется белый объемистый осадок HgH_2 , который легко разлагается на элементы при -90° .

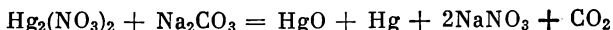
Оксид ртути, HgO , встречается в природе в виде довольно редкого минерала монтроидита. Ее получают окислением ртути при 350° на воздухе (или в кислороде) в присутствии катализаторов — платины или окиси NiO , термическим разложением $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, электролизом 6%-ного раствора NaOH (с ртутным анодом и железным катодом), обработкой щелочами растворов солей ртути, гидролизом нитрата ртути большим избытком горячей воды.



При обработке растворов солей ртути небольшими количествами щелочей образуются основные соли ртути, мало растворимые в воде и окрашенные в коричнево-красный цвет:



Кипячение растворов солей диртути с карбонатом натрия приводит к образованию окиси ртути:



Оксид ртути представляет собой диамагнитные желтые (при диаметре частиц 2 мк) или красные (при диаметре частиц 10—20 мк) орторомбические кристаллы с плотностью 11,08 г/см³, плохо растворимые в воде. Оксид ртути имеет основной характер (растворяется в галогеноводородах и в азотной кислоте и образует основные соли со многими солями ртути), обладает окислительными свойствами, разлагается на элементы при нагревании до 500°.

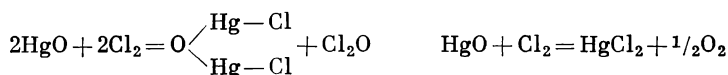
Водород восстанавливает желтую оксид ртути при 50—127° и красную оксид ртути при 90—220°.



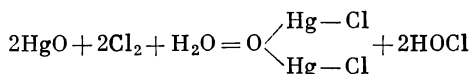
Восстановление HgO водородом катализируется CuO или Al₂O₃.

Нагревание HgO с фтором дает HgF₂, при этом выделяется кислород.

При действии сухого хлора на HgO на холоду образуются оксид хлора Cl₂O и оксихлорид ртути, а при сильном нагревании образуется HgCl₂ и выделяется кислород:

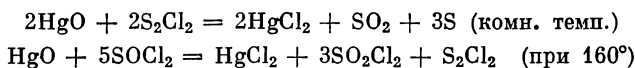


Обработка хлором водной суспензии HgO приводит к образованию HOCl и Hg₂Cl₂O:



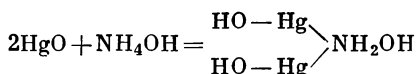
Оксид ртути, взаимодействуя с жидким бромом, парами брома или раствором брома в четыреххлористом углероде, превращается в оксидбромид ртути Hg₂Br₂O. При нагревании HgO с иодом до 100° образуются HgI₂ и Hg(IO₃)₂.

Монохлорид серы S₂Cl₂ и хлористый тионил SOCl₂ взаимодействуют с оксидом ртути по уравнениям:

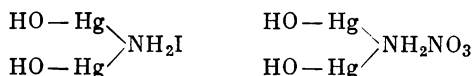


Оксид ртути окисляет натрий или калий в расплаве, магний или алюминий при нагревании, а также элементарный фосфор, фосфорноватистую кислоту H₆P₂O₇ и оксид мышьяка(III) As₂O₃.

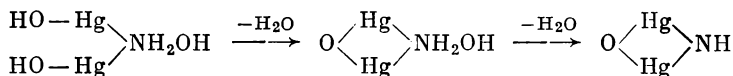
При перемешивании HgO с NH₄OH образуется желтый мелкокристаллический порошок, называемый основанием Миллона:



Соединение плохо растворимо в воде. Нейтрализуя это основание с помощью HI или HNO₃, получают следующие соли:



Если основание Миллона дегидратируют в атмосфере аммиака твердым КОН или нагревают до 125°, образуются гидроокись оксиамидортути (ангидрооснование) и имид оксидртути:



Имид оксидртути представляет собой коричневый порошок, который разлагается со взрывом при ударе или при нагревании до 130°, не обладает основными свойствами и не образует соли с кислотами.

Окись ртути применяется в медицине, в сельском хозяйстве в качестве фунгицида, как катализатор.

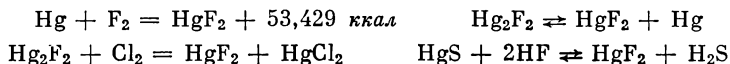
Гидроокись ртути, Hg(OH)₂, осаждается при обработке растворов солей ртути щелочами (pH = 5); соединение обладает амфотерным характером, неустойчиво и легко превращается в HgO.

Диспергированная до коллоидного состояния Hg(OH)₂ может служить бактерицидным средством.

Перекись ртути, HgO₂, образуется при действии 30%-ного раствора H₂O₂ на HgO при 0° или на смесь HgCl₂ с КОН в спиртовом растворе.

Соединение HgO₂ представляет собой красный малоустойчивый порошок; он легко разлагается при ударе или при нагревании.

Фторид ртути, HgF₂, получают обработкой металлической ртути или HgCl₂ газообразным фтором, термическим разложением Hg₂F₂ при 450° и давлении 10 мм рт. ст., действием газообразного хлора на нагретый до 270° Hg₂F₂, обработкой ртути с помощью ClF₃, взаимодействием газообразного HF с HgS при нагревании.

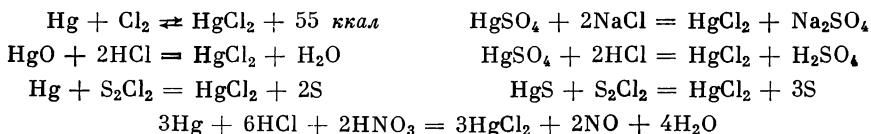


Соединение HgF₂ представляет собой бесцветные октаэдрические кристаллы с плотностью 8,95 г/см³, т. пл. 615° и т. кип. 650°. Оно устойчиво в сухом воздухе даже на свету, но легко превращается в основной фторид ртути Hg(OH)F под действием влаги.

При упаривании на холоду раствора HgO в избытке плавиковой кислоты выпадают желтые кристаллы HgF₂·2H₂O.

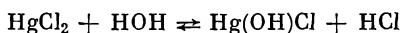
Известны также фторхлорид ртути HgClF, фторбромид ртути HgBrF и фторид амидортути HgNH₂F.

Хлорид ртути (сулема), HgCl_2 , получается прямым взаимодействием элементов при нагревании в цилиндрах из эмалированного чугуна, нагреванием смеси HgSO_4 с NaCl при 300° , упариванием раствора ртути в царской водке, растворением HgO в эквивалентном количестве HCl , а также обработкой HgO хлором при нагревании, действием газообразного HCl на HgSO_4 при 120° и, наконец, обработкой металлической ртути или HgS с помощью S_2Cl_2 :



Сулема образует бесцветные орторомбические мелкие кристаллы с плотностью $5,45 \text{ г/см}^3$, соединение является диэлектриком, т. пл. 277° и т. кип. 304° , легко очищается сублимацией, очень устойчиво на воздухе, токсично, растворяется в воде, спиртах, эфире, ацетоне, бензоле, толуоле, диоксане, хлороформе, пиридине и сероуглероде.

Водные растворы хлорида ртути имеют слабо кислый характер вследствие гидролиза:

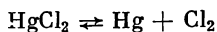


Для объяснения некоторых аномальных свойств растворов хлорида ртути (например, понижение точки замерзания и др.) было высказано предположение, что в растворах молекулы хлорида ртути ассоциированы $(\text{HgCl}_2)_n$ и, следовательно, склонны к образованию аутокомплексов:



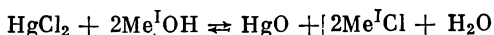
Хлорид ртути в воде находится в очень слабо ионизированном состоянии.

При сильном нагревании хлорид ртути разлагается на элементы:

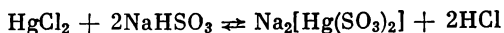


Обработка водных растворов хлорида ртути H_2S , H_2Se или PH_3 вызывает осаждение ряда соединений: $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ (белое), HgS (черное), $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgSe}$ (белое), HgSe (черное), $\text{P}_2(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)_3$ (желтое).

Щелочи взаимодействуют с хлоридом ртути:

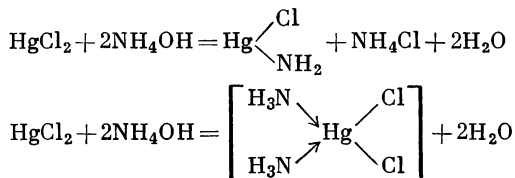


На холоду реакция хлорида ртути с NaHSO_3 идет по уравнению



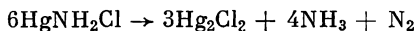
При действии хлоридов щелочных металлов на HgCl_2 образуются хлоромеркураты типов $\text{Me}[\text{HgCl}_3]$ и $\text{Me}_2[\text{HgCl}_4]$, например $\text{K}[\text{HgCl}_3]$, $\text{K}[\text{HgCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{HgCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{HgCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}[\text{HgCl}_3]$, $\text{NH}_4[\text{HgCl}_3]$.

При действии аммиака на HgCl_2 можно получить либо неплавкий белый осадок HgNH_2Cl , либо плавкий белый осадок $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$:

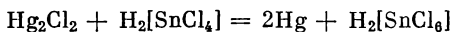
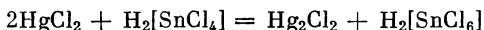


Соединение $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ получают в избытке NH_4Cl .

Сильное нагревание хлорида амидортути вызывает разложение:



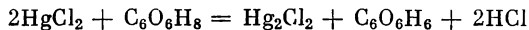
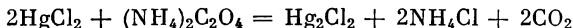
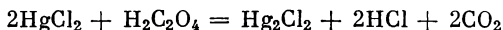
Солянокислый раствор дихлорида олова восстанавливает хлорид ртути до хлорида диртути и затем до элементной ртути.



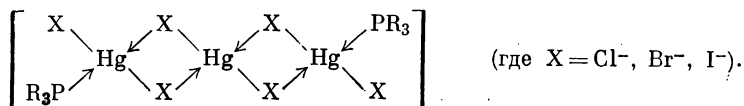
Металлы, более активные, чем ртуть, восстанавливают хлорид ртути до хлорида диртути и затем до металлической ртути.

Гидразин и двуокись серы в водном растворе также восстанавливают HgCl_2 до Hg_2Cl_2 , а затем до металлической ртути.

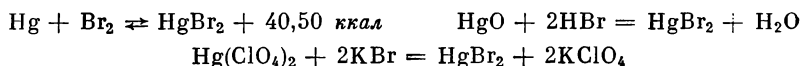
Для восстановления HgCl_2 до Hg_2Cl_2 можно использовать формиат натрия, щавелевую кислоту, оксалаты щелочных металлов, аскорбиновую кислоту и фосфористую кислоту.



Известны смешанные галогеномеркураты, содержащие анионы $[\text{HgX}_4]^{2-}$, $[\text{HgX}_3\text{Y}]^{2-}$, $[\text{HgX}_2\text{Y}_2]^{2-}$, $[\text{HgXY}_3]^{2-}$, $[\text{HgY}_4]^{2-}$ (где X и Y = Cl^- , Br^- , I^- , CN^-); известны также оксихлориды $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$, $\text{Hg}_3\text{Cl}_4\text{O}$, $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$, $\text{Hg}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ и комплексные хлориды $[\text{Hg}(\text{NH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{HgEn}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{HgEn}_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{Cl}_2$,



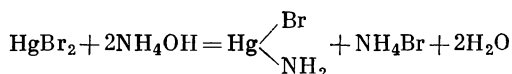
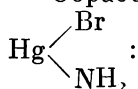
Бромид ртути, HgBr_2 , образуется при действии избытка брома на слегка нагретую под слоем воды металлическую ртуть, обработкой металлической ртути в нагретой стеклянной трубке парами брома, увлекаемыми током азота, действием бромидов щелочных металлов на растворы $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, растворением HgO в эквивалентном количестве HBr .



Соединение HgBr_2 представляет собой диамагнитные блестящие бесцветные орторомбические игольчатые кристаллы с плотностью $6,064 \text{ г/см}^3$, т. пл. $238,5^\circ$ и т. кип. 319° . Бромид ртути разлагается на элементы при высокой температуре и растворяется в воде, спиртах, эфире, ацетоне, бензоле, диоксане, пиридине, сероуглероде и этилендиаминах.

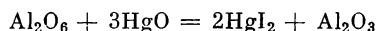
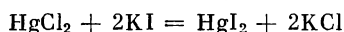
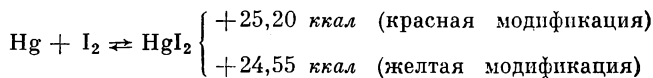
Гидролиз бромида ртути дает основной бромид ртути $\text{Hg}(\text{OH})\text{Br}$.

Обработкой HgBr_2 аммиаком получают бромид амидортути



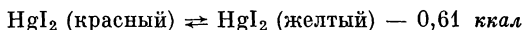
Известны бромомеркураты $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgBr}_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgBr}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HgBr}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Pb}^{2+}$), смешанные галогеномеркураты, содержащие анионы $[\text{HgBrCl}_3]^{2-}$, $[\text{HgBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{HgBr}_3\text{Cl}]^{2-}$, $[\text{HgIBr}_3]^{2-}$, $[\text{HgI}_2\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{HgI}_3\text{Br}]^{2-}$, и комплексные бромиды $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$, $\text{R}_3(\text{P или As})_2(\text{HgBr}_2)_n$ (где $n = 1, 2, 3, 4$).

Иодид ртути, HgI_2 , получают в результате растирания ртути с иодом в присутствии небольшого количества воды или спирта, при действии иода на HgO или $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в воде, по реакции KI с HgCl_2 , взятых в эквивалентных количествах в виде $0,02 \text{ M}$ растворов, при действии CH_3I или $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ на соли ртути, нагреванием до 230° смеси HgO и Al_2I_6 .



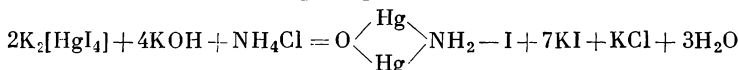
Ковалентное соединение HgI_2 представляет собой блестящие красные кристаллы с тетрагональной решеткой и плотностью $6,276 \text{ г/см}^3$, устойчивые при температурах ниже 127° , или желтые

орторомбические кристаллы с плотностью 6,225 г/см³, устойчивые в интервале от 127° до температуры плавления. Обе модификации иодида ртути находятся в равновесии:



Иодид ртути диамагнитен, имеет т. пл. 259°, т. кип. 354°, разлагается при высокой температуре на элементы, плохо растворим в воде, растворяется в растворах иодидов щелочных металлов, спирте, эфире, ацетоне, бензоле, диоксане, пиридине, хлороформе, бромформе, четыреххлористом углероде и этилендиамина. Если HgI_2 растворяют в избытке KI , то получают почти бесцветный раствор, из которого при хранении в эксикаторе над конц. H_2SO_4 выпадают светло-желтые кристаллы $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Щелочной раствор соединения $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ называется реактивом Несслера; он служит для качественного определения аммиака или солей аммония, например:



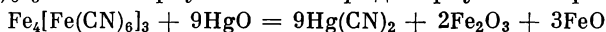
Иодид оксиамидодиртути, $\text{Hg}_2\text{ONH}_2\text{I}$, образуется в виде коричневого осадка.

Известно большое число иодомеркуратов, соответствующих следующим формулам: $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgI}_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgI}_3(\text{H}_2\text{O})]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HgI}_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ или $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), $\text{Me}^{\text{III}}[\text{HgI}_3]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgI}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Cu}^+$), $\text{Me}^{\text{I}}[\text{HgI}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ag}^+$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HgI}_4]$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, [\text{NiEn}_3]^{2+}$), $\text{Me}^{\text{II}}[\text{HgI}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$).

Соединение $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$ плохо растворимо в воде и существует в виде двух модификаций: а именно: $\alpha\text{-Ag}_2[\text{HgI}_4]$ — золотисто-желтые тетрагональные кристаллы с плотностью 6,02 г/см³, устойчивые ниже 50,7°, и $\beta\text{-Ag}_2[\text{HgI}_4]$ — красные кубические кристаллы, устойчивые в интервале от 50,7° до температуры разложения (158°).

Известны оксиоидиды $\text{Hg}_3\text{I}_2\text{O}_2$, $\text{Hg}_3\text{I}_4\text{O}$, $\text{Hg}_4\text{I}_2\text{O}_3$, иодид амидортути HgNH_2I , двойная соль $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ и комплексные иодиды $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{I}_2$, $[\text{Hg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{I}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2]\text{I}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{I}_2$, $[\text{Hg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2]\text{I}_2$, $\text{R}_3(\text{P} \text{ или } \text{As})_2(\text{HgI}_2)_n$ (где $n = 1, 2, 3$ и 4).

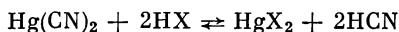
Цианид ртути, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, получают растворением HgO в растворе HCN , обработкой раствора HgSO_4 (слабо подкисленного H_2SO_4) 10%-ным раствором KCN , обработкой берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ окисью ртути или хлоридом ртути и горячей водой.



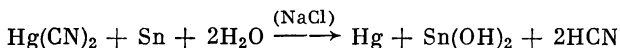
Белые тетрагональные диамагнитные кристаллы $\text{Hg}(\text{CN})_2$ очень токсичны, имеют плотность 4,0 г/см³, разлагаются на Hg и $(\text{CN})_2$

при 320°, растворяются в спиртах, анилине, пиридине, хинолине, жидком NH_3 и аммиачных растворах, в воде растворяются хуже, чем хлориды ртути.

Цианид ртути взаимодействует с концентрированными растворами галогеноводородов по уравнению



Металлическое олово разлагает цианид ртути в присутствии NaCl или нитратов щелочных металлов:



Сероводород с $\text{Hg}(\text{CN})_2$ образует HgS .

Известны цианомеркураты типов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{CN})_3]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}$), $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Hg}(\text{CN})_4]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ti}^+, \frac{1}{2}\text{Sr}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Ba}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Zn}^{2+}, \frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$ и др.) и смешанные ацидомеркураты типов $\text{Me}^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}]$ (где $\text{Me}^{\text{I}} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ и $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$), $\text{Me}_2^{\text{II}}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}_2]$, $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}]_2$, (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$), $\text{Me}^{\text{III}}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{X}]_3$ (где $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ и $\text{X} = \text{SCN}^-$).

Получены также аммиакаты $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (где $n = 1$ или 2) и оксидцианид ртути $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$.

Тиоцианат ртути, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, получают обработкой водного раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ или HgCl_2 раствором KSCN , взятым в эквивалентном количестве, или действием раствора HSCN на окись ртути.

Соединение $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ представляет собой белые игольчатые кристаллы, которые легко разлагаются при нагревании или под действием света, плохо растворимы в воде и растворяются в ацетоне и концентрированных растворах тиоцианатов щелочных металлов.

Если тиоцианат ртути смешать с небольшим количеством раствора крахмала, а затем полученную пасту высушить в виде палочек, то при нагревании приготовленный таким образом роданид горит синим пламенем, образуя объемистый остаток, по внешнему виду напоминающий змею («змея фараона»).

Известен основной тиоцианат ртути $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HgO}$ и ряд тиоцианатомеркуратов, содержащих анионы $[\text{Hg}(\text{SCN})_3]^-$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_5]^{3-}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{SCN})_2\text{Br}_2]^{2-}$.

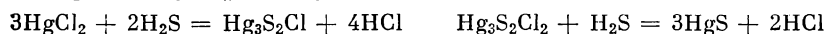
Сульфид ртути, HgS , встречается в природе в виде минерала киповари (красные тригональные кристаллы) или в виде минерала метакиновари (черные кубические кристаллы).

Красный сульфид ртути HgS (киноварь) можно получить сублимацией смеси ртути (или HgO , $2\text{HgSO}_4 \cdot \text{HgO}$ и др.) с серой при 600° в токе азота, обработкой ртути водными растворами сульфидов или полисульфидов щелочных металлов при 50—60°; он также выделяется при хранении черного сульфида ртути HgS в теплых

концентрированных растворах полисульфидов щелочных металлов и при действии раствора тиосульфата натрия на хлорид ртути.

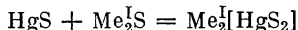
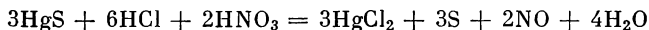
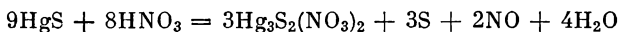
Черный аморфный сульфид ртути HgS выпадает в осадок при барботировании сероводорода через водные растворы солей ртути, в результате действия раствора сульфида щелочного металла на соль ртути, при взаимодействии разбавленного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с раствором $\text{HgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$, при растирании смеси ртути с серным цветом.

Под действием H_2S из раствора HgCl_2 сначала выделяется белый осадок хлоросоли ртути Hg_2SCL_2 или $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, который затем становится желтым, коричневым и, наконец, превращается в черный сульфид HgS :



Красная модификация HgS представляет собой тригональные кристаллы с плотностью $8,1 \text{ г/см}^3$ и твердостью 2—2,5 по шкале Мооса; эта модификация очень устойчива.

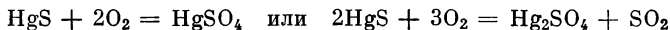
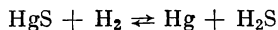
Черная модификация HgS обладает кристаллической структурой, аналогичной цинковой обманке; плотность ее $7,67—7,69 \text{ г/см}^3$, твердость 3,3 по шкале Мооса. При нагревании до 344° черная модификация превращается в красную, она плохо растворяется в воде, разбавленных кислотах, сульфиде аммония и щелочах при обычной температуре, лучше — в сульфиде щелочных металлов, при нагревании же растворяется в конц. HNO_3 и царской водке:



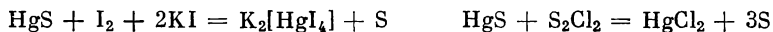
Тиосоли ртути в водных растворах гидролизуются:



При нагревании сульфид ртути вступает в реакции с водородом и кислородом:



Он также взаимодействует с водным раствором иода в KI и с S_2Cl_2 :



В присутствии воды некоторые металлы, например Zn , Cu — при обычной температуре или Sn , Pb , Ag , Bi , Fe — при нагревании, вытесняют ртуть из сульфида ртути и соединяются с серой.

Известны многочисленные двойные сульфиды, например $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{HgS}$ (5 или 7) H_2O — серебристые иглы, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{HgS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ —

золотисто-желтые пластинки, $K_2S \cdot 5HgS \cdot 5H_2O$ — черные или красные кристаллы, $K_2S \cdot 2HgS$ — зеленые пластинки, а также $HgS \cdot MoS_2$, $HgS \cdot WS_2$, $HgS \cdot MoS_3$, $HgS \cdot WS_3$, $3HgS \cdot Sb_2S_5$ и др.

Сульфат ртути, $HgSO_4$, выделяют упариванием при высокой температуре раствора, полученного растворением при нагревании ртути или HgO в конц. H_2SO_4 :



Можно также получить $HgSO_4$ обработкой $(CH_3)_2SO_4$ соединений ртути (HgO , $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgCO_3 \cdot 2H_2O$).

Сульфат ртути представляет собой диамагнитные белые орторомбические мелкие кристаллы, которые чернеют на свету, желтеют и затем становятся красными при нагревании; плотность $HgSO_4$ 6,47 г/см³, он разлагается при нагревании на воздухе до $\sim 550^\circ$ (т. пл. 850°) и гидролизуется в воде, превращаясь в трудно растворимый желтый основной сульфат $HgSO_4 \cdot 2HgO$:

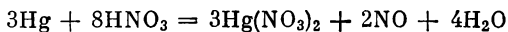


Хлор или бром с $HgSO_4$ в присутствии воды образуют хлорид или бромид ртути.

Известны также основные соли $2HgSO_4 \cdot HgO$, $HgSO_4 \cdot HgO \cdot Hg_2O$, двойные сульфаты $Me^I_2SO_4 \cdot 3HgSO_4 \cdot 2H_2O$ (где $Me^I = K^+$ или NH_4^+), а также аддукты $HgSO_4 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$, $2HgSO_4 \cdot HgO \cdot HgS \cdot 4H_2O$, $3HgSO_4 \cdot HgO \cdot 2HgS \cdot 4H_2O$.

Сульфат ртути применяют в качестве катализатора.

Нитрат ртути, $Hg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, образуется при растворении ртути или HgO в $\sim 26\%$ -ной HNO_3 при 30° :



Из водного раствора нитрата ртути при различных температурах и в присутствии определенных дегидратантов можно выделить кристаллогидраты $Hg(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (где $n = 1/2, 1, 2$ и 8).

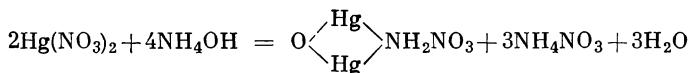
Соединение $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2H_2O$ представляет собой прозрачные бесцветные кристаллы с плотностью 4,3 г/см³ и т. пл. 145° .

Соединение $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ — диамагнитные бесцветные ромбические кристаллы с т. пл. 16° .

Нитрат ртути растворяется в разб. HNO_3 или ацетоне, мало растворим в конц. HNO_3 , гидролизуется водой, превращаясь в трудно растворимые основные соли $Hg(OH)NO_3$, $Hg_3O_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ или $Hg_3O_2(NO_3)_2$ желтого цвета.

Обработка насыщенного раствора нитрата ртути аммиаком в присутствии NH_4NO_3 приводит к образованию комплексного нитрата $[Hg(NH_3)_2](NO_3)_2$, $[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2$. При действии аммиака на разбавленные растворы нитрата ртути (в отсутствие солей

аммония) выпадает осадок белого нитрата оксиамидодиртути:

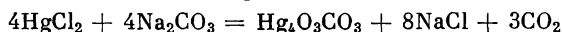
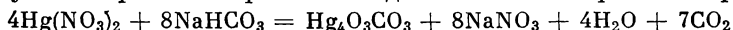


Пропускание фосфина через раствор нитрата ртути сопровождается осаждением соединения $\text{Hg}_3\text{P}_2 \cdot 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgO}$ белого цвета, которое разлагается со взрывом при нагревании или при ударе.

Известны также основные нитраты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Me}^{\text{II}} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) и аддукты $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{HgS}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgBr}_2$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgI}_2$.

Из нитрата ртути получают большинство соединений ртути.

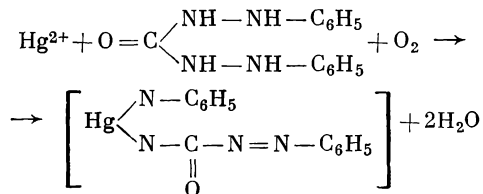
Основные карбонаты ртути. При обработке раствора нитрата ртути кислыми карбонатами щелочных металлов или раствором хлорида ртути с большим избытком карбоната щелочного металла образуется коричнево-красный осадок основных карбонатов ртути.



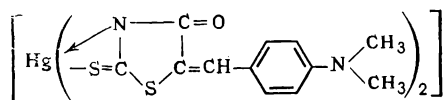
Известен также основной карбонат $\text{HgCO}_3 \cdot 2\text{HgO}$ или $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{CO}_3$.

Хелатные соединения

Обработка нейтральных или слабо кислых растворов солей диртути или ртути 1%-ным спиртовым раствором дифенилкарбазида в присутствии твердого карбоната натрия приводит к образованию растворимых хелатных соединений фиолетово-синего цвета:



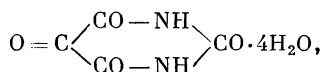
При взаимодействии нейтральных или слабо азотнокислых растворов солей ртути *n*-диметиламинобензильденпроламином образуется хелатное соединение красного цвета:



Реакция ацетилацетоната натрия с хлоридом ртути в водном растворе дает ацетилацетонат ртути $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{O}_2\text{N}_7)_2]$ белого цвета;

соединение плохо растворимо в органических растворителях и легко растворяется в воде.

В качестве примеров хелатных соединений ртути упоминаются диоксалатомеркураты $\text{Me}_2[\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, галогениды трисэтилендиаминртути $[\text{HgEn}_3]\text{X}_2$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) и соединения, полученные обработкой растворов солей ртути дитизоном $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, аллоксаном



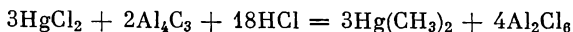
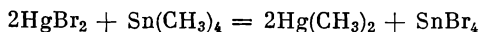
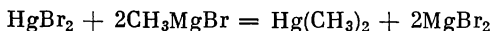
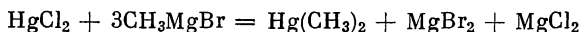
β -аминонафталидтиогликолевой кислотой, антраниловой кислотой $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ и др.

Металлоорганические соединения

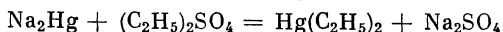
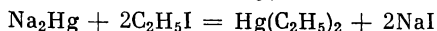
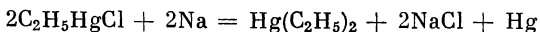
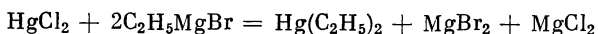
Известны многочисленные алкильные и арильные производные ртути, галогениды алкил- и арилртути, гидроокислы алкилртути, циклопентадиенильные соединения, галогениды циклопентадиенилртути и ацетиленовые производные.

Примеры алкильных и арильных производных ртути: $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2)_2$. Известны галогениды алкил- и арилртути CH_3HgX , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), $\text{C}_4\text{H}_9\text{HgX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{HgBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$, гидроокиси алкилртути CH_3HgOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgOH}$, циклопентадиенильные соединения $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{HgX}$ (где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$) и ацетиленовые производные $\text{R} - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{R}$ (где $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_9H_{19}).

Диметилртуть, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 92° (пары токсичны); ее можно получить по реакциям:



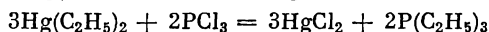
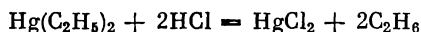
Диэтилртуть, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 159° (пары токсичны); соединение растворяется в бензоле или хлороформе, может быть получено по уравнениям:



Нагревание $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ вызывает ее разложение на Hg и C_2H_{10} .

Под действием водорода при 200° и давлении 50 атм $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ разлагается, образуя Hg и C_2H_6 .

Соединение $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ взаимодействует с галогенами, соляной кислотой и различными хлоридами, например PCl_3 , CH_3COCl , SiCl_4 , AsCl_3 , SbCl_3 и др.

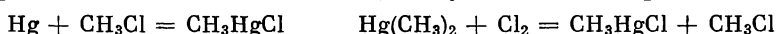


Металлы Li , Na , Be , Zn , Cd , Al , Sb , Bi вступают в реакцию с $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, при этом выделяется ртуть и образуются этильные производные соответствующих металлов.

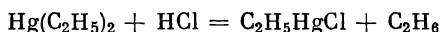
Соединение $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ не взаимодействует с водой, спиртами или эфирами.

Дифенилртуть, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, выделяют в виде белого твердого вещества с т. пл. 125° , т. кип. 204° .

Хлорид метилртути, CH_3HgCl , представляет собой белое твердое вещество с т. пл. 167° ; получают его по реакциям:



Хлорид этилртути, $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$, желтовато-белое твердое вещество с т. пл. 192° , образуется по уравнению



При действии ацетилена на хлорид этилртути в щелочном растворе получается $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Hg} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Hg} - \text{C}_2\text{H}_5$.

Помимо приведенных известны и другие соединения ртути, например: хлорит $\text{Hg}(\text{ClO}_2)_2$, хлорат $\text{Hg}(\text{ClO}_3)_2$, гидроксихлорат $\text{Hg}(\text{OH})\text{ClO}_3$, перхлораты $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{HgO}$, $\text{Hg}_3\text{O}_2(\text{ClO}_4)_2$, гипобромит $\text{Hg}(\text{BrO})_2$, бромат $\text{Hg}(\text{BrO}_3)_2$, гидроксидбромат $\text{Hg}(\text{OH})\text{BrO}_3$, иодат $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$, периодаты $\text{Hg}(\text{IO}_4)_2$, $\text{Hg}(\text{IO}_4)_2 \cdot 4\text{HgO}$, $\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$, селенид HgSe , теллурид HgTe , тиосульфаты HgS_2O_3 , $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, дитионат HgS_2O_6 , сульфиты HgSO_3 , $\text{HgSO}_3 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MeI}\text{SO}_3 \cdot \text{HgSO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ , NH_4^+), селениты HgSeO_3 , $\text{MeI}[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]$, персульфат $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]\text{S}_2\text{O}_8$, селенаты $\text{HgSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgSeO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4 \cdot \text{HgSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, теллуриды $\text{HgTeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HgTeO}_4 \cdot 2\text{HgO}$, нитрид Hg_3N_2 , нитриты $\text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]$ и $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4] \cdot n\text{HgO}$, $\text{MeI}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_3]$ и $\text{MeI}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeI} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ti^+), $\text{Pb}[\text{Hg}(\text{NO}_2)_4]$, фосфид Hg_3P_2 , двойная соль $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ортофосфаты $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, дифосфат $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, метафосфаты $\text{Hg}_3\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Hg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Hg}_6\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, тииортофосфат $\text{Hg}_3(\text{PS}_4)_2$, арсенид Hg_3As_2 , ортоарсенит $\text{Hg}_3(\text{AsO}_3)_2$, ортоарсенат $\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2$, метаарсенат $\text{Hg}(\text{AsO}_3)_2$, антимонид Hg_3Sb_2 , метанантимонат $\text{Hg}(\text{SbO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ортотиоантимонат $\text{Hg}_3(\text{SbS}_4)_2$, карбид $\text{HgC}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ацетиленид $\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цианат $\text{Hg}(\text{NCO})_2$, фульминат $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, тиоцианат, селеноцианат $\text{Hg}(\text{SeCN})_2$, селеноцианато-меркураты $\text{Me}_2^{\text{I}}[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$, $\text{MeII}[\text{Hg}(\text{SeCN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $\text{MeII} = \text{Cu}^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{3+}), $\text{MeI}[\text{Hg}(\text{SeCN})_3]$, гексацианоферраты(II) $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, гексацианоферраты(III) $\text{Hg}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{MeI}[\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$, тио-алкильные производные $\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{Hg} - \text{Cl}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Atanasiu I. A., Facsko G.*, Electrochimie, București, Editura tehnica, 1958.
2. *Бектуров А. Б., Илясова А. К.*, Труды хим. наук АН Казах. ССР, **10** (1964).
3. *Beral E., Zapan M.*, Chimie anorganică, București, Editura tehnică, 1968.
4. *Бетехтин А. Г.*, Минералогия, Гостеолиздат, М., 1950.
5. *Блок Н. И.*, Качественный химический анализ, ГХИ, М.—Л., 1952.
6. *Cascenco G. A.*, Bazele metalurgiei fizice, București, Editura tehnică, 1952.
7. *Călușaru A.*, Depunerea electrolitică a metalelor în formă dispersă, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1962.
8. *Charlot G.*, L'analyse qualitative et les réactions en solutions, Ed. IV, Paris, Ed. Masson, 1957.
9. *Chauveau Fr.*, Bull. Soc. chim. France, fasc. I, 1960, p. 834.
10. *Chauveau Fr., Souchay, Pierre*, Bull. Soc. chim. France, fasc. III, 1963, p. 561—563.
11. *Ciogolea Gh., Morait Gh., Baloescu C.*, Analiza medicamentelor (Bazele teoretice și practice), București, Editura medicală, 1961.
12. *Комтон Ф., Уилкинсон Дж.*, Современная неорганическая химия, «Мир», М., 1969.
13. *Currant P. J., Durrant B.*, Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, London and Beccles Longmans, 1962.
14. *Ephraim F.*, Inorg. Chem., London, 1954, p. 527—534.
15. *Evans R. C.*, Chimie et la structure cristalline, Paris, 1954.
16. *Fișman M. A.*, Tehnologia substanțelor minerale utile, București, Editura tehnică, 1953.
17. *Gallais F.*, Chimie minérale théorique et expérimentale, Paris, Masson, 1957.
18. *Gimblett F. G. R.*, Inorganic polymer chemistry, 1963.
19. *Гринберг А. А.*, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
20. *Guliev A. P.*, Metalurgia fizică, București, Editura tehnică, 1953.
21. *Heslop R. B., Robinson P. L.*, Inorganic Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, Princeton, 1960.
22. *Holleman A. F., Wiberg E.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, 1956.
23. *Jander G., Wendt H.*, Lehrbuch der analytischen Chemie und preparativen anorganischen Chemie, 1954.
24. *Ключников Н. Г.*, Руководство по неорганическому синтезу, Госхимиздат, М.—Л., 1953.
25. *Киреев В. А.*, Курс физической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
26. *Кусяков И. П.*, Металлургия редких металлов.
27. *Кожурин А. И.*, Ж. анал. хим., **27**, 549 (1957).
28. *Larsen E. M.*, Transitional Elements, Inc. New York, Amsterdam, 1965.
29. *Michel A., Bénard J.*, Chimie Minerale, Paris, VI-é. Masson et Cie, Editeurs Libraires et l'Academie de Medecine, 120, Boulevard Saint-Germain, 1965.

30. *Náray-Szabó István*, Kristály-kémia, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1965.
31. *Náray-Szabó István*, Szervetlen kémia, I, II, III, Budapest Akadémiai Kiadó, 1958.
32. *Неницеску К.*, Общая химия, «Мир», М., 1968.
33. *Неницеску К.*, Органическая химия, т. 1—2, Издательство, М., 1962, 1963.
34. *Некрасов Б. В.*, Курс общей химии, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
35. *Nesmetanov A. N.*, «Analele româno-sovietice» (seria chimie), 2 (33), aprilie-iunie, 1960, anul XV, seria a III-a, p. 3—50.
36. *Несмеянов А. Н., Баранов В. И., Заборенко К. Б., Руденко Н. П., Прицелков И. А.*, Практикум по радиохимии.
37. *Pannetier G.*, Chimie générale (Atomistique et liaisons chimiques), Masson et Cie Editeurs, 1966.
38. *Pariselle H.*, Cours de chimie — Métaux, Paris, Masson et Cie Editeurs, 1956.
39. *Pascal P.*, Nouveau traité de chimie minérale, Paris, Editeurs Masson et Cie, том V, VII fasc. 1 et 2, IX, XII, XIV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX.
40. *Полинг Л.*, Общая химия, «Мир», М., 1964.
41. *Phillips C. S. G., Williams R. I. P.*, Inorganic Chemistry, vol. 2, Oxford At. the Clarendon Press, 1966.
42. *Полин М. Е.*, Технология минеральных удобрений и солей.
43. *Ремис Г.*, Курс неорганической химии, Издательство, М., 1960.
44. *Pribil R.*, Complexonii in chimie analitică, București, Editura tehnică, 1961.
45. *Ripan R., Popper E., Liteanu C.*, Chimia analitică calitativă, semimicro-analiza, București, Editura de stat didactică și pedagogică, 1961.
46. *Ruttewit K., Massing G.*, Z. Metall Kunde, Zentralblatt, II, 865 (1940).
47. *Сайков А. А.*, Геохимия, Госгеолгиздат, М., 1951.
48. *Schiller K., Thilo E.*, Z. Anorg. Allg. Chemie, 310, 274 (1961).
49. *Schumann H.*, Metalurgie fizică, București, Editura tehnică, 1962.
50. *Schreiter W.*, Metale rare, București, Editura tehnică, 1966.
51. *Slavinski M. P.*, Proprietățile fizico-chimice ale elementelor, București, Editura tehnică, 1955.
52. *Sidgwich N. V.*, The chemical elements and their compounds, 1950.
53. *Spacu P.*, Cours de chimie anorganică, București, 1950 (litografiat).
54. *Solacolu S.*, Chimia fizică a silicaților tehnici, București, Editura tehnică, 1957.
55. *Souchay M. P.*, Polianions et polycations, 1963.
56. *Спицын В. И., Кодочигов Р. Н., Голутвина М. М., Кузина А. Ф., Соколова З. А.*, Методы определения радиоактивности.
57. *Ionescu Tudor D.*, Schimbători de ioni, București, Editura tehnica, 1961.
58. *Trzebiatowski W.*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, Veb. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1963.
59. *Wells A. F.*, Structural Inorganic Chemistry, Oxford at the clarendon Press, 1962 (есть русский перевод: Уэллс А. Ф., Строение неорганических веществ, Издательство, М., 1948).
60. *Winnacker Küchler*, Tehnologie chimică anorganică, București Editura tehnică, 1962.
61. Manualul inginerului chimist, Vol. I, și II, București, Editura tehnică, 1951—1952.
62. Handbook of Chemistry and Physics, Fort-First Edition, 1959—1960.
63. Tabele de calcul in chimia analitică, București, Editura tehnică, 1961.
64. Manualul chimistului, Vol. I și II, Ed. AGIR, 1948.
65. *Landolt-Bornstein*, Physik Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik, Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1950—1959.
66. Comptes Rendus, 88—645, 1879.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Азурит 682, 686, 717

Акантит 725

Активаторы 684

Актиний 58 и сл.

бромид 25, 64

гидроокись 63

изотопы 59, 60, 61, 62

— выделение 60, 61

йодид 25, 64

окись 23, 63

оксалат 64

оксидбромид 64

оксифторид 63

оксихлорид 64

ортофосфат 64

очистка 61, 62

получение 61

применение 62

распространенность в природе 60

сульфат двойной 64

сульфид 64

физические свойства 20—22, 62

фторид 24, 63

химические свойства 22—26, 62

хлорид 24, 63

электронная структура 19, 58

Анатаз 76

структура 95

Аннабергит 583

Аргентит 725, 726

Аурат

магния 770

натрия 770

Бадделейт 105, 115, 127

переработка 108

Берцелиуса процесс получения

гафния 128

титана 80

циркония 109, 110

Бессемера процесс 491, 492

Бихромат

аммония 269

калия 268, 269

лития 268

натрия 268

рубиния 269

цезия 269

Бицирконила дихлорид 121

Борнит 441, 682

Браунит 391

Брукит 76

Ванадий 141 и сл.

бориды 178, 179

карбиды 178

минералы 142, 143

нитриды 178

получение 145—147

— восстановлением хлоридов 147

— металлотермическим восстановлением 146

— термической диссоциацией йодида 146

— электролитическое 147

применение 150, 151

руды ванадинитные 145

— железные, переработка 143, 144

— карнититные, переработка 144

силициды 178

соединения включения 178, 179

физические свойства 137, 138, 148

химические свойства 139, 140, 148—150

экстракция из растворов 145

электролитическая очистка 148

электронная структура 136, 141

Ванадий(II)

гидроокись 152, 153

дибромид 153

диюидид 153, 154

— термическая диссоциация 146

- дифторид 153
дихлорид 147, 153
окись 151, 152
селенид 154
сульфат 154
сульфид 154
теллурид 154
- Ванадий (III)
ацетилацетонат 160
бензоилацетонат 160
гидроокись 156
окись 151, 155, 156
оксидбромид 158
оксидхлорид 158
сульфаты 159, 160
сульфид 159
трибромид 158
трийодид 158, 159
трифторид 156
трихлорид 156, 157
— восстановление 147
хелатные соединения 160, 161
- Ванадий (IV)
бромид двойной [с Sb(III)] 164
двуокись 162, 163
дисульфид 165
сульфаты 165, 166
тетрафторид 163
тетрахлорид 163, 164
хелатные соединения 166
хлорид, восстановление 147
- Ванадий (V)
ванадаты 170
гетерополисоєдинєния 173, 174
декаванадаты 172, 173
диванадаты 172
металлоорганические соединения 177, 178
оксидиованадаты 176, 177
пентасульфид 176
пентафторид 141, 174
пероксосоєдинєния 174
пированадаты 172
поливанадаты 170—172
пятиокись 140, 147, 148, 151, 167—169
— металлотермическое восстановление 146
тетрафтороксванадаты 175
тиованадаты 176, 177
триметаванадаты 172
хелатные соединения 177
- Ванадила
ацетилацетонат 166
бензоилацетонат 166
дибромид 164, 165
диiodид 165
дифторид 163
дихлорид 164
сульфат 165
трибромид 176
трифторид 175
трихлорид 175, 176
- Ванадинит 142
Ван-Аркела — де Бура процесс получения
ванадия 146
гафния 128
титана 80
циркония 110
- Вивианит 483
Виллемит 785
Винчит 27
Вольфрам 334 и сл.
бориды 382
гексакарбонил 377
диарсенид 380, 381
карбиды 381, 382
металлоорганические соединения 377
минералы 335, 336
нитриды 380
получение 341—344
— восстановлением трехокиси 341, 342
— металлотермическим восстановлением окислов 342
— нагреванием трисульфида с CaO 343
— термической диссоциацией гексахлорида 342, 343
— электролитическое 343, 344
превращение порошка в компактный металл 345
применение 348, 349, 352
руды, обогащение и переработка 336—340
силициды 382
соединения включения 380—382
физические свойства 216—218, 345, 346
фосфиды 380
химические свойства 218—226, 346—348
электронная структура 215, 334
- Вольфрам (II)
дибромид 350, 353
диiodид 351, 354
дихлорид 350, 352, 353
- Вольфрам (III)
координационные соединения 351, 354, 355
- Вольфрам (IV)
ацидосоєдинєния, содержащие координированные CN-группы 358

- двуокись 221, 350, 355, 356
 диселенид 357
 дисульфид 221, 357
 дителлурид 357
 сульфиды 221, 351
 тетраидодид 351, 357
 тетрафторид 221, 356
 тетрахлорид 221, 350, 356
Вольфрам(V)
 ацидосоединения, содержащие
 координированные CN-груп-
 пы 360
 пентабромид 350, 359, 360
 пентахлорид 350, 359
Вольфрам(VI)
 вольфраматы 363—369
 гексабромид 350, 375, 376
 гексафторид 223, 350, 372
 гексахлорид 350, 373, 374
 — восстановление 342, 343
 гетерополивольфраматы 363—369
 гетерополикомплексы 371, 372
 гидроокиси 350, 362, 363
 диоксидибромид 350, 376
 диоксидихлорид 350, 375
 изополивольфраматы 363—365
 кобальто-6-вольфраматы 369, 370
 кобальто-12-вольфраматы 369,
 370
 метавольфраматы 369
 окситетрабромид 350, 376
 окситетрафторид 350, 372
 окситетрахлорид 350, 374, 375
 оксигетерополивольфраматы 376, 377
 периодатовольфраматы 370
 пероксосоединения 370, 371
 тиовольфраматы 376, 377
 тревоксись 222, 350, 361, 362
 — восстановление 341, 342
 триселенид 377
 трисульфид 343, 351, 376
 фторооксигетерополивольфраматы 373
Вольфрамат
 бария 368
 калия 367
 кальция 369
 рубидия 367
 свинца 368
 стронция 368
 цезия 367
 цинка 368
Вольфрамит 335
 переработка концентратов 339,
 340
Вольфрамовые бронзы 378, 379
Вольфрамовые кислоты 362, 363
Вольфрамовый ангидрид см. Воль-
 фрам(VI), тревоксись
- Вульфенит 279, 283, 284
 Вюртцит 785

Гадолинит 37
Ганит 786
Гарниерит 583, 586
Гаусманит 391
Гафнила
 дибромид 134
 дихлорид 134
Гафний 126 и сл.
 карбид 135
 минералы 127
 нитрид 135
 получение 128
 применение 130
 руды, переработка 127, 128
 соединения включения 135
 физические свойства 66, 67, 68,
 129
 химические свойства 68, 69, 73,
 129
 электронная структура 65, 126
Гафний(II)
 дибромид 131
Гафний(III)
 трибромид 131
Гафний(IV)
 гидроокись 130, 132
 гидрофосфат 134, 135
 двуокись 70, 130, 132
 диборид 135
 сульфогатниаты 134
 тетрабромид 72, 131, 134
 тетраидодид 72, 131, 134
 тетрафторид 71, 130, 133
 тетрахлорид 71, 130, 133, 134
Гексаброморенит калия 456
Гексаодоренит калия 457
Гексаметилплатина 675
Гексаминванадия(III) хлорид 157
Гексаминтитана(III) хлорид 93
Гексанитрородат калия 642
Гексатанталаты 208, 209
Гексафторванадат калия 175
Гексафторогафниат аммония 133
Гексафторогафниат калия, восста-
 новление 128
Гексафторогипоманганат калия 425
Гексафторокобальтат цезия 577
Гексафторокупрат(III) калия 722
Гексафторотанталовая кислота 210
Гексафторотитанат калия, восста-
 новление 80
Гексафторотитановая кислота 99
Гексафторцирконат(IV) калия,
 восстановление 109

- Гексахлороиридат аммония 649, 650
 Гексахлороманганит(IV) калия 424
 Гексахлоропалладат калия 660
 Гексахлороплатинат(IV)
 аммония 674
 калия 674
 натрия 674
 Гексахлороренат калия 455, 456
 Гексахлорорениевая кислота 455
 Гексахлорородат натрия 642
 Гексахлоротехнетат калия 438
 Гексацианованадат калия 154, 160
 Гексацианокобальтат калия 558, 559
 Гексацианомарганцовая(II) кисло-
 та 411
 соли 411
 Гексацианоосмат калия 633
 Гексацианорутенат калия 624
 Гексацианоферрат калия 508, 509,
 522, 523
 Гематит 482
 Гептамолибдат аммония 323
 Гептафторониобат калия 193
 Гептафторотанталат калия 210
 Гептафтортитанат аммония 99
 Герсдорфит 583
 Гессит 753
 Гипоренат натрия 459
 Гринокит 803
 Гюбнерит 335
- Двухромовая кислота 268
 Депрессанты 684
 Дибензолхром 274, 275
 Дивольфрамат натрия 368
 Дигексателлуратокупрат(III) нат-
 рия 722
 Дикарбонилжелеза диiodид 538
 Диметилртуть 841
 Диметилцинк 801
 Димолибдат
 аммония 322, 323
 натрия 322
 Динитродигидразинплатина(II) 670
 Динитрозилдикарбонилжелезо 538
 Диоксотетрацианоренат
 калия 460
 натрия 460
 таллия 460
 Дипероксомолибдат аммония 325
 Дироданоурат(I) калия 768
 Диселенатоскандиевая кислота 34
 Дисульфатоурат(III) калия 775
 Дисульфатованадиевая кислота
 159, 160
 Дитиосульфатоурат(I) натрия 766,
 767
- Дифенилкадмий 817
 Дифенилртуть 842
 Дифенилцинк 801
 Дихлор-бис-(дипиридил)палладия
 хлорид 660
транс-Дихлородиаминоплатина(II)
 670
цис-Дихлородиаминоплатина(II) 670
 Дихлоридгидразинплатина(II) 670
 Дициклопентадиенилжелезо 539, 540
 Дициклопентадиенилхром 275
 Дицирконилдисульфат калия 123
 Диэтиленгуанидинсеребра нитрат
 751, 752
 Диэтилртуть 841, 842
 Диэтилскандия бромид 36
 Диэтилцинк 801
- Железистая кислота 518
 Железистосинеродистая кислота 509
 Железо 479 и сл.
 арсениды 541
 додекакарбонил 535
 карбиды 541
 π-комплексы 539
 металлоорганические соедине-
 ния 532—540
 минералы 482—484
 модификации 495, 496
 нитриды 540
 нитрозильные соединения 538
 пентакарбонил 532—534
 получение 484
 применение 501
 соединения включения 540, 541
 сырое, получение 485—490
 тетракарбонилгалогениды 537,
 538
 тионитрозильные соединения 538
 физические свойства 474—477,
 495—498
 фосфиды 540
 химические свойства 477—479,
 498—500
 электронная структура 473, 479
 эннекарбонил 534, 535
- Железо(II)
 бромид 481, 505, 506
 гидроксид 503
 дисульфид 511
 иодид 481, 506
 карбонат 514
 нитрат 513
 окись 478, 502, 503
 оксалат 515
 ортофосфат 513, 514
 прусидные соединения 509, 510

- сульфат 478, 511—513
- двойной 513
- сульфид 478, 510, 511
- тетракарбонилдигидрид 535, 536
- тетракарбонилферраты 533, 536
- галогениды 537
- тиоцианат 510
- ферроцианиды 507—509
- фторид 480, 503, 504
- хелатные соединения 515, 516
- хлорид 480, 504, 505
- гидраты 505
- цианид 507
- Железо (II), (III)**
 - бромид смешанный 522
 - иодид смешанный 522
 - окись 519
 - хлорид смешанный 521
- Железо (III)**
 - ацетаты 528
 - ацетилацетонат 528
 - гидроксоферриты 518—519
 - гидроокись 518
 - нитрат 527
 - окись 517, 518
 - модификации 517, 518
 - ортофосфаты 527, 528
 - пруссидные соединения 524, 525
 - сульфат 526, 527
 - сульфид 525, 526
 - тиоцианат 525
 - трибромид 521, 522
 - трифторид 519
 - трихлорид 520, 521
 - ферриты 518
 - ферроцианиды 522—524
 - хелатные соединения 528—530
- Железо(IV)**
 - ферраты 531
- Железо(VI)**
 - ферраты 531, 532
- Железный купорос 511, 512**
- Железосинеродистая кислота 523, 524**
- Земли**
 - иттриевые 37
 - тербиевые 37
 - эрбиевые 37
- Золото 752 и сл.**
 - извлечение из концентратов руд
 - — — амальгамированием 755
 - — — хлорированием 758
 - — — цианированием 756, 757
 - минералы 753
 - очистка 759, 760
 - применение 762, 763
 - руды, переработка 754, 755
 - физические свойства 677—679, 760
 - химические свойства 677, 680, 761, 762
 - электронная структура 676, 752
- Золото(I)**
 - бромид 765
 - гидрид 764
 - дироданоаурат 768
 - дитиосульфатоаурат 766, 767
 - дихлороаураты 765
 - дицианоаураты 767, 768
 - золотодиродановодородная кислота 768
 - иодид 765, 766
 - окись 764
 - сульфид 766
 - фосфид 767
 - хелатные соединения 768
 - хлорид 764
 - цианид 756, 767
- Золото (II)**
 - бромид 768
 - окись 768
 - сульфат 769
 - сульфид 768
 - хлорид 768
- Золото(III)**
 - аураты 770
 - бромид 773
 - гидроокись 769
 - гидросульфат аурилы 775
 - дицианоагалогенаураты (III) 776
 - золотобромистоводородная кислота 773, 774
 - золотохлористоводородная кислота 772
 - иодат 774
 - иодид 774
 - металлоорганические соединения 777, 778
 - нитрат 775
 - окись 769
 - сульфат 774, 775
 - двойной 775
 - сульфид 774
 - тетраацетатоаураты 775
 - тетрабромонаураты 774
 - тетраиодоаураты 774
 - тетратиоцианатоаураты 776
 - тетрахлороаураты 772, 773
 - тетрацианоаураты 776
 - фторид 770
 - хелатные соединения 777
 - хлорид 770—772
- Ильменит 75, 76**
 - переработка 77, 78
- Иридий 643 и сл.**

- додекакарбонил 651
 извлечение 644
 октакарбонил 651
 получение 644, 645
 применение 646
 распространенность в природе 644
 физические свойства 616—618, 645
 химические свойства 618, 620, 645
 электронная структура 618, 643, 644
- Иридий(I)**
 хлорид 647
- Иридий(II)**
 сульфид 646, 647
 хлорид 646, 647
- Иридий(III)**
 бромид 646, 648
 иодид 646, 648
 окись 646, 648
 сульфид 648, 649
 хлорид 646, 648
- Иридий(IV)**
 бромид 646, 650
 гексахлороиридат 649, 650
 иодид 646, 650
 окись 646, 649
 сульфид 646, 650
 фторид 646, 649
 хлорид 646, 649
- Иридий(VI)**
 сульфид 646, 650
 фторид 646, 650
- Иттриалит** 37
- Иттрий** 37 и сл.
 алкильные производные 45
 ацетат 44
 — основной 44
 ацетилацетонат 45
 бромид 24, 42, 44
 гидроокись 41
 гликолят 45
 извлечение из минералов 38
 иодид 25, 42
 карбид 44
 карбонат 44
 нитрат 43
 — основной 43, 44
 окись 23, 40, 41
 — металлотермическое восстановление 38
 окисульфид 43
 оксифторид 41
 оксихлорид 42
 полисульфиды 43
 получение 37—39
 получение металлотермическим восстановлением 38, 39
 — электролизом хлорида 39
 применение 40
 распространенность в природе 37, 38
 сульфат безводный 43
 — основной 43
 сульфид 42, 43
 физические свойства 20—22, 39
 фторид 24, 38, 41
 хелатные соединения 45
 химические свойства 22—26, 40
 хлорид 24, 39, 41, 42
 — электролиз 39
 электронная структура 19, 37
- Кадмий** 802 и сл.
 бромид 783, 806, 811
 гидрид 808
 гидроокись 809
 — тетраминкадмия 809
 иодид 783, 807, 811, 812
 карбонат 816
 металлоорганические соединения 817
 минералы 803
 нитрат 815, 816
 нитрид 815
 оксинат 816
 очистка 803, 804
 получение 803
 применение 806, 807
 руды, переработка 803
 сульфат 807, 814, 815
 сульфид 807, 813, 814
 тиоцианат 813
 физические свойства 780, 781, 804
 фторид 782, 806, 809
 хелатные соединения 816, 817
 химические свойства 782—784, 805
 хлорид 782, 806, 810
 — гексаминкадмия 811
 — диаминакат 810
 цианид 812, 813
 электронное строение 779, 802
- Калаверит** 753
- Каламин** 785
- Карнотит** 142
- Карролит** 543
- «Кассиевый пурпур»** 771
- Кераргирит** 725, 726
- Киноварь** 819, 820, 821
- Кобальт** 541 и сл.
 антимониды 580

- арсениды 580
бориды 581
гидриды 579
диодид карбонила 579
додекакарбонил 578
извлечение из руд 544, 545
карбиды 580, 581
карбонильные соединения 577—579
металлоорганические соединения 577—579
минералы 543
модификации 548
нитриды 579, 580
нитрозильные соединения 579
октакарбонил 577, 578
очистка 547
получение 545—547
применение 550
силициды 581
соединения включения 579—581
тетракарбонилкобальтовая кислота 578, 579
физические свойства 474—477, 547, 548
фосфиды 580
химические свойства 477—479, 548, 549
циклопентадиенильные соединения 579
электронная структура 473, 541
- Кобальт(I)
селенид 551
- Кобальт(II)
алюминат 553
ацетилацетонат 562, 563
гидроксокобальтиты 554
гидроокись 553, 554
дибромид 481, 557
диодид 481, 557, 558
дисульфид 560
дифторид 480, 554, 555
дихлорид 480, 555
дицианид 558
карбонат 562
кобальтат 564
нитрат 561
окись 478, 552, 553
ортофосфат 561, 562
ортофосфаты двойные 562
сульфат 478, 560, 561
сульфиды 478, 559, 560
тиокобальтат 567
тиоцианат 559
хелатные соединения 562, 563
хлорид гексамминкобальта 556, 557
цинкат 553
- Кобальт(III)
гидроокись 565
карбонат 567
кобальтаты 564
координационные соединения 567—576
— — мооядерные 568—573
— — полиядерные 573—576
окись 564, 565
сульфат 567
сульфид 566, 567
тиокобальтат 567
трифторид 565, 566
трихлорид 566
цианид 566
- Кобальт(IV)
гексафторокобальтат 577
двуокись 577
диселенид 577
- Кобальтин 543
Ковелин 682
Колумбит 180, 441
Кочубеит 227
Креннерит 753
Криптомелан 391
Крокоит 226, 227
Кроля процесс получения гафния 128
титана 79
циркония 109
- Ксенотин 37, 38
Купрат калия 722
Куприт 682, 686
- Лантан 46 и сл.
ацетилацетонат 58
бензоилацетонат 58
бромид 25, 53
гидрид 50
гидроокись 51
дисульфид 54
дифосфаты 56
иодид 53, 54
— термическая диссоциация 47, 48
карбид 56
карбонат 57
купферонат 58
минералы 46
нитраты 55
нитрид 55
окись 23, 50, 51
— металлотермическое восстановление 47
оксалат 57
оксидбромид 53
оксидиодид 54

- оксинитраты 56
- окисульфид 54
- оксифторид 52
- ортофосфат 56
- получение 46—48
 - металлотермическим восстановлением 47
 - термической диссоциацией иодида 47, 48
 - электролизом 48
- применение 49
- распространенность в природе 46
- силицид 57
- сульфаты 54, 55
- сульфиды 54
- триметафосфат 56
- физические свойства 20—22, 48
- фосфаты 56
- фосфид 56
- фторид 24, 51, 52
- хелатные соединения 58
- химические свойства 22—26, 49
- хлорид 24, 52, 53
- электролиз 48
- электронная структура 19, 46
- Лёллингит 483
- Лимонит 482
- Линейт 543
- Литиофилит 392
- Лопарит 180
- Магнетит 482, 519
- Магнуса соль 671
- Малакон 105, 127
- Малахит 682, 686, 717
- Манганит 391
- Марганец 390 и сл.
 - антимониды 434
 - арсениды 433
 - бориды 434
 - карбиды 434
 - нитриды 433
 - металлоорганические соединения 432, 433
 - минералы 391, 392
 - модификации 395
 - очистка 394
 - пентакарбонилы 432
 - получение 392—394
 - восстановлением галогенидов Mn(II) 393
 - — окислов 393
 - электролитическое 394
 - применение 397
 - силициды 434
 - соединения включения 433, 434
 - физические свойства 384—386, 394, 395
 - фосфиды 433
 - химические свойства 386—390, 395, 396
 - электронная структура 383, 390
- Марганец(I)
 - монофторид 390, 399
- Марганец(II)
 - ацетат 410, 411
 - ацетилацетонат 412
 - ацидосоединения, содержащие координированные CN-группы 411, 412
 - гексафторосиликат 403
 - гексафторосоли 403
 - гидроокись 402
 - гидроортофосфат 409
 - дибромид 390, 405, 406
 - дигидроортофосфат 409
 - диiodид 390, 406
 - дитиоцианат 410
 - дифторид 390, 403
 - дихлорид 390, 403—405
 - зеленая ацидосоли 412
 - карбонат 409, 410
 - метасиликат 410
 - моносulfид 389, 406, 407
 - нитрат 408
 - окись 401, 402
 - ортосиликат 410
 - ортофосфат 408, 409
 - сульфат 407, 408
 - тетрафторосоли 403
 - цианид 411
- Марганец(III)
 - ацетат 417
 - ацетилацетонат 419
 - гексацианоманганиты 417, 418
 - гидроокись 414, 415
 - гидросulfат 416
 - диоксалатодиаквоманганиты 418, 419
 - окись 413, 414
 - ортофосфат 416, 417
 - сульфат 416
 - трималонатоманганиты 419
 - триоксалатоманганиты 418
 - трифторид 390, 415
 - трихлорид 390, 415
- Марганец(IV)
 - гексафторосоли 423, 424
 - двуокись 388, 391, 420—422
 - дисulfид 389, 420, 424
 - манганиты 422, 423
 - пентафторосоли 423
 - сульфат 424, 425
 - тетрафторид 390, 423
 - тетрахлорид 390, 424

- Марганец(V)
 гексафтороманганаты 425
 гипоманганаты 425, 426
 Марганец(VI)
 манганаты 427, 428
 трехокись 388, 426
 Марганец(VII)
 окись 388, 428, 429
 — солеобразующая 431, 432
 перманганаты 429—431
 Марганцевый шпат 392
 Марганцовая кислота 429
 Марганцовистая кислота 427
 Марганцовый ангидрид см. Марганец(VII), окись
 Марказит 483
 Мартена процесс 493, 494
 Медь 681 и сл.
 аффинаж 688, 689
 гидрид 723
 металлоорганические соединения 722, 723
 минералы 681, 682
 нитриды 723
 применение 693, 694
 рафинирование пирометаллургическое 688, 689
 — электролитическое 689
 руды, переработка 683—687
 силицид 723
 соединения включения 723
 физические свойства 677—679, 689, 690
 фосфиды 723
 химические свойства 677, 680, 690—693
 «черная» 688
 электронная структура 676, 681
 Медь (I)
 ацетат 702
 ацетиленид 702
 бромид 698, 699
 гексафторосиликат 702
 гидроокись 696
 закись 695, 696
 иодид 699
 координационные соединения 702, 703
 нитрат 701
 селенид 701
 сульфат 700, 701
 сульфид 699, 700
 — переработка 684—686
 сульфит 700
 теллурид 701
 тиоцианат 702
 фторид 696
 хлорид 696—698
 цианид 701, 702
 Медь(II)
 арсенаты 717
 арсениты 717
 ацетат 717, 719
 ацетиленид 719
 бромат 711
 — основной 711
 бромид 709, 710
 гексафторосиликат 719
 гидроокись 705, 706
 гликолят 720
 диоксалатокупрат 721
 дипериодат 711
 иодат 711
 — основной 711
 иодид 710
 карбонаты 717, 718
 координационные соединения 720, 721
 ксантогенат 720, 721
 метаборат 720
 метапериодат 711
 нитрат 715
 — гидраты 715
 — основной 715, 716
 — тетрамина 715
 окись 704, 705
 оксалат 719
 оксифториды 706, 707
 ортопериодат 711
 полисульфиды 712
 рубенат 721
 селенат 714, 715
 селенид 714
 сульфат 712—714
 — гидраты 713
 сульфид 711, 712
 сульфит 712
 тиоцианат 718
 фосфаты 716, 717
 фторид 706
 хлорат 710
 — основной 710, 711
 хлорид 707—709
 — гидраты 707, 708
 цианид 718
 Медь(III)
 диортопериодаты 722
 купраты 722
 окись 722
 Мезоторий 2 59
 Мелаконит 682, 686
 Мелантерит 483
 Меначин 74
 Метавольфрамат калия 368, 369
 Метавольфрамовая кислота 369

- Метакиноварь 819
 Метамонопероксониевая кислота 193
 Метарениевая кислота 466
 Метатитановая кислота 97
 Метациркконаты 119
 Метилртути хлорид 842
 Миллерит 582
 Миллона основание 831
 Миспикель 483
 Молибдат
 аммония 322
 калия 321, 322
 кальция 322
 натрия 321
 свинца 322
 Молибден 278 и сл.
 бориды 333, 334
 гексакарбонил 330
 — термическая диссоциация 287
 карбиды 333
 металлоорганические соединения 330—332
 минералы 279, 280
 — обогащение и переработка 280—284
 нитриды 332
 очистка 332
 получение 284—288
 — восстановлением металлотермическим 285, 286
 — окислов водородом 285, 286
 — термической диссоциацией гексакарбонила 287
 — электролитическое 286, 287
 применение 293—295
 силициды 333
 соединения включения 332—334
 физические свойства 216—218, 290
 фосфиды 332, 333
 химические свойства 218—226, 290—293
 электронная структура 215, 278
 Молибден(II)
 дибромид 297, 301
 диодид 297, 301
 дихлорид 296, 299, 300
 окись 296, 298
 Молибден(III)
 гидроокись 297, 302
 окись 297, 302
 оксидбромид 304
 оксифторид 302
 оксихлорид 303
 сульфиды 297, 304
 трибромид 297, 304
 трифторид 296, 302
 трихлорид 296, 302, 303
 Молибден(IV)
 ацидосоединения, содержащие координированные CN-группы 308
 двуокись 221, 296, 305, 306
 дисульфид 221, 297, 306—308
 тетрабромид 297, 306
 тетрахлорид 221, 296, 306
 Молибден(V)
 бромид 297
 гидроокись 296, 309
 комплексы, содержащие координированную CNS-группу 312
 оксидбромид 312
 оксифторид 310
 оксихлорид 311
 октацианомолибдаты 312
 пентасульфид 297, 312
 пентафторид 296, 309
 пентахлорид 296, 310, 311
 пятиокись 296, 309
 Молибден (VI)
 гексабромид 299
 гексафторид 223, 298, 326, 327
 гексахлорид 298
 гетерополимолибдаты 316—323
 гидроокиси 298, 315, 316
 диоксидибромид 328
 диоксидифторид 327
 диоксидихлорид 328
 изополимолибдаты 316, 317, 320
 молибдаты 316, 317
 окситетрафторид 327
 окситетрахлорид 328
 пероксосоединения 325, 330
 сульфиды 299, 329, 330
 треохокись 222, 278, 279, 288, 289, 298, 313—315
 — восстановление 285, 286
 трисульфид 299, 328, 329
 Молибденит 279—283, 441, 442
 Молибденовая охра, см. Ферримolibдит
 Молибденовые кислоты 315, 316
 Молибденовые сини 331, 332
 Молибденовый ангидрид см. Молибден(VI), трехокись
 Монацит 46
 Монда процесс извлечения никеля 585
 Монопероксометатанталовая кислота 209
 Монопероксомолибдат бария 326
 Монопероксомолибденовая кислота 325

- Монопероксоортотитановая кислота 98
Монопероксоциркониевая кислота 119
Мора соль 513
- Нагиагит 753
Невьянскит 629, 630, 637, 644, 661
- Никель 581 и сл.
антимониды 614
арсениды 613
гидрид 612
извлечение из руд 583—587
карбиды 614
координационные соединения 605—607
металлоорганические соединения 610—614
минералы 582, 583
модификации 589
нитриды 612
отделение от меди 584—586
очистка 588, 589
получение 587, 588
применение 592
тетракарбонил 610—612
физические свойства 474—477, 589 589
фосфиды 612, 613
химические свойства 477—479, 589—591
электронная структура 473, 581, 582
- Никель(I)
гидроокись 593
окись 593
селенид 593
сульфид 593
трицианоникелат 593, 594
цианид 593
- Никель (II)
ацетат 604
гидроокись 596
дибромид 481, 598
диiodид 481, 598, 599
дисульфид 602
дифторид 480, 596, 597
дихлорид 481, 597, 598
карбонат 603, 604
нитрат 602, 603
окись 478, 595
— водная 596
перекись 595, 596
сульфид 478, 600, 601
тетрацианоникелаты 599, 600
тиоцианат 600
хелатные соединения 607—609
цианид 599
- Никель(III)
окись 609, 610
- Никель(IV)
никелаты 610
ортопериодаты 610
- Никколит 582, 583
- Ниобиевая кислота см. Ниобий(V),
пятиокись гидратированная
- Ниобий 179 и сл.
борид 198
гидрид 197
карбид 198
минералы 180
нитрид 198
отделение от тантала 182, 183
получение 183, 184
применение 185, 186
руды, переработка 180—182
соединения включения 197, 198
физические свойства 137, 138, 184
химические свойства 139, 140, 184, 185
электронная структура 136, 179
- Ниобий(I)
закись 187
- Ниобий(II)
окись 186, 187, 188
сульфид 187, 188
хлорид 186
- Ниобий(III)
сульфат двойной 189
сульфид 187, 189
трехокись 187, 188
трибромид 187, 189
триiodид 189
трифторид 186, 188
трихлорид 186, 188, 189
- Ниобий(IV)
двуокись 186, 189, 190
дисульфид 187, 190
тетрахлорид 186, 190
- Ниобий(V)
ацетилацетонат 197
бензоилацетонат 197
диоксихлорид 195
металлоорганические соединения 197
ниобаты 192
окситрибромид 196
окситрифторид 193
окситрихлорид 195
пентабромид 187, 195, 196
пентаiodид 187, 196
пентафторид 141, 186 193
пентахлорид 186, 193, 194

- пероксониобаты 192
- полиниобаты 192
- пятиокись 140, 183, 186, 191
- гидратированная 191, 192
- сульфаты 187, 196
- сульфид 187
- хелатные соединения 196, 197
- Нитрозилжелеза галогениды 538
- Нитропруссид калия 524

- Оксалатомолибдаты 324
- Оксалатопероксомолибдаты 326
- Оксонентахлороренат
 - аммония 460
 - калия 460
- Оксонентахлорорениевая кислота 460
- Оксибромовольфраматы 360
- Оксибромомолибденовая кислота 328
- Оксигексафторотанталат калия 210
- Оксидиртути имид 832
- Оксицентахлоромолибдат калия 311
- Окситиомолибдаты 330
- Оксифторомолибдаты 327
- Оксихлоровольфраматы 359
- Оксихлоромолибдаты 328
- Оксихлоромолибденовая кислота 328
- Октациановольфрамат калия 358, 360
- Октацианомолибдат калия 308
- Ортованадат
 - калия 171
 - натрия 171
- Ортотитановая кислота 96, 97
- Орфорда процесс извлечения никеля 584, 585
- Осмий 629 и сл.
 - дихлорид трикарбонилосмия 637
 - извлечение из руд 630
 - карбонил 637
 - пентакарбонил 636
 - получение 630
 - применение 631
 - распространенность в природе 629, 630
 - физические свойства 616, 617, 618, 630
 - химические свойства 618, 620, 630, 631
 - электронная структура 618, 629
- Осмий(II)
 - гексацианоосматы 633
 - иодид 632, 633
 - окись 632
 - хлорид 632
- Осмий(III)
 - окись 632, 633
 - трихлорид 632, 633
- Осмий(IV)
 - бромид 632, 634
 - гексахлороосматы 632, 634
 - гидроокись 632—634
 - иодид 632, 634
 - окись 632, 634
 - сульфид 632, 634
 - фторид 632, 634
 - хлорид 632, 634
- Осмий (V)
 - фторид 632, 634
- Осмий(VI)
 - гексафторид 632, 635
 - осмат 632, 635
- Осмий(VIII)
 - октафторид 632, 636
 - тетрасульфид 632, 636
 - четыреохокись 632, 635, 636

- Палладий 651 и сл.
 - извлечение из руд 652
 - получение 652
 - применение 653, 654
 - распространенность в природе 652
 - физические свойства 616—618, 652, 653
 - химические свойства 618, 620, 653
 - электронная структура 618, 651
- Палладий(I)
 - сульфид 654
- Палладий(II)
 - бромид 655, 657
 - тетраминпалладия 657
 - гидроокись 655, 656
 - тетраминпалладия 656
 - иодид 655, 658
 - тетраминпалладия 658
 - нитрат 655, 658
 - окись 655, 656
 - сульфат 655, 658
 - сульфид 655, 658
 - фторид 655, 656
 - хелатные соединения 659
 - хлорид 655—657
 - цианид 655, 658
- Палладий(III)
 - гидроокись 655, 659
 - фторид 655, 659
- Палладий(IV)
 - гексахлоропалладаты 660
 - гидроокись 655, 660
 - сульфид 655, 660
- Паравольфрамат
 - аммония 368

- калия 368
- натрия 368
- Паркеса процесс получения серебра 726
- Патронит 142
- Пейроне соль 670
- Паттисона процесс получения серебра 726, 727
- Пентакарбонилметилмарганец 433
- Пентафенилхром 275
- Пентацианотригидроксвольфрамат калия 358
- Пентландит 582
- Переходные металлы
 - атомные массы 8—10
 - атомный объем 13
 - кристаллическая структура 10
 - магнитные свойства 15, 16
 - металлический блеск 12
 - механические свойства 16
 - плотность 13
 - потенциалы ионизации 13, 14
 - прозрачность 12
 - радиусы атомные 12
 - ионные 12, 13
 - распространенность в природе 18
 - температура кипения 13
 - плавления 13
 - теплопроводность 15
 - цвет 12
 - электронное строение 5—10
 - электропроводность 15
 - электрохимические свойства 16—18
- Перманганат
 - калия 429, 430
 - лития 413
 - натрия 431
 - серебра 431
- Перовскит 76
 - структура 97
- Пероксогафниеые соединения 132, 133
- Пероксодисульфатогаллат(IV) калия 133
- Пероксодисульфатоцирконат(IV) калия 119
- Пероксотитановые соединения 98
- Пероксохромат
 - аммония 261
 - калия 261
 - лития 261
 - натрия 261
- Пероксоциркониеые соединения 119, 120
- Перрутеноат калия 627
- Пертехнециевый ангидрид см. Технеций(VII), окись
- Петцит 753
- Пираргирит 725
- Пирит 441, 483, 511
- Пирролюзит 391
- Пирохлор 180
- Платина 660 и сл.
 - алкильные производные 675
 - извлечение из руд 662
 - очистка 662
 - получение 662
 - применение 664, 665
 - распространенность в природе 661
 - физические свойства 616—618, 662, 663
 - химические свойства 618, 620 663, 664
 - электронная структура 618, 660, 661
- Платина(II)
 - бромид 665, 667
 - гидроокись 665, 666
 - гликоколят 671
 - йодид 665, 667
 - координационные соединения 668—671
 - окись 665, 666
 - сульфид 665, 667, 668
 - фторид 665, 667
 - хлорид 665—667
 - цианид 665, 667
- Платина(III)
 - бромид 665, 671
 - гидроокись 665, 671
 - йодид 665, 671
 - сульфид 665, 672
 - хлорид 665, 671
- Платина(IV)
 - бромид 665, 673
 - гексагидроксоплатинаты 675
 - гидроокись 665, 672
 - йодид 665, 673
 - координационные соединения 673—675
 - пирофосфат 665, 673
 - сульфат 665, 673
 - сульфид 665, 673
 - фторид 665, 672
 - хлорид 665, 672
- Платина(VI)
 - окись 665, 675
 - фторид 665, 675
- Платиновые металлы, разделение 619
- Платино(II)тетрацианистоводородная кислота 669
- Платинохлористоводородная кислота 674
- Повеллит 279

Полибазит 725
Поликсен 661
Полигидромолибдат калия 329
Прустит 725
Пршибромит 803
Псиломелан 391
Пудделя процесс 491
Пурпуреоплатина 662

Рамсделит 391
Ревдинскит 583, 586
Ренат бария 462
Рениеватая кислота 462
Рений 440 и сл.
 арсенид 472
 бориды 472
 галогенокарбонилы 471, 472
 германид 472
 извлечение из молибденита 441
 карбонилы 471
 минералы 441
 нитрид 472
 получение 443, 444
 — восстановлением метапер-
 ренатов 443
 — разложением $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 444
 — термической диссоциацией
 Re_3Cl_9 444
 — электролитическое 444
 применение 447, 448
 силициды 472
 соединения включения 472
 физические свойства 384—386,
 444, 445
 фосфиды 472
 химические свойства 386—390,
 445—447
 электронная структура 383, 440

Рений(I)
 гидроокись 449
 монооксид 390, 449

Рений(II)
 гидроокись 449
 диоксид 390, 450
 моносulfид 389, 450

Рений (III)
 окись 388, 450
 трибромид 390, 452
 триоксид 452
 трихлорид 390, 450—452
 — диссоциация 444

Рений(IV)
 гексаброморениты 456
 двуокись 388, 453, 454
 дисulfид 389, 457
 рениты 454
 тетрабромид 350, 456

тетраиодид 350, 456, 457
тетрафторид 390, 454, 455
хелатные соединения 458

Рений(V)
 гипоренаты 459
 диоксотетрацианоренаты 460
 окись 459
 окситрифторид 459
 пентабромид 390, 460
 пентафторид 390, 459
 пентахлорид 390, 459

Рений(VI)
 гексафторид 390, 462, 463
 гексахлорид 390, 463, 464
 диоксидибромид 464
 диоксидифторид 463
 окситетрабромид 464
 окситетрафторид 463
 окситетрахлорид 464
 оксифториды 463
 ренаты 462
 тревокись 461, 462

Рений(VII)
 гептафторид 390, 469
 гидрид комплексный 465
 диокситрифторид 469
 мезоперренаты 468, 469
 метаперренаты 467, 468
 окись 388, 465, 466
 перекись 466
 селенид 471
 сульфид 388, 470
 тиоперренаты 470
 триоксидибромид 470
 триоксифторид 469
 триоксихлорид 469

Рейзе основание I 669

Рейзе основание II 670

Ринмана зелень 553

Родий 637 и сл.
 додекакарбонил 643
 извлечение из руд 637, 638
 октакарбонил 643
 получение 638
 применение 669
 распространенность в природе 637
 физические свойства 616—618,
 638, 639
 химические свойства 618, 620,
 639
 электронная структура 618, 637

Родий(II)
 окись 640
 сульфид 640
 хлорид 640

Родий(III)
 бромид 640, 642

- гексанитрородат 642
 гексахлорородат 642
 гидроокись 640, 641
 гидросульфид 642
 иодид 640, 642
 окись 640, 641
 сульфид 640, 642
 фторид 640, 641
 хлорид 640—642
- Родий(IV)
 гидроокись 640, 643
 окись 640, 642
 фторид 640, 643
- Родонит 192
- Родохрозит см. Марганцевый шпат
- Роскоэлит 143
- Ртуть 818 и сл.
 металлоорганические соединения 841, 842
 минералы 819
 очистка 821
 получение 820, 821
 применение 823, 824
 физические свойства 780, 781, 821, 822
 хелатные соединения 840, 841
 химические свойства 782—784, 822, 823
 электронное строение 779, 818
- Ртуть(I)
 иодид 827, 828
 карбонат 829
 нитрат 828, 829
 окись 825
 сульфат 828
 сульфид 828
 фторид 825
 хлорид 825—827
- Ртуть(II)
 бромид 783, 835
 гидрид 830
 гидроокись 832
 иодид 783, 835, 836
 — оксиамидодиртути 836
 карбонаты основные 840
 нитрат 839, 840
 — оксиамидодиртути 840
 окись 830—832
 перекись 832
 сульфат 839
 сульфид 837—839
 тиоцианат 837
 фторид 782, 832
 хлорид 783, 833, 834
 хлоромеркураты 834
 цианид 836, 837
 цианомеркураты 837
- Рутенат калия 627
- Рутений 620 и сл.
 бромид карбонилрутения 629
 дииндид дикарбонилрутения 629
 додекакарбонил 629
 извлечение из руд 621
 карбонил 628
 металлоорганические соединения 628, 629
 пентакарбонил 628
 получение 621
 применение 622
 распространенность в природе 621
 физические свойства 616—618, 621, 622
 химические свойства 618, 620, 622
 электронная структура 618, 620
- Рутений(II)
 гексацианорутенат 623, 624
 гидроокись 623, 624
 хлорид 623, 624
- Рутений(III)
 бромид 623, 625
 гидроокись 623, 624
 иодид 623, 625
 хлорид 623—625
- Рутений(IV)
 окись 623, 625
 сульфид 623, 626
 хлорид 623, 626
- Рутений(V)
 фторид 623, 626
- Рутений(VI)
 рутенаты 623, 626, 627
- Рутений(VII)
 перрутенаты 623, 627
- Рутений(VIII)
 четырехокись 623, 627, 628
- Рутил 76
 структура 95
- Самарскит 37, 38, 180
- Сафлорит 543
- Серебро 723 и сл.
 металлоорганические соединения 752
 минералы 725, 726
 применение 733
 рафинирование 729, 730
 руды, переработка 726—729
 физические свойства 677—679, 730, 731
 химические свойства 677, 680, 731, 732
 электронная структура 676, 724

Серебро(I)

амид 743, 744
 антимоид 746
 арсенид 746
 ацетат 748
 ацетиленид 747
 бихромат 747
 бромат 740, 741
 бромид 738
 галогениды, применение в фотографии 738, 739
 гидроокись 735
 гидрофосфат 746
 дигидрофосфат 746
 дитизонат 749
 имид 744
 — калия и Ag 744
 иодат 741
 иодид 739, 740
 карбонат 747
 координационные соединения 748, 749
 метафосфаты 746
 нитрат 744, 745
 нитрид 743
 нитрит 744
 окись 734, 735
 оксалат 748
 ортоарсенат 746
 ортофосфат 746
 периодаты 741
 перхлорат 740
 сульфат 742, 743
 сульфид 741, 742
 тиосульфат 743
 тиоцианат 748
 фосфид 754
 фторид 735, 736
 хлорат 740
 хлорид 736—738
 хромат 746, 747
 цианид 747, 748

Серебро(II)

координационные соединения 751
 нитрат 750, 751
 окись 750
 сульфид 750
 фторид 750

Серебро(III)

диортопериодатоаргентаты 751
 диортотеллуратоаргентаты 751
 окись 751

Сидерит 482, 483

Сильванит 753

Скандий 26 и сл.

алкильные производные 36, 37
 ацетилацетонат 36

бромид 25, 32

гидроокись 30, 31

— взаимодействие с алюминоном 31

иодид 25, 32, 33

карбид 35

карбонат 35

нитрат 34, 35

нитрид 34

окись 23, 30

оксалаты 35, 36

оксихинолят 36, 37

получение 27—29

— металлотермическим восстановлением галогенидов 27, 28

— электролизом расплава хлорида 28, 29

распространенность в природе 26, 27

селенат, октагидрат 34

— безводный 34

селенид 34

сульфат безводный 33

— гексагидрат 33, 34

сульфид 33

сульфит 33

физические свойства 20—22, 26, 29

фторид 24, 31

— металлотермическое восстановление 28

химические свойства 22—26, 29

хлорид безводный 24, 31, 32

— гексагидрат 32

— электролиз 28, 29

электронная структура 19, 26

Скуттерудит 543

Смальтит 543

Смитсонит см. Цинковый шпат

Спессартин 392

Сталь 490—495

Стефанит 725

Сфалерит см. Цинковая обманка

Сфен 76

Таленит 37

Тантал 198 и сл.

борид 214

гидрид 213

карбиды 214

минералы 199

нитриды 214

отделение от ниобия 182, 183

получение 199, 200

применение 202

руды, переработка 180—182

- силицид 214
- соединения включения 204, 213, 214
- физические свойства 137, 138, 201
- химические свойства 139, 140, 201
- электронная структура 136, 198
- Тантал(I)
 - закись 203
- Тантал(II)
 - дибромид 204, 205
 - дихлорид 203, 204
 - окись 203
- Тантал(III)
 - окись 204, 205
 - трибромид 204, 206
 - трифторид 204, 205
 - трихлорид 205
- Тантал(IV)
 - двуокись 204, 206
 - дисульфид 206
 - тетрахлорид 204, 206
- Тантал(V)
 - ацетилацетонат 213
 - бензоилацетонат 213
 - дибромид бромотантала 212
 - дихлорид хлоротантала 211, 212
 - металлоорганические соединения 213
 - окситрибромид 212
 - оксифторид 210
 - оксихлориды 212
 - оксихлоротанталаты 212
 - пентабромид 204, 212
 - пентаиодид 204, 212
 - пентатанталаты 209
 - пентафторид 141, 204, 209, 210
 - пентахлорид 204, 211
 - пероксотанталаты 209
 - пятиокись 140, 200, 204, 207, 208
 - гидратированная 208
 - сульфат 212, 213
 - фторотанталаты 210
 - хелатные соединения 213
- Танталаты 208
- Танталит 199, 441
- Танталовая кислота см. Тантал(V), пятиокись гидратированная
- Температура антиферромагнитного перехода 15
- Тетрабромоаурат калия 774
- Тетрагидроксиламинплатины(II) хлорид 669
- Тетрагидроксоаурат(III) калия 770
- Тетраиодаурат(III) калия 774
- Тетракарбонилжелеза
 - бромид 537
 - диiodид 537
 - хлорид 537
- Тетракарбонилкобальтовая кислота 578, 579
- Тетракарбонилродиевая кислота 643
- Тетраметилплатина 675
- Тетрамминзолота(III) нитрат 775
- Тетрамминплатины(II) хлорид 669
- Тетрамолибдат натрия 323
- Тетранитратоаурат(III) калия 775
- Тетранитрозилжелезо 538
- Тетранитроплатинат(II) калия 669
- Тетрапероксомолибдат
 - калия 326
 - натрия 326
- Тетрапероксомолибденовая кислота 325
- Тетрапероксоортотанталовая кислота 209
- Тетрароданоаурат(III)
 - калия 776
 - натрия 776
- Тетрароданозолотая кислота 776
- Тетратионитрозилжелезо 538
- Тетрафенилхром 275, 276
- Тетрахлороаурат(III)
 - калия 773
 - лития 772
 - натрия 773
 - серебра 773
- Тетрахлороплатинат
 - аммония 668
 - калия 668
 - тетрамминплатины(II) 671
- Тетрацианоаурат(III)
 - аммония 776
 - калия 776
 - кобальта(II) 776
 - натрия 776
- Тетрацианозолотая кислота 775
- Тетрацианоплатинат(II)
 - бария 669
 - калия 669
- Тетрацианотетрагидроксомолибдат
 - калия 308, 309
- Технециевая кислота 439
- Технеций 434 и сл.
 - изотопы 435
 - получение 435, 436
 - физические свойства 384—386, 436
 - химические свойства 386—390, 436, 437
 - электронная структура 383, 434
- Технеций(IV)
 - двуокись 437, 438
 - тетрахлорид 390, 438
- Технеций(VII)
 - окись 438, 439

- отделение от Mo(VI) и Re(VII) 439, 440
 — от U(VI) и Mo(VI) 440
 сульфид 439
 триоксифторид 439
 триоксихлорид 439
 фторид 390, 439
- Технеций(VIII)**
 хлорид 390, 439
- Тиомолибдаты** 329
- Тиорениевая кислота** 471
- Титан** 74 и сл.
 карбид 103
 минералы 75—77
 — переработка 77
 нитрид 102, 103
 получение 74, 75, 78—82
 — восстановлением гексафторотитаната 80
 — лабораторный метод 81
 — металлотермическим восстановлением тетрахлорида 79
 — термической диссоциацией тетраиодида 80
 — электролитическое 81
 превращение порошка в компактный металл 82, 83
 применение 85, 86
 распространенность в природе 75
 соединения включения 102, 103
 сплавы 83, 84, 86
 физические свойства 66, 67, 68, 83
 химические свойства 68, 69, 73, 84, 85
 шлаки, получение 78
 электронная структура 65, 74
- Титан(II)**
 гидроокись 87, 88
 дибромид 88, 90
 дигидрид 87
 диiodид 89, 90, 91
 дифторид 88, 90
 дихлорид 88, 90
 моноокись 87, 88
 моносulfид 89, 91
- Титан(III)**
 гидроокись 88, 92
 окись 88, 91
 сульфаты 89, 94
 сульфид 89, 93, 94
 трибромид 88, 93
 триiodид 89, 93
 трифторид 88, 92
 трихлорид 88, 92, 93
- Титан(IV)**
 ацетилацетонат 102
 двуокись 70, 88, 93, 95, 96
 двуокись, восстановление 81
 — получение 77, 78
 дисульфат 89, 101
 дисульфид 89, 101
 купферонат 102
 окисульфат 101
 тетрабромид 72, 88, 100
 тетрагидрид 95
 тетраiodид 72, 75, 89, 100
 — термическая диссоциация 80
 тетрафторид 71, 88, 98, 99
 тетрахлорид 71, 75, 88, 99, 100
 — металлотермическое восстановление 79
 хелатные соединения 101, 102
- Титанизация** 86
 «Титановая земля» 74
 Титановые белила см. Титан, двуокись
 Титановые квасцы 94
 Томаса процесс 493
 Тортвейтит 27, 37, 38, 127, 441
 переработка 27
 Триметаванадат аммония 168
 Триметаванадиевая кислота 172, 173
 Триметилплатины iodид 675
 Тримолибдат
 калия 323
 натрия 323
 Триоксалатоманганит калия 418
 Триплит 392
 Трисульфатогафниева кислота 134
 Трифенилхром 276
 Трихлороамминплатинат(II) тетраамминплатины(II) 671
 Трицианомарганцовая(II) кислота 412
 Трицианоникелат калия 593, 594
 Триэтилцинкат натрия 802
 Тюамунит 143
- Ферберит** 335
Фергюсонит 37, 38, 180
Феррат
 бария 531
 калия 531
 Ферримолибдит 279
 Ферритунгстит 336
 Феррованадий, получение 147, 148
 Ферровольфрам, получение 344
 Ферромоллибден 279, 284
 — получение 288, 289
 Ферротитан, получение 82
 Феррохром, получение 231
 Ферроцен см. Дициклопентадиенил-железо
 Флотация дифференциальная 684

- Фосфорно-12-вольфрамовая кислота 369
- Фтороксивольфрамаг
аммония 373
калия 373
таллия 373
- Фторопероксомолибдаты 326
- Фторотанталаты комплексные 210
- Халькозин 681
- Халькопирит 551, 682
- Хлоантит 583
- Хлопинит 27
- Хлоровольфрамовая кислота 353
- Хлорниобия хлорид 194, 195
- Хризоколл 682
- Хром 226 и сл.
бориды 278
гексакарбонил 273, 274
гидрид 277
карбиды 277, 278
металлоорганические соединения 273—277
минералы 227
нитриды 277
получение 229—231
— алюмотермическим восстановлением Cr_2O_3 229
— восстановлением хроматов 231
— кремнетермическим восстановлением Cr_2O_3 229
— металлотермическим восстановлением Cr_2O_3 230
— электролитическое 230
применение 233, 234
соединения включения 277, 278
физические свойства 216—218, 231
фосфиды 277
химические свойства 218—226, 232, 233, 235, 236
электронная структура 215, 226
- Хром(I)
перхлорат трис(α , α' -дипиридил)хрома 235, 237
- Хром(II)
дибромид 219, 239, 240
диюидид 219, 240
дифторид 225, 238
дихлорид 218, 238, 239
закись 237, 238
координационные соединения 241
моносulfид 240
сульфаты 241
сульфид двойной 241
- Хром(III)
восстановление водородом 230
гидроксохромиты 245, 246
гидроокись 244, 245
зеленый хлорид Рекура 248
квасцы хромокалиевые 250
координационные соединения 251—257
нитраты 250
окись 243, 244
— алюмотермическое восстановление 229
— кремнетермическое восстановление 229
— металлотермическое восстановление 230
оксифторид 247
ортофосфат 250, 251
сульфаты 249, 250
сульфид 249
трибромид 248
триюидид 248, 249
трифторид 225, 246, 247
трихлорид 247, 248
фиолетовый хлорид Рекура 247, 248
хлорид Бьеррума 248
хромиты 227, 246
- Хром(IV)
двуокись 221, 257, 258
псевдохромат бария 258
тетрафторид 221, 225, 258
тетрахлорид 221, 258
- Хром(V)
оксипентахлорохроматы 260
окситетрафторохромат калия 259, 260
— серебра 259, 260
окситетрахлорохроматы 260
пентафторид 225, 259
пероксохроматы 260, 261
псевдохроматы 260
- Хром(VI)
бихроматы 264, 265, 267—269
бромистый хромил 273
бромохромат калия 273
гидрохроматы 265
иодохромат 273
перекись 270, 271
пероксосоединения 270, 271
тетрахроматы 270
трехонись 222, 262, 263
трихроматы 269, 270
фтористый хромил 271, 272
фторохроматы 272
хлористый хромил 272
хроматы 263—266
- Хромат
аммония 266
бария 266

- калия 265
 лития 265
 меди 266
 рубидия 266
 свинца 266
 серебра 266
 цезия 266
 Хромит, переработка 228, 229
 Хромовый ангидрид см. Хром(VI),
 трехокись
- Цементит 541
 Циклопентадиенилдикарб нил ко-
 бальта 579
 Цинк 784 и сл.
 амид 798
 бис-ацетилацетонат 800
 бромид 783, 792, 796
 гидрид 792
 гидроксоцинкаты 792, 795
 гидроокись 792, 794
 дитизонат 800
 иодид 783, 793, 796
 карбид 799
 карбонат 793, 799, 800
 металлоорганические соедине-
 ния 801, 802
 минералы 784—786
 нитрат 798, 799
 нитрид 798
 окись 792—794
 ортофосфат 799
 — тетрагидрат 799
 очистка 788
 перекись 794
 получение 787, 788
 применение 791
 рубеанат 800
 руды, переработка 786 787
 сульфат 793, 797, 798
 сульфид 793, 797
 фторид 782, 792 795
 физические свойства 780, 781,
 788, 789
 хелатные соединения 800
 хлорид 782, 792, 795
 — тетрагидрат 796
 химические свойства 782—784,
 789, 790
 цианид 796
 электронное строение 779, 784
 Цинкит 785
 Цинковая обманка 784, 785
 Цинковый шпат 785
 Циркон 105, 127
 Циркониевая земля см. Бадделейт
 α -Циркониевая кислота 118, 119
 β -Циркониевая кислота 119
 Цирконий 103 и сл.
 диборид 126
 дикарбид 126
 карбид 125, 126
 минералы 105
 нитрид 125
 отделение от гафния 108
 получение 104, 109—111
 — восстановлением гексафторо-
 цирконата(IV) 109
 — магнийтермическим восста-
 новлением тетрахлорида 109
 — термической диссоциацией
 тетраоксида 110
 — электролизом 110, 111
 применение 112, 113
 распространенность в природе
 105
 руды, переработка 105—108
 соединения включения 125, 126
 физические свойства 66, 67, 68,
 111
 химические свойства 68, 69, 73,
 111, 112
 электронная структура 65, 104
 Цирконий(II)
 диборид 114, 116
 диоксид 114, 117
 дифторид 114, 116
 диоксид 114, 116
 Цирконий(III)
 триборид 115, 116
 триоксид 115, 117
 трифторид 114, 116
 триоксид 114, 115, 116
 Цирконий(IV)
 ацетат 123, 124
 ацетилацетонат 125
 бензоилацетонат 125
 гидроокись см. α -Циркониевая
 кислота
 двуокись 70, 115, 116, 118
 дисульфат 117, 123
 дисульфид 117, 122
 купферонат 124
 оксихинолят 124
 ортосиликат 124
 тетраборид 72, 116, 121, 122
 тетраоксид 72, 117, 122
 — термическая диссоциация
 110
 тетранитрат 123
 тетрафторид 71, 116, 120
 тетраоксид 71, 116, 120, 121
 — магнийтермическое восстано-
 вление 109
 хелатные соединения 123, 125

- Цирконила
 гидроокись см. β -Циркониевая
 кислота
 дибромид 122
 диiodид 122
 дифторид 120
 сульфид 123
 тетрахлорид 121
Циртолит 105, 127
- Чугуны
 классификация 489, 490
 получение 485—490
- Шеелит 335, 336
 переработка концентратов 337
- Эдисона аккумулятор 610
Экабор см. Скандий
Экамарганец см. Технеций
Эритрин 543
Эритроцинкит 803
Этилдибромид золота 778
Этилртути хлорид 842
Этилцинка иодид 801

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Характеристика переходных металлов	5
Электронное строение	5
Кристаллическая структура	10
Важнейшие физические, магнитные, механические и электрохимические свойства переходных металлов	10
Распространенность в природе	18
Побочная подгруппа III группы периодической системы (подгруппа скандия)	19
Скандий (экабор)	26
Историческая справка	26
Распространенность в природе	26
Переработка тортейита	27
Получение металлического скандия	27
Физические и химические свойства	29
Соединения (общие свойства)	29
Иттрий	37
Историческая справка	37
Распространенность в природе	37
Извлечение иттрия	38
Получение металлического иттрия	38
Физические и химические свойства	39
Применение	40
Соединения (общие свойства)	40
Лантан	46
Историческая справка	46
Распространенность в природе	46
Получение металлического лантана	47
Физические и химические свойства	48
Применение	49
Соединения (общие свойства)	49
Актиний	58
Историческая справка	59
Изотопы	59
Распространенность в природе	60
Выделение изотопа ^{227}Ac	60
Получение металлического актиния	61
Очистка	61
Физические и химические свойства	62
Применение	62
Соединения (общие свойства)	63

Побочная подгруппа IV группы периодической системы (подгруппа титана)	65
Титан	74
Историческая справка	74
Распространенность в природе	75
Обогащение и переработка титановых руд	77
Получение металлического титана	78
Получение ферротитана	82
Физические и химические свойства	83
Применение	85
Соединения (общие свойства)	86
Цирконий	104
Историческая справка	104
Распространенность в природе	105
Обогащение и переработка циркониевых руд	105
Отделение циркония от гафния	108
Получение металлического циркония	109
Физические и химические свойства	111
Применение	112
Соединения (общие свойства)	113
Гафний	126
Историческая справка	126
Распространенность в природе	127
Обогащение и переработка гафниевых руд	127
Получение металлического гафния	128
Физические и химические свойства	129
Применение	130
Соединения (общие свойства)	130
Побочная подгруппа V группы периодической системы (подгруппа ванадия)	136
Ванадий	141
Историческая справка	142
Распространенность в природе	142
Переработка руд, содержащих ванадий	143
Получение металлического ванадия	145
Получение феррованадия	147
Электролитическая очистка	148
Физические и химические свойства	148
Применение	150
Соединения (общие свойства)	151
Ниобий	179
Историческая справка	179
Распространенность в природе	180
Переработка руд, содержащих ниобий и тантал	180
Получение металлического ниобия	183
Физические и химические свойства	184
Применение	185
Соединения (общие свойства)	186
Тантал	198
Историческая справка	198
Распространенность в природе	199
Получение металлического тантала	199
Физические и химические свойства	201
Применение	202
Соединения (общие свойства)	203

Побочная подгруппа VI группы периодической системы (подгруппа хрома)	215
Хром	226
Историческая справка	226
Распространенность в природе	227
Переработка хромитовых руд	228
Получение металлического хрома	229
Получение феррохрома	231
Физические и химические свойства	231
Применение	233
Соединения (общие свойства)	234
Молибден	278
Историческая справка	278
Распространенность в природе	279
Обогащение и переработка молибденовых руд	280
Получение металлического молибдена	284
Получение ферромolibдена	288
Превращение порошкообразного металлического молибдена в компактный металл	289
Очистка	289
Физические и химические свойства	290
Применение	293
Соединения (общие свойства)	295
Вольфрам	334
Историческая справка	334
Распространенность в природе	335
Обогащение и переработка вольфрамовых руд	336
Получение металлического вольфрама	341
Получение ферровольфрама	344
Физические и химические свойства	345
Применение	348
Соединения (общие свойства)	352
Побочная подгруппа VII группы периодической системы (подгруппа марганца)	383
Марганец	390
Историческая справка	391
Нахождение в природе	391
Получение металлического марганца	392
Очистка	394
Физические и химические свойства	394
Применение	397
Соединения (общие свойства)	397
Технеций (экамарганец)	434
Историческая справка	435
Получение металлического технеция	435
Физические и химические свойства	436
Соединения (общие свойства)	437
Рений	440
Историческая справка	440
Распространенность в природе	441
Извлечение рения из молибденита	441
Получение металлического рения	443
Физические и химические свойства	444
Применение	447
Соединения (общие свойства)	448

Побочная подгруппа VIII группы периодической системы	443
Железо	479
Историческая справка	480
Распространенность в природе	482
Получение металлического железа	484
Получение чугуна или сырого железа	485
Сталь	490
Физические и химические свойства	495
Применение	501
Соединения (общие свойства)	501
Кобальт	541
Историческая справка	541
Распространенность в природе	542
Извлечение кобальта из руд	544
Получение металлического кобальта	545
Очистка	547
Физические и химические свойства	547
Применение	550
Соединения (общие свойства)	550
Никель	581
Историческая справка	582
Распространенность в природе	582
Извлечение никеля из руд	583
Получение металлического никеля	587
Очистка	588
Физические и химические свойства	589
Применение	592
Соединения (общие свойства)	593
Металлы подгруппы платины	615
Рутений	620
Историческая справка	621
Распространенность в природе	621
Извлечение и получение металлического рутения	621
Физические и химические свойства	621
Применение	622
Соединения (общие свойства)	622
Осмий	629
Историческая справка	629
Распространенность в природе	629
Извлечение и получение металлического осмия	630
Физические и химические свойства	630
Применение	631
Соединения (общие свойства)	631
Родий	637
Историческая справка	637
Распространенность в природе	637
Извлечение и получение металлического родия	637
Физические и химические свойства	638
Применение	639
Соединения (общие свойства)	639
Иридий	643
Историческая справка	644
Распространенность в природе	644
Извлечение и получение металлического иридия	644
Физические и химические свойства	645

Применение	646
Соединения (общие свойства)	646
Палладий	651
Историческая справка	651
Нахождение в природе	652
Извлечение и получение металлического палладия	652
Физические и химические свойства	652
Применение	653
Соединения (общие свойства)	654
Платина	660
Историческая справка	661
Распространенность в природе	661
Извлечение и получение металлической платины	662
Физические и химические свойства	662
Применение	664
Соединения (общие свойства)	665
Побочная подгруппа I группы периодической системы (подгруппа меди)	676
Медь	681
Историческая справка	681
Распространенность в природе	681
Переработка медных руд	683
Аффинаж и рафинирование	688
Физические и химические свойства	689
Применение	693
Соединения (общие свойства)	694
Серебро	724
Историческая справка	724
Распространенность в природе	724
Переработка серебряных руд и получение металлического серебра	726
Рафинирование серебра	729
Физические и химические свойства	730
Применение	733
Соединения (общие свойства)	733
Золото	752
Историческая справка	752
Распространенность в природе	753
Переработка золотоносных руд	754
Извлечение золота из концентратов золотоносных руд	755
Очистка	759
Физические и химические свойства	760
Применение	762
Соединения (общие свойства)	763
Побочная подгруппа II группы периодической системы (подгруппа цинка)	779
Цинк	784
Историческая справка	784
Распространенность в природе	784
Переработка цинковых руд и получение металлического цинка	786
Очистка сырого цинка	788
Физические и химические свойства	788
Применение	791
Соединения (общие свойства)	791
Кадмий	802

Историческая справка	802
Распространенность в природе	803
Извлечение кадмия из руд. Получение металлического кадмия	803
Очистка	804
Физические и химические свойства	804
Применение	806
Соединения (общие свойства)	807
Ртуть	818
Историческая справка	818
Распространенность в природе	819
Получение	820
Очистка	821
Физические и химические свойства	821
Применение	823
Соединения (общие свойства)	824
Список литературы	843
Предметный указатель	845

РИПАН Р., ЧЕТЯНУ И.
Неорганическая химия. Том 2

Научный редактор *Т. Орловская*
Литературный редактор *М. Харузина*
Художник *А. Антонова*
Художественный редактор *Н. Блинов*
Технический редактор *Г. Алюлина*

Сдано в набор 28/I 1972 г.
Подписано к печати 18/VII 1972 г.
Бум. № 1 60×90¹/₁₆=28,88 бум. л.
57,75 печ. л. в/ч вкл. 6 шт.
Уч.-изд. л. 56,48. Изд. № 3/6190
Цена 4 р. 31 к. Зак. 0101

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени
Московская типография № 7 «Искра революции»
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
г. Москва, Трехпрудный пер., 9