

Элементы 10 группы

Лекция 13

Подгруппа никеля

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Ni – никель, Pd – палладий, Pt – платина

Свойства элементов

	Ni	Pd	Pt
Ат. №	28	46	78
Эл. Конф.	$3d^8 4s^2$	$4d^{10} 5s^0$	$4f^{14} 5d^9 6s^1$
R(ат.), пм	125	137	139
I_1 , эВ	7.46	8.34	9.0
I_2 , эВ	18.17	18.34	18.6
χ (A-R)	1.75	1.35	1.44
С.О.	2,(3),(4)	2,4	2,4,(6)

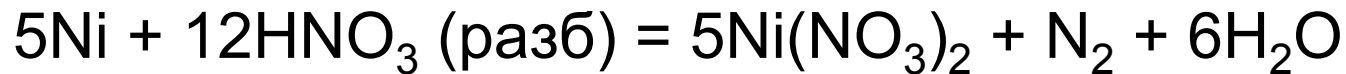
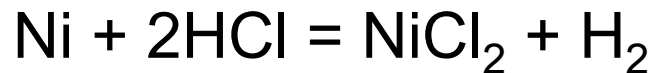
Свойства металлов

	Ni	Pd	Pt
Т.пл., °С	1453	1552	1796
Т.кип., °С	2900	3410	4200
$\Delta_a H^0$, кДж/моль	430	378	565
d, г/см ³	8.90	12.02	21.45
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	13	10	10
T _C , °С	358	–	–
Стр.тип	Cu	Cu	Cu
$E^0(M^{2+}/M^0)$, В	–0.257	+0.92	+0.98

Химические свойства Ni

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой

2. Растворяется в кислотах-неокислителях

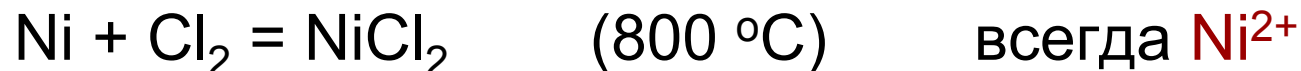


3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании

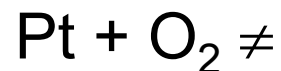


5. Реагирует с галогенами



Химические свойства Pd, Pt

1. Окисление кислородом

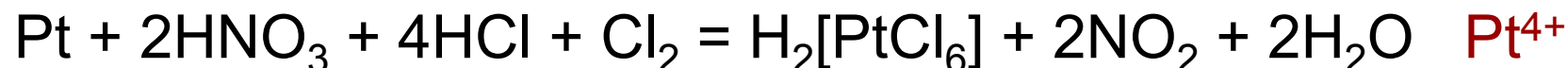
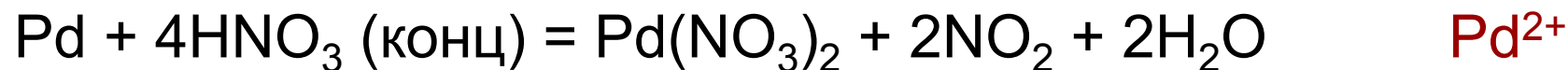


2. Окисление фтором



3. Не растворяются в кислотах-неокислителях и щелочах

4. Взаимодействуют с кислотами-окислителями



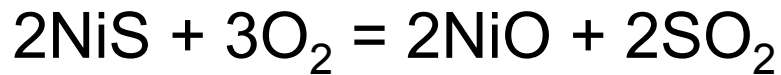
5. Растворяют H_2 , не реагируя

Получение Ni, Pd, Pt

Никель 0.02 % в земной коре

основные минералы: **NiS** желтый колчедан, миллерит;
NiAsS белый колчедан, хлоантит;
(Ni,Mg)₆[Si₄O₁₀(OH)₈]·4H₂O гарниерит;
(Ni,Fe)₉S₈ пентландит

Обжиг сульфидов:



Восстановление: $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$

Палладий $8 \cdot 10^{-6}$ % в земной коре, получают из отходов производства Ni, Cu, также самородный

Платина 10^{-5} % в земной коре, самородная

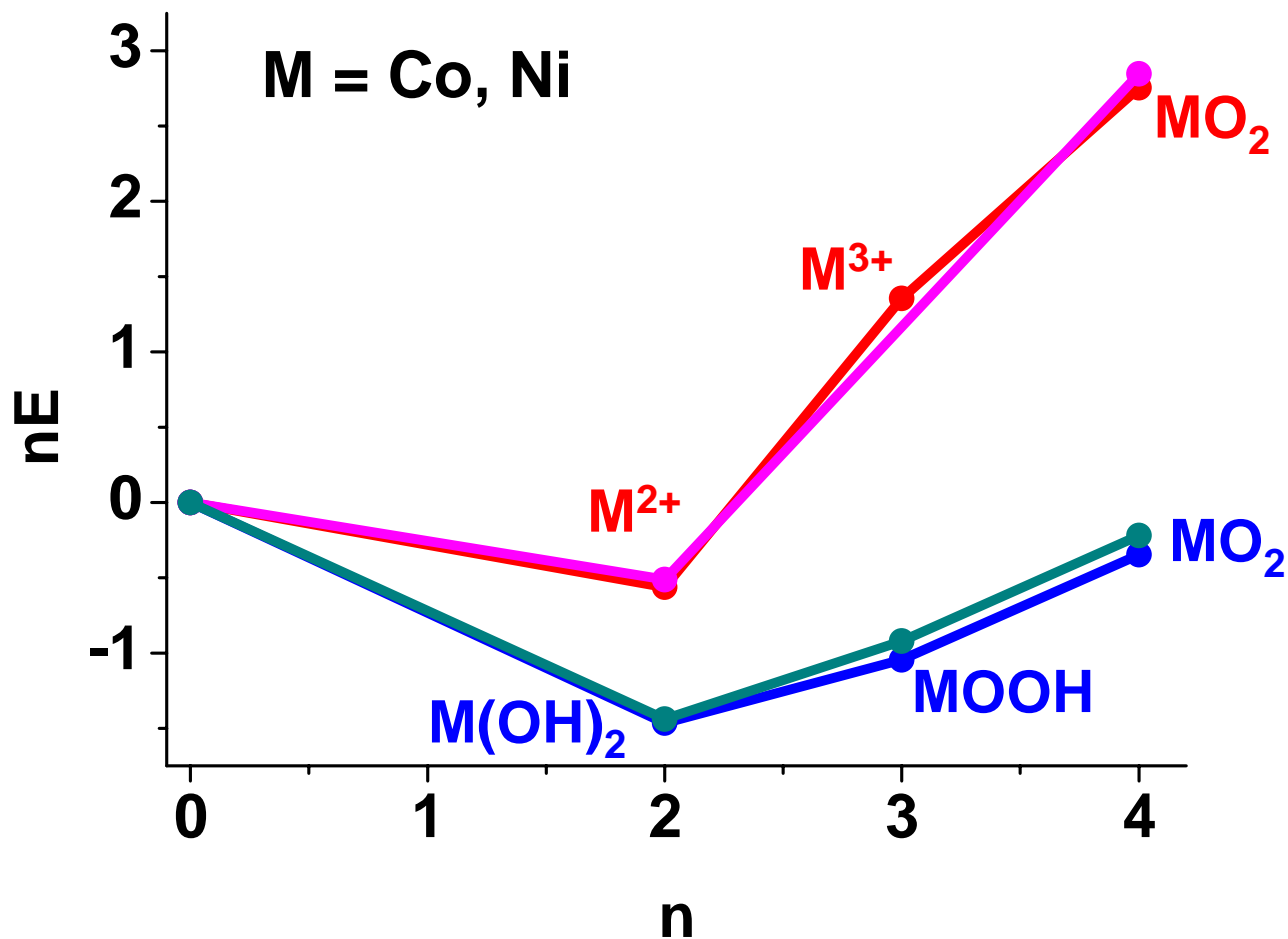


Применение Ni, Pd, Pt

1. Ni монетные сплавы
2. Ni жаропрочные сплавы
3. Ni тонкие покрытия
4. Ni в аккумуляторах
5. Pt химическая посуда, аппаратура, термопары
6. Pt, Pd катализаторы
7. Pd глубокая очистка водорода
8. Pt создание лекарственных препаратов
9. Pd создание датчиков, сенсоров
10. Pt изготовление ювелирных изделий



Диаграмма Фроста для Co, Ni



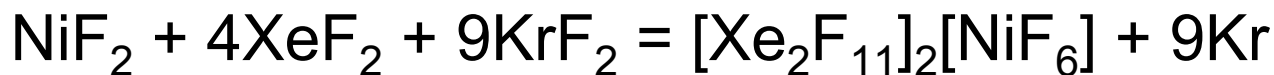
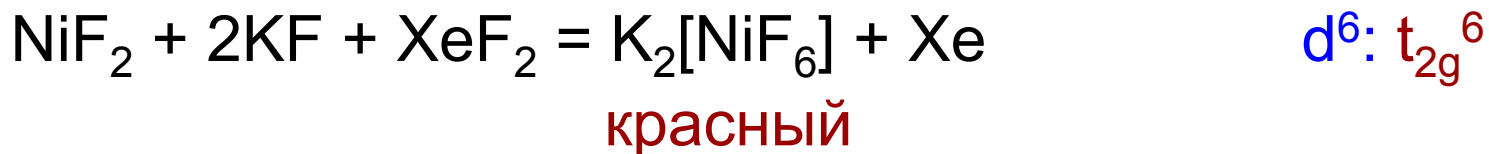
Co, Ni: похожие red/ox свойства

Соединения Ni(IV)

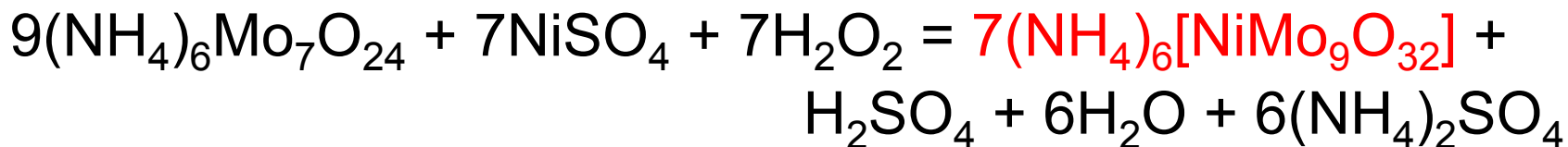
1. Производные Ni(IV) неустойчивы

2. Известны оксопроизводные $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BaNiO_3 , SrNiO_3

3. Фторопроизводные

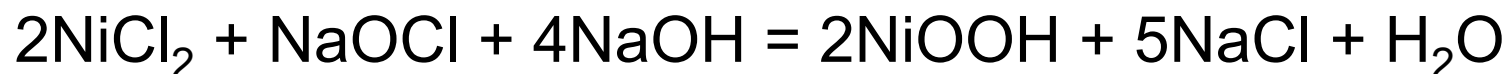


4. Стабилизируется в гетерополисоединениях



Соединения Ni(III)

1. Известен гидроксид NiOOH



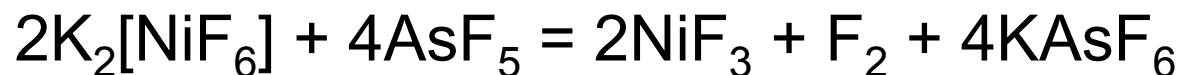
Устойчив только в щелочной среде



2. Известны никелаты(III)



3. Фториды и фторокомплексы



Сравнение комплексов Fe, Co, Ni (III)

Fe(III): d^5

Устойчивы:

аква- и фторокомплексы, комплексы с лигандами
сильного поля, хелатные комплексы

Слабые окислители

Co(III): d^6

Устойчивы только октаэдрические комплексы с лигандами
сильного поля, конфигурация t_{2g}^6

Слабые окислители

Ni(III): d^7

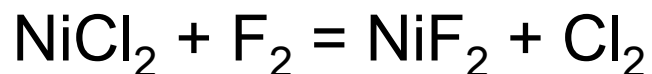
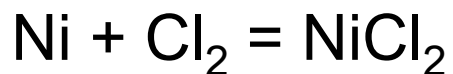
Относительно устойчивы фторокомплексы

Сильные окислители

Соединения Ni(II)

1. Галогениды

	NiF_2	NiCl_2	NiBr_2	NiI_2
т.пл.	1450°C	970°C	919°C	797°C
Цвет	желто-зеленый	золотистый	желто-коричневый	черный
Стр. тип	TiO_2	CdCl_2	CdI_2	CdI_2



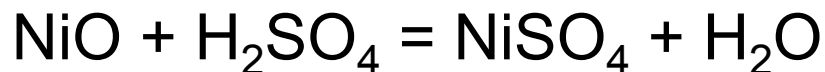
NiF_2 нерастворим в воде

NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 растворимы, гидратированы в растворе

Соединения Ni(II)

2. Оксид NiO

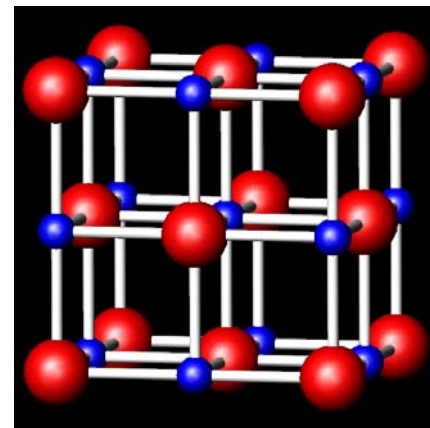
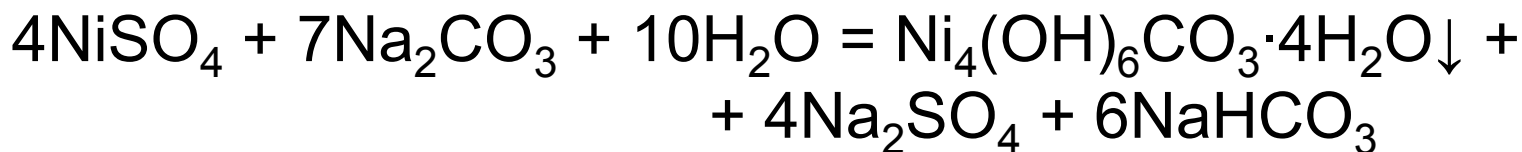
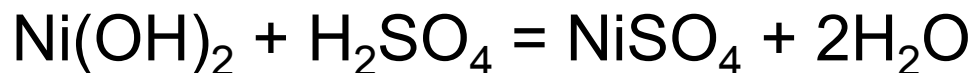
структура NaCl, т.пл. 1984 °C



3. Гидроксиды



преимущественно основные свойства



NiO

Соединения Ni(II)

4. Сравнение гидроксидов Fe, Co, Ni (II)



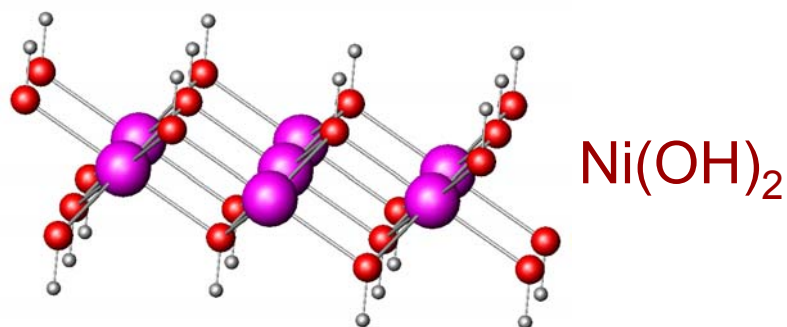
$$pK_b = 3.9$$



$$pK_b = 4.4$$



$$pK_b = 4.6$$



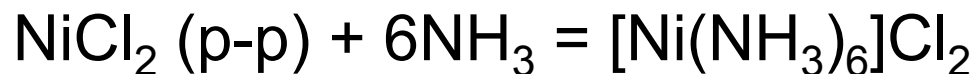
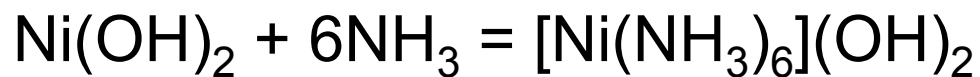
Уменьшение радиуса M^{2+}

Ослабление основных свойств

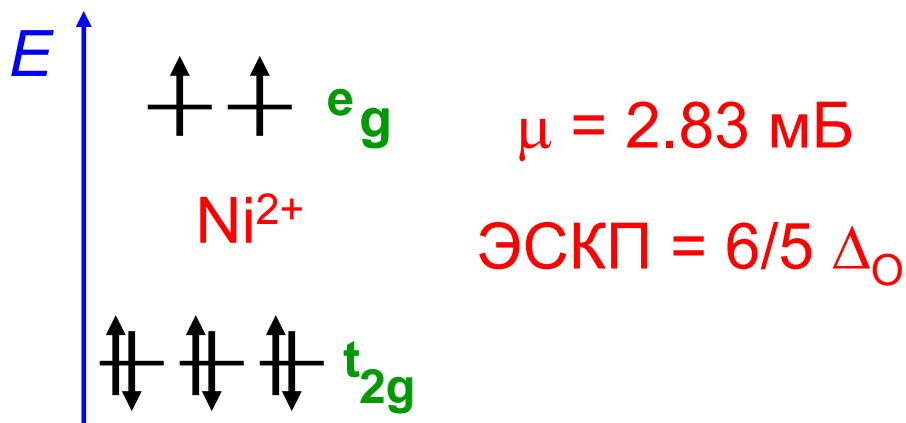
Уменьшение способности к окислению

Комплексы Ni(II)

1. Стабильность аммиакатов увеличивается по ряду



2. Большинство комплексов октаэдрические, но другие к.ч. распространены – 4 и 5.



Комплексы Ni(II)

3. Тетраэдрические комплексы

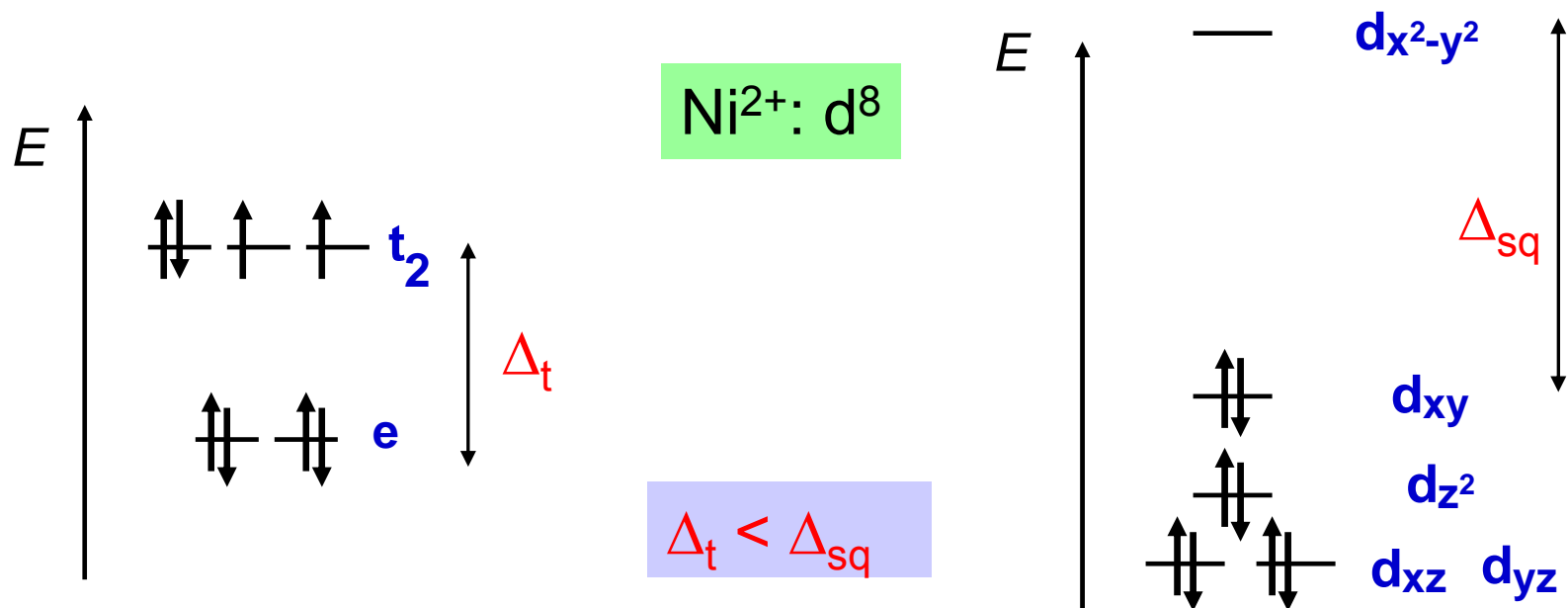


только с лигандами слабого поля

4. Квадратные комплексы

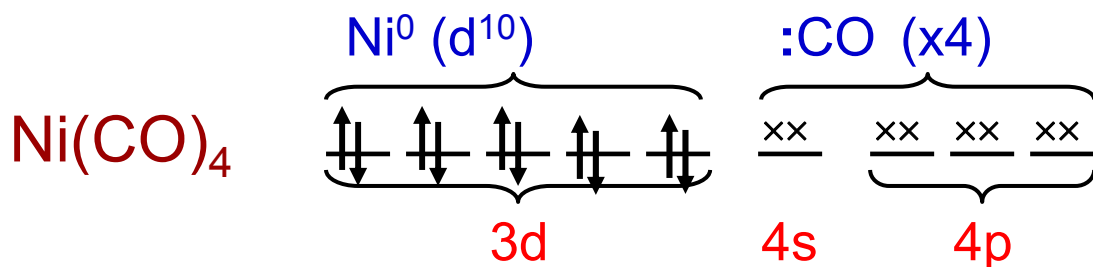


только с лигандами сильного поля



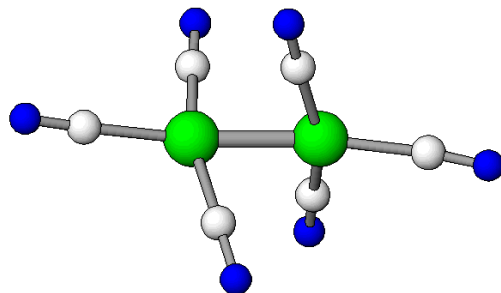
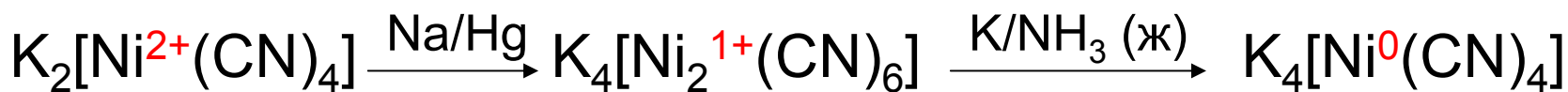
Соединения Ni в низших с.о.

1. Карбонилы



sp^3
тетраэдр

2. Цианиды



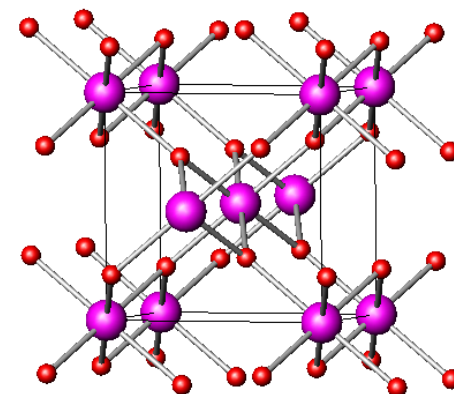
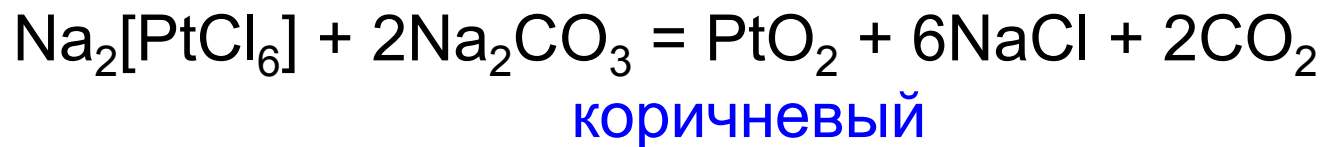
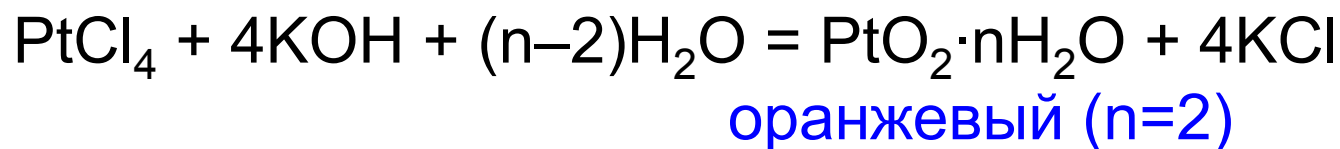
Соединения Pd, Pt (IV)

1. Основные с.о. Pd, Pt +2, +4.

Известен PtF_6 — фторокислитель



2. Оксиды PdO_2 , PtO_2

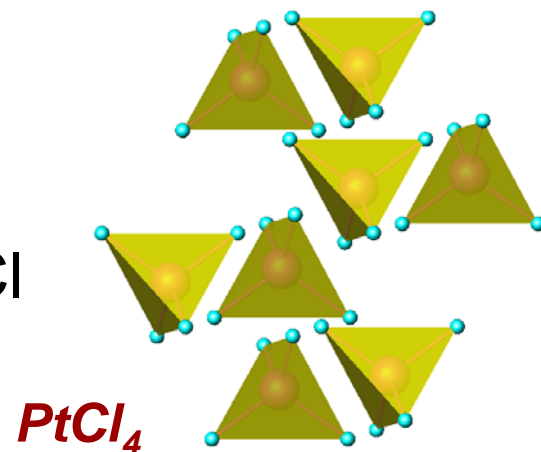
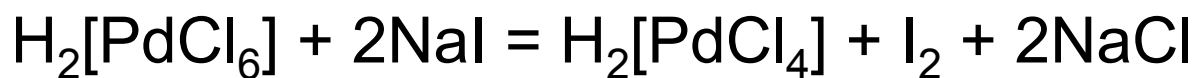
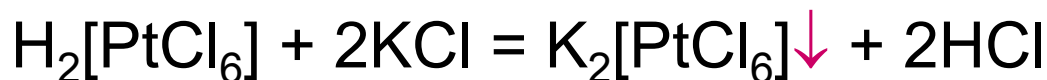
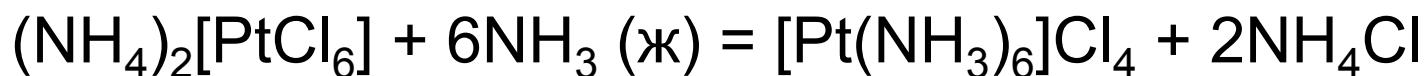
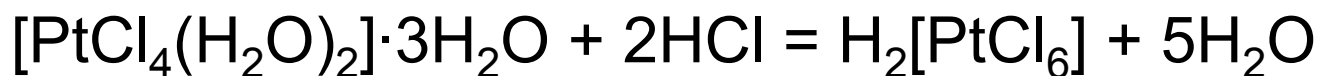
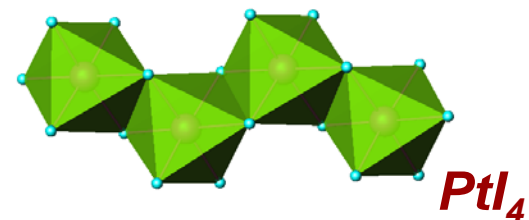


PtO_2

Соединения Pd, Pt (IV)

2. Галогениды

Известны PdF_4 , PtX_4



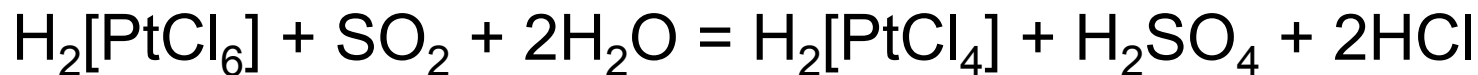
Соединения Pd, Pt (II)

1. Галогениды.

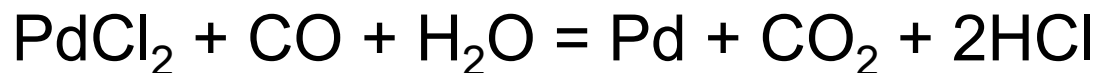
Известны все MX_2 , кроме PtF_2



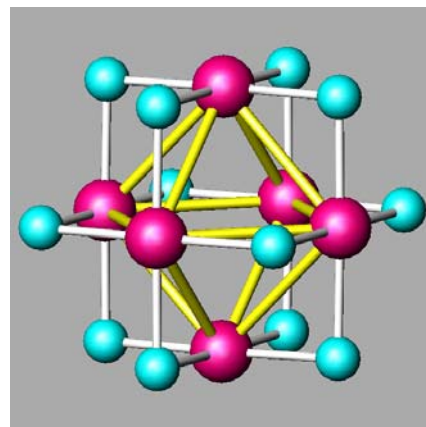
Образование комплексов:



Восстановление:



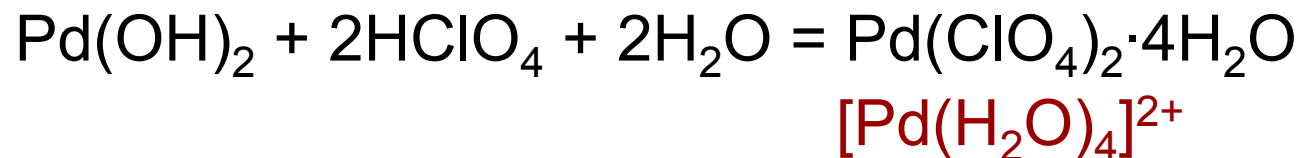
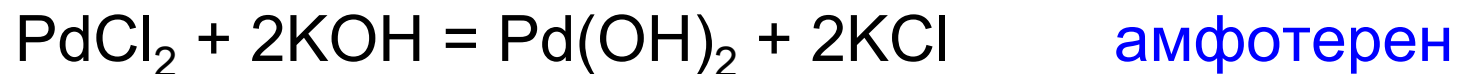
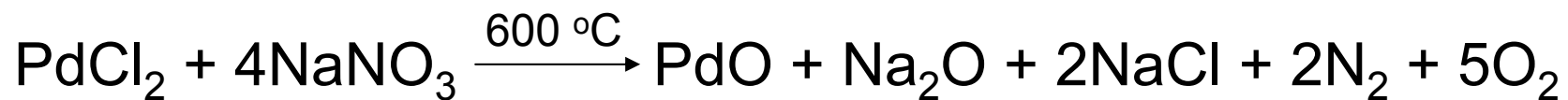
α - $PdCl_2$



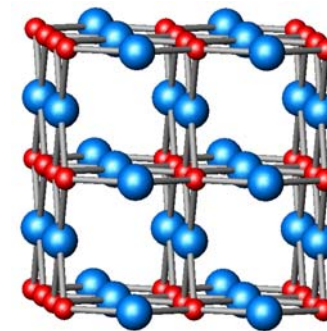
Соединения Pd, Pt (II)

2. Оксиды

PdO т.разл. = 900 °С, **PtO** т.разл. = 350 °С



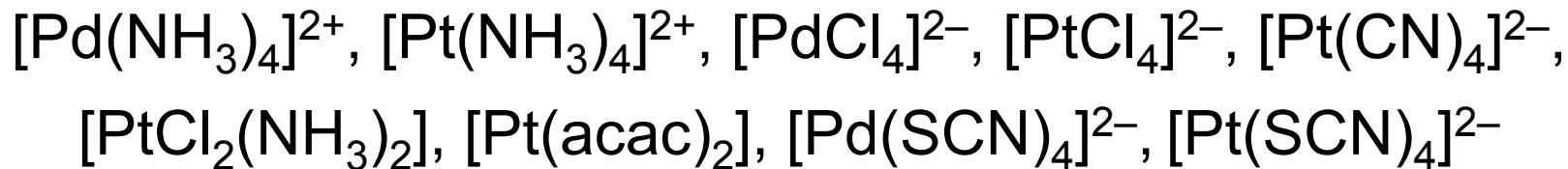
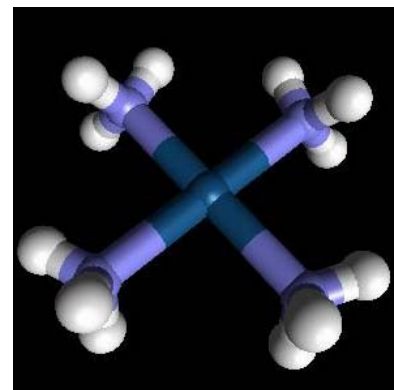
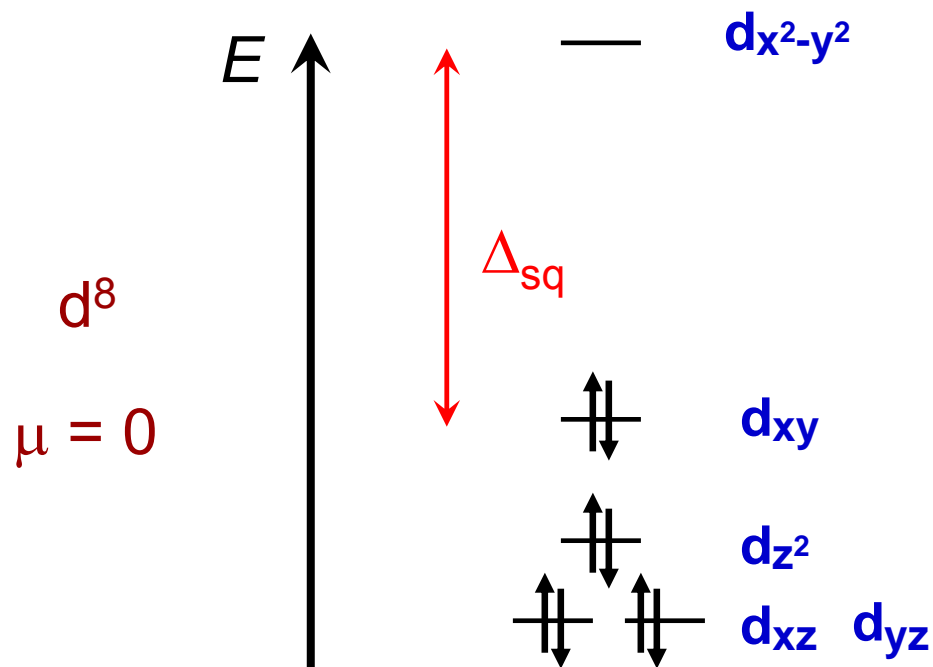
квадратные комплексы



PdO

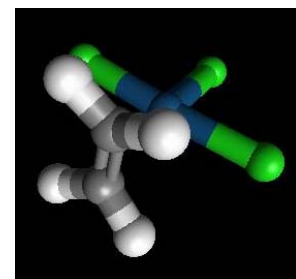
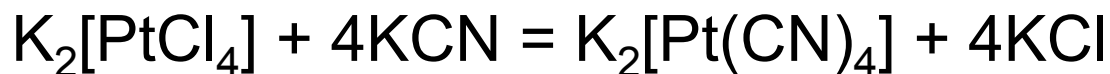
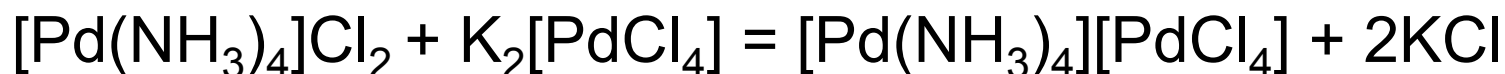
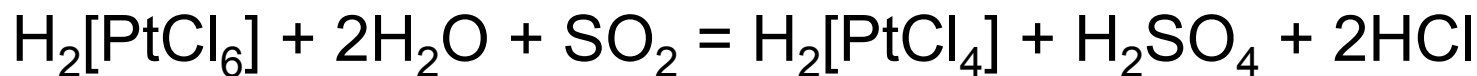
Комплексы Pd, Pt (II)

1. Почти все комплексы имеют квадратное строение

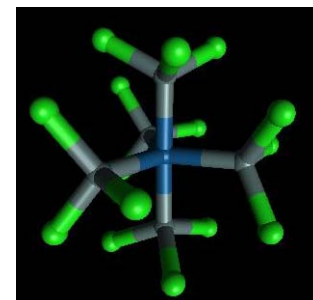
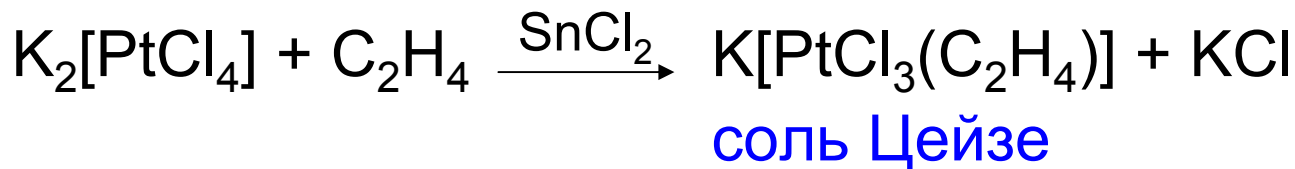


Комплексы Pd, Pt (II)

2. Получение и свойства комплексов



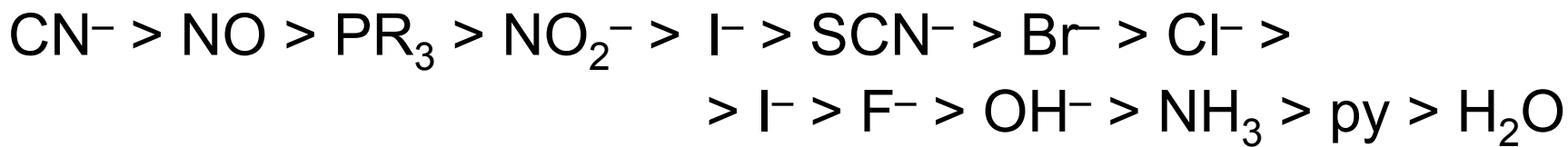
3. Комплексы со сложными лигандами



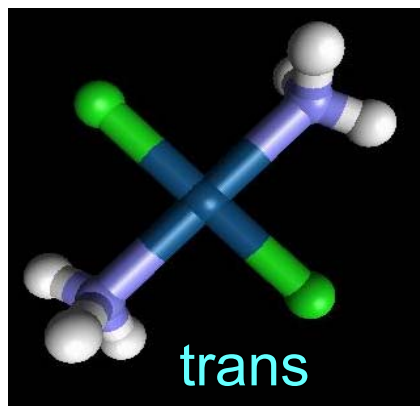
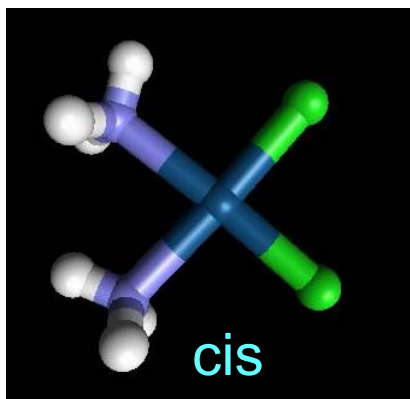
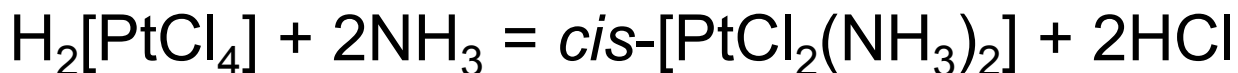
Комплексы Pd, Pt (II)

4. Трансвлияние в квадратных комплексах

Ряд трансвлияния (Черняев, 1926):

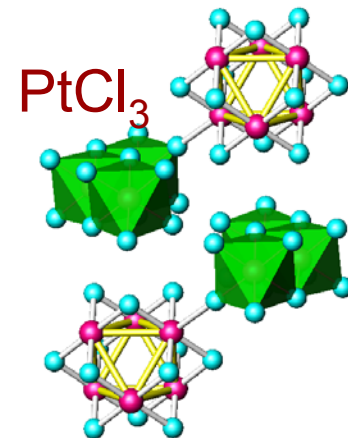
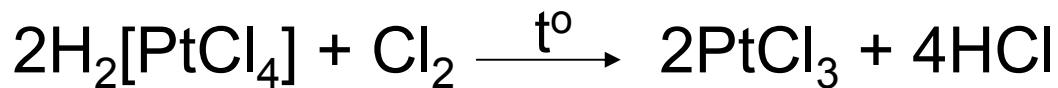


В ряду убывает способность *лабилизирующего* действия на транс-расположенный лиганд

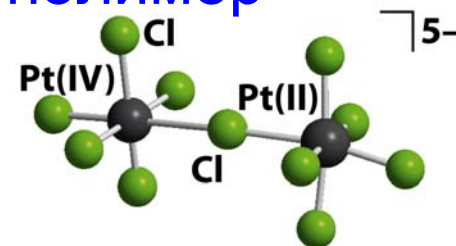
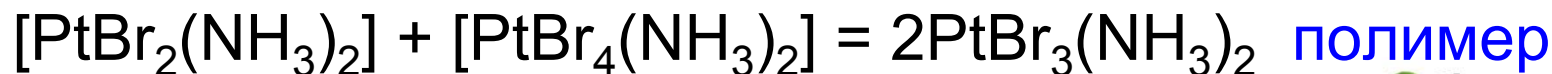


Соединения Pd, Pt (II, IV)

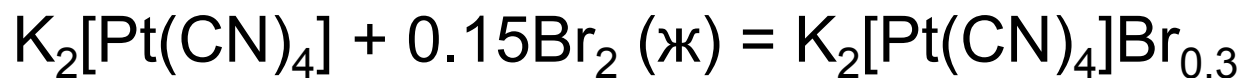
1. Смешанно-валентные галогениды PtCl₃, PtBr₃, PtI₃, Pt₃I₈



2. Смешанно-валентные комплексы

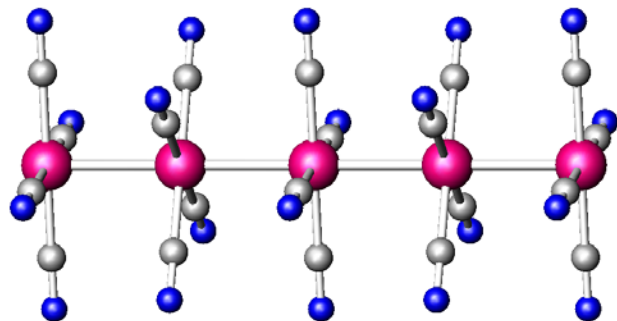


3. Невалентные комплексы



светло-желтый

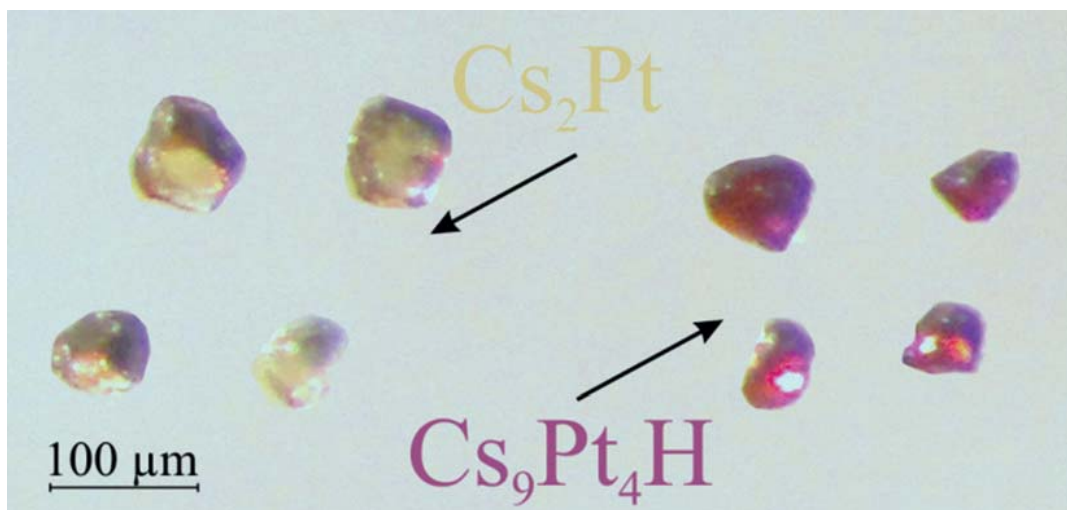
бронзовый



Формально – Pt^{2.3+}
одномерный металлический проводник, d(Pt–Pt) = 289 пм

Низшие с.о. Pd, Pt

1. Карбонилы крайне неустойчивые, известны галоген-карбонилы, например, $\text{Pd}_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$
2. Известны комплексы с самыми сильными π -акцепторами $[\text{Pd}(\text{PF}_3)_4]^+$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]^+$
3. Только для Pt известны отрицательные с.о. (-2)
 $2\text{Cs} + \text{Pt} = \text{Cs}_2\text{Pt}$ (200 °C)
 $8\text{Cs} + \text{CsH} + 4\text{Pt} = \text{Cs}_9\text{Pt}_4\text{H}$ (400 °C)



Получение платиновых металлов

1. Основное состояние *самородное*
2. Содержание в земной коре (масс.% $\cdot 10^{-6}$)

Ru	10	Rh	2	Pd	8
Os	2	Ir	1	Pt	10

3. Типичный состав платиновой руды

Pt (80%), Rh+Ir (5%), Pd (1%), Os (0.5%), Au (0.5%), Ru (0.1%) + оксиды Fe, Mn + сульфиды Ni, Cu

4. Осмиридид

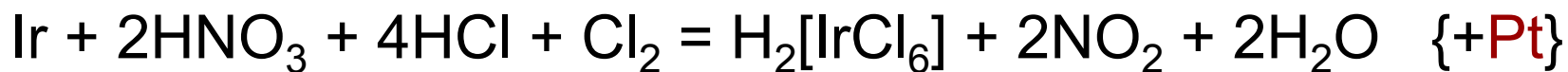
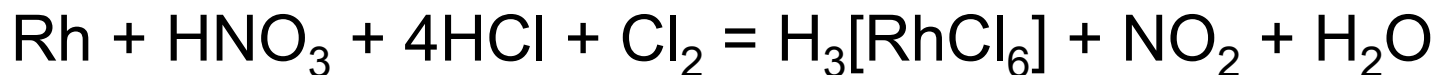
15-40% Ir + 50-80% Os + силикаты Al, Fe, Co, Ni, Mn

5. Pd выделяют из отходов производств Ni, Cu
6. Ru: минерал RuAs_2 – лаурит, в составе руд Ni

Разделение платиновых металлов

1. Отделение Pd в виде $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$

2. Растворение Pt, Rh, Ir в царской водке,
насыщенной хлором



3. Осаждение $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$

4. Осаждение $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ из спиртового раствора

5. Щелочное окисление Ru, Os;

восстановление спиртом до RuO_2

Разделение платиновых металлов

6. Выделение металлов

