

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Институт химии

Автор-составитель:  
Варламова Т.М.

**МЕТАЛЛЫ – КАТАЛИЗАТОРЫ  
ХИМИКО–ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

**Направление 18.03.01 Химическая технология  
(бакалавриат)**

**Профиль подготовки  
Химическая технология природных энергоносителей  
и углеродных материалов**

Учебно-методическое пособие

Саратов – 2016

Учебно-методическое пособие «Металлы – катализаторы химико-технологических процессов» предназначено для студентов I курса Института химии СГУ направление 18.03.01 «Химическая технология» (бакалавриат) и профилю подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и включает разделы рабочей программы по курсу «Общая и неорганическая химия», изучаемые студентами в первом и втором учебных семестрах I курса.

В пособии рассмотрен теоретический раздел «Катализ и катализаторы», в котором большое внимание уделено общим понятиям программного курса, а также химико-технологическим процессам, условиям их протекания, использования катализаторов в промышленном производстве ряда неорганических веществ и в процессах нефтепереработки. Известно, что типичными катализаторами в химических производствах являются переходные и редкоземельные металлы и их соединения, в основном, оксиды и соли. Для реакций в растворах – комплексные соединения металлов VIII группы периодической системы. Высокая каталитическая активность этих веществ объясняется тем, что атомы таких металлов могут существовать в различных степенях окисления, изменение которых не требует больших энергетических затрат. Для освоения курса в пособие включены главы, посвященные обзору свойств металлов, методам их получения, а также рассмотрению физических и химических свойств металлов. Кроме того, в рамках дисциплины «Общая и неорганическая химия» пособие содержит вопросы прикладного характера, в частности, основ химического производства аммиака, минеральных кислот, металлов и т.д.

Тематические материалы пособия предназначены для овладения и закрепления студентами на высоком профессиональном уровне знаний и навыков, понимания свойств веществ и механизма химических процессов, умения прогнозировать направление протекания химических реакций, осуществление выбора условий и технологических показателей в процессах промышленного производства.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ.....	5
2. ОБЗОР СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ.....	11
3. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	17
3.1. ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ.....	17
3.2. МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ.....	22
3.3. ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ.....	26
4. ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
ЛИТЕРАТУРА.....	43

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## ВВЕДЕНИЕ

Каталитические реакции – это циклический процесс, складывающийся из элементарных реакций, скорости которых описываются законом действующих масс. Этот закон имеет простую форму для идеальных газовых смесей, идеальных растворов и идеальных поверхностных слоёв. Несмотря на появление новых способов активации молекул: плазмохимия, радиационная химия, лазерная химия и ряд других, катализ остается основой химических производств. Доля каталитических процессов составляет 80-90% и продолжает возрастать. В общем объеме мирового промышленного производства каталитические процессы дают около 18% стоимости всей продукции. Типичными катализаторами для них являются переходные и редкоземельные металлы и их соединения, в основном, оксиды и соли. Для реакций в растворах – комплексные соединения переходных металлов. Высокая каталитическая активность этих веществ объясняется тем, что атомы переходных металлов могут существовать в различных степенях окисления, изменение которых не требует больших энергетических затрат. Единой теории подбора катализаторов не существует. Многие катализаторы, широко применяемые в промышленности, подобраны эмпирическим путем. Принимая за основу ту или иную теорию действия катализатора, исследователи стремятся найти независимую, хорошо изученную характеристику последнего, которую можно связать с каталитической активностью. Например, установить корреляции активности катализатора с числом d- или f-электронов на орбитали катиона (для простых оксидов), параметром кристаллической решетки, электрической проводимостью, зарядом и радиусом иона, энергией химической связи, кислотностью и др. Основой этих корреляций, как правило, является положение химических элементов, входящих в тот или иной катализатор, в периодической системе Д.И.Менделеева.

Данное учебное пособие содержит рассмотрение таких понятий как катализ и катализаторы, катализ в промышленных процессах, обзор свойств металлов, химия некоторых d- и f-элементов, простые вещества или соединения которых являются катализаторами химико-технологических процессов промышленного производства.

## 1. КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Термин катализ впервые введен в химию Берцелиусом – известным шведским химиком в 1835 г. Катализаторы – вещества, которые, участвуя в химической реакции, изменяют её скорость, а сами при этом остаются к концу реакции химически неизменными. Реакции, протекающие с применением катализаторов, называются каталитическими. Явление изменения скорости реакции под действием катализаторов называется катализом. Различают гомогенный и гетерогенный катализ. Когда взаимодействующие вещества и катализатор находятся в одном агрегатном состоянии, говорят о гомогенном катализе; если агрегатные состояния различны – речь идет о гетерогенном катализе. Когда катализатор снижает скорость химической реакции, его называют ингибитором. Вещества, не обладающие каталитическим действием, но добавки которых резко увеличивают каталитическую способность катализаторов, называют промоторами. Следует отметить, что для катализатора характерна избирательность действия: определенный катализатор, изменяя скорость одной реакции, совершенно не оказывает влияния на скорость другой. Около 70% продукции химической промышленности в России производится с применением катализаторов. Кроме этих понятий в химии выделяют:

1. Гетерогенно-гомогенный катализ, при котором реакция начинается на поверхности твердого катализатора, а затем продолжается в объеме.

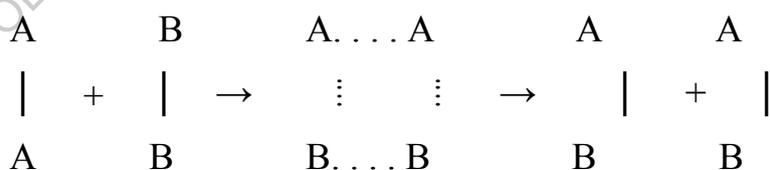
2. Межфазный катализ протекает на границе 2<sup>x</sup> несмешивающихся жидкостей. Роль катализатора – перенос реагентов между фазами.

3. Мицеллярный катализ – это ускорение реакций в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ). Влияние мицеллообразования на скорость реакции связано, прежде всего, с разделением реагентов. Выход реагентов на межфазную поверхность мицелла – раствор или напротив, уход с этой поверхности оказывает каталитическое или ингибирующее влияние на скорость реакции в зависимости от типа реакции и природы мицеллы.

4. Ферментный катализ, протекающий в живых организмах.

Следует отметить, что важным компонентом промышленных катализаторов являются промоторы – вещества, добавление которых в малых количествах к катализатору увеличивает его активность, селективность или устойчивость. В настоящее время в качестве промоторов широко используются редкоземельные металлы (РЗМ) с целью заменить дорогостоящую платину на соли РЗМ (лантана, иттрия, празеодима и др.).

Все каталитические реакции – самопроизвольные процессы, т.е. протекают в направлении убыли энергии Гиббса системы. Катализатор не смещает положения равновесия химической реакции, если не считать его влияния на коэффициент активности реагирующих веществ (в растворах) или на коэффициент летучести (для реакций в газовой фазе). Энергия активации ( $E_A$ ) каталитической реакции значительно меньше, чем для той же реакции в отсутствие катализатора. Например, рассмотрим разложение аммиака на азот и водород:  $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ . При проведении реакции без катализатора  $E_A$  равна 320 кДж/моль; в присутствии катализатора –  $E_A = 150$  кДж/моль. Что же такое энергия активации? Оказывается, чтобы произошла реакция необходимо либо разорвать химические связи в молекуле, либо их ослабить. Для этого необходима энергия. Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы реагирующих веществ, чтобы их столкновение привело к образованию нового вещества, и называется энергией активации. Молекулы, обладающие этой энергией, называются активными. В ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая переходным состоянием или активированным комплексом, последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта. Механизм реакции  $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$  можно изобразить схемой:



исх. вещества      актив. комплекс      продукты реакции

Активированный комплекс существует  $10^{-6} - 10^{-8}$  сек. Он возникает в качестве промежуточного состояния в ходе как прямой, так и обратной реакции. Энергети-

чески он отличается от исходных веществ на величину энергии активации прямой реакции, а от конечных – на энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации прямой и обратной реакции равна тепловому эффекту реакции ( $\Delta H$ ):  $\Delta H = E_A^{\text{обр}} - E_A^{\text{прям}}$ .

Зависимость константы скорости, а следовательно, и скорости реакции от энергии активации выражается уравнением Аррениуса:  $K = A \cdot e^{-E/RT}$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $e$  – основание натурального логарифма.

Прологарифмируем уравнение Аррениуса и получим выражение:

$$\ln k = \ln A - E_A/RT,$$

из которого следует, что скорость химической реакции тем больше, чем меньше величина энергии активации. Таким образом:

1. Для реакций между веществами с ионным типом связи  $E_A$  очень мала, следовательно, скорость реакции – велика!



2. Для реакций между веществами с ковалентным неполярным типом связи  $E_A > 120$  кДж/моль (велика!); поэтому реакции протекают очень медленно:



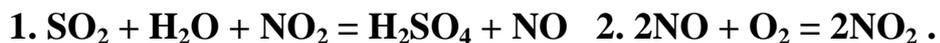
3. Для реакций между веществами с ковалентным полярным типом связи



### Катализ в промышленных процессах

Несмотря на появление новых способов активации молекул: плазмохимия, радиационная химия, лазерная химия и ряд др. катализ остается основой химических производств. В неорганическом синтезе важнейшими каталитическими процессами являются: производство серной и азотной кислот, промышленный синтез аммиака, получение металлов.

**Производство серной кислоты ( $H_2SO_4$ ).** В старейшем газофазном (нитрозном) способе производства серной кислоты окисление оксида серы (IV) осуществлялось в присутствии оксидов азота по следующим схемам:



Оксид азота (IV), являясь окислителем, в первой стадии восстанавливается до оксида азота (II), который затем под действием кислорода воздуха превращается в оксид азота (IV). Оксид азота (II) играет роль переносчика кислорода, т.е. является по существу катализатором.

В конце XIX века был предложен контактный процесс, в котором окисление оксида серы (IV) кислородом осуществлялось в присутствии катализатора платины, нанесенной на различные носители, при температуре 400°C по схеме:



Затем в концентрированную серную кислоту (96-98%) пропускают до насыщения очищенный от примесей и осушенный оксид серы (VI) и получают олеум состава  $x\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Позднее дорогостоящая платина в производстве серной кислоты была заменена на оксид ванадия (V) с добавкой оксида калия и ряд других оксидов. Серная кислота, полученная по контактному методу, используется для очистки нефтепродуктов.

**Промышленный синтез аммиака** впервые был осуществлен благодаря исследованиям Габера и Боша в начале XX века на железных катализаторах при  $P = 300$  атм. и температуре 450-500°C:  **$3\text{H}_2 + \text{N}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$** .

В настоящее время в химической промышленности используют более активные железные катализаторы, промотированные оксидами ванадия, кальция, алюминия, что позволяет снижать давление и температуру процесса синтеза аммиака. Промоторы, в свою очередь, способствуют формированию и сохранению в условиях реакции данной активной структуры железного катализатора, а также оказывают определенное влияние на электронные свойства поверхности металлического железа. Одним из важнейших компонентов для синтеза аммиака является водород. В промышленности его получают в результате следующих каталитических процессов по схемам:

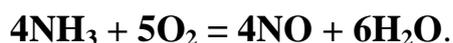
**Конверсия метана или других углеводородов (УВ) :**  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \uparrow$  , катализатор – никель.

**Конверсия образующегося СО:**  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

- а) при высоких температурах в качестве катализаторов применяют оксиды железа, хрома;
- б) при низких температурах – оксиды меди, цинка; оксид меди и медные шпинели, которые как катализаторы, активнее, чем оксиды железа и хрома.

Наиболее крупный потребитель аммиака – **производство азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>)**.

На стадии окисления аммиака до оксида азота (II) процесс осуществляется при 900-950°C; катализатором является платина или платино-родиевые сетки:



Затем второй этап: окисление кислородом воздуха оксида азота (II) до оксида азота (IV):  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ .

И, наконец, на последнем этапе происходит поглощение оксида азота (IV) водой в присутствии избытка кислорода в качестве окислителя с образованием азотной кислоты:



Серная и азотная кислоты – важнейшие продукты химической промышленности. Основным потребителем этих кислот является производство минеральных удобрений. Они также используются для получения многих других кислот, в органическом синтезе, при производстве взрывчатых веществ, органических красителей, изготовлении лаков и красок и т.д.

### **Катализаторы процессов нефтепереработки**

В процессе нефтепереработки осуществляется ряд каталитических процессов: **Окислительная конверсия сероводорода** в элементарную серу – процесс Клауса (1883г.). Выход серы составляет 99.5%. Данный процесс протекает в две стадии по схемам:

1.  $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$  – термическое окисление;
2.  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{S}\downarrow + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$  – каталитическая стадия – катализатор боксит с примесью оксидов железа и РЗЭ (церий, неодим и др.)

**Крекинг углеводородов** – в качестве катализатора первоначально использовали алюмосиликаты, а – впоследствии цеолиты общей формулой:

$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где Me – щелочной или щелочно-земельный металл; n – степень окисления. В случае применения натриевой формы показано, что ион натрия снижает:

- а) выход углеводородов;
- б) влияет на качество продукта – снижает октановое число бензина.

Поэтому было предложено заместить катионы натрия ионами РЗЭ, добавки которых не должны, в свою очередь, превышать 50-60%; в противном случае ухудшаются эксплуатационные свойства катализаторов.

**Гидрообессеривание** – процесс удаления сероводорода. При этом используют металлические никель- кобальт- молибден- вольфрамовые катализаторы, которые затем превращаются в сульфиды. Последние подвергаются регенерации.

**Риформинг** – переработка бензиновых и лигроиновых фракций нефти для получения автомобильных бензинов, ароматических УВ. Различают риформинг термический и под давлением водорода в присутствии катализаторов, а именно, оксида алюминия, биметаллических систем рутений-рений на оксиде алюминия; реже используют оксиды молибдена (хрома) на оксиде алюминия.

**Для синтеза спиртов, гликолей, альдегидов, карбоновых кислот** применяют в качестве катализаторов комплексные соединения металлов VIII группы периодической системы Д.И.Менделеева с добавлением сокатализаторов (галогеноводородов, алкилгалогенидов, фосфинов).

Анализируя все вышесказанное, приходим к выводу о том, что подбор катализаторов, в качестве которых в химико-технологических процессах используются различные металлы и их соединения, согласно существующих теорий, требует знаний о положении металлов в периодической системе, об электронном строении атомов металлов, промышленных способах получения металлов, а также их физических и химических свойствах.

## ОБЗОР СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ

Современное учение о металлах основывается на периодическом законе и периодической системе Д.И.Менделеева. Подавляющее большинство химических элементов в периодической системе – металлы. Это s-, d-, f- и часть p-элементов, которые характеризуются небольшим числом электронов на внешнем энергетическом уровне атомов (от 1 до 3) и наличием достаточного количества свободных орбиталей, по которым перемещаются электроны. В группах главных подгруппах с ростом радиуса атома металлические свойства увеличиваются, а в периодах слева направо – уменьшаются.

**Физические свойства** металлов объясняются строением их кристаллических решеток. При объединении атомов-металлов друг с другом в кристаллическую решетку возникает металлическая связь, которая существенно отличается от ковалентной; её энергия в 10 раз меньше. Кроме того, из-за низкой энергии ионизации электроны в металлах утрачивают связь с отдельными атомами и образуют «электронный газ» - совокупность свободно передвигающихся по орбиталям очень подвижных электронов. Это обстоятельство определяет общие свойства металлов: они хорошо проводят тепло, электрический ток, пластичны, прокатываются в листы, вытягиваются в проволоку и т.д. Следует отметить, что с повышением температуры колебания атомов и ионов в кристаллической решетке усиливаются, что затрудняет перемещение электронов и, в итоге, приводит к уменьшению электропроводности. Лучшими проводниками среди металлов являются серебро, золото, медь, алюминий. В той же последовательности меняется и теплопроводность. По плотности ( $d$ ) металлы подразделяются: на легкие  $d < 5 \text{ г/см}^3$  (литий) и тяжелые  $d > 22 \text{ г/см}^3$  (осмий). Металлы различают по твердости. Хром режет стекло. Самые мягкие металлы – это калий, натрий, рубидий, цезий. По температуре плавления металлы делятся на тугоплавкие, температура плавления которых  $> 1000^\circ\text{C}$  (вольфрам) и легкоплавкие с температурой плавления  $< 1000^\circ\text{C}$  (цезий, таллий). Резкое различие в температурах кипения и плавления объясняется различием прочности (энергии) химической связи между атомами в металле. Энергию связи в металлах

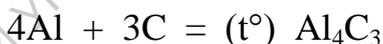
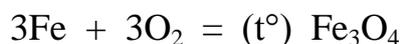
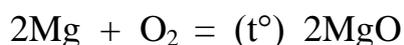
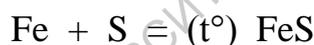
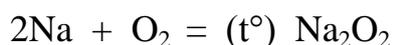
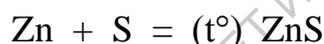
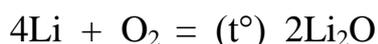
оценивают по величине энергии атомизации металлов ( $E_{ат}$ ). Под последней понимают энергию, которую нужно затратить для распада вещества на свободные атомы. Например,  $E_{ат.}(цезия) = 78$  кДж/моль;  $E_{ат.}(вольфрама) = 836$  кДж/моль. Таким образом, чем больше по величине энергия атомизации, тем выше температура плавления.

### Химические свойства металлов

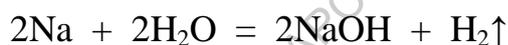
Выше было сказано, что на внешнем энергетическом уровне у металлов находятся от 1 до 3 электронов, которые они способны отдавать, превращаясь в положительно заряженные ионы:  $Me^0 - ne = Me^{n+}$ .

Следовательно, металлы являются восстановителями – это их главное химическое свойство.

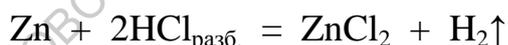
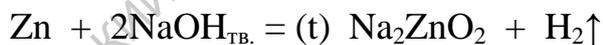
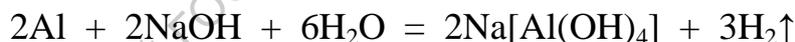
1. Взаимодействие металлов с простыми веществами:



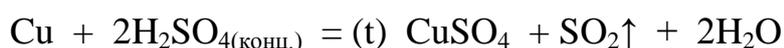
2. Взаимодействие металлов со сложными веществами: водой, щелочами, кислотами (разбавленными и концентрированными), солями, оксидами:



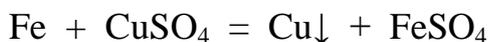
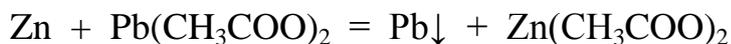
(или K)



С растворами разбавленных кислот взаимодействуют металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода (H). Цинк активнее меди (см. ряд стандартных электродных потенциалов). Низкая активность меди объясняется её более высокой энергией атомизации, т.е. большей прочностью химической связи в кристалле меди. Поэтому медь не растворима в разбавленных кислотах.



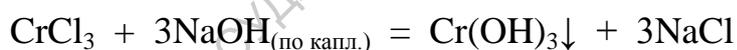
При помещении металла в раствор соли химически менее активного металла протекает окислительно-восстановительная реакция, в результате которой более активный металл растворяется, а менее активный выделяется в свободном состоянии.



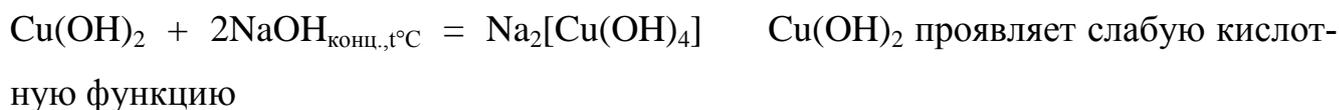
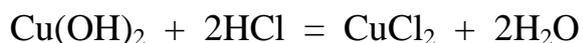
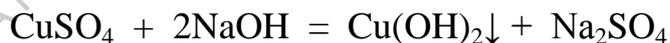
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$  - способ получения металлов в промышленности.

Рассмотрев общие свойства металлов, становится очевидным, что металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода (H), в природе встречаются как в свободном состоянии, так и в виде соединений. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов левее H, активные. Они легко окисляются кислородом воздуха и в природе встречаются только в виде соединений.

Катионы типичных металлов входят в состав соединений со сложными анионами, в частности, гидроксидов. Растворимые в воде гидроксиды называются щелочами ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Металлы главных подгрупп, образующие диагональ амфотерности в периодической системе, Be-Al-Ge-Sb-Po, а также примыкающие к ним металлы не проявляют типично металлических свойств. Подобное химическое поведение характерно и для большинства d-элементов, например, хрома, цинка. Их гидроксиды  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при взаимодействии с кислотами проявляют основные свойства, а при взаимодействии с основаниями – кислотные:



Свойства нерастворимых в воде оснований:



$\text{Cu}(\text{OH})_2 = (\text{t}^\circ) \text{CuO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  – при нагревании подвергаются термоллизу.

## Получение металлов

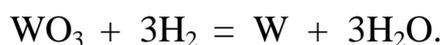
Поскольку металлы в соединениях находятся в окисленном состоянии, то их получение в свободном состоянии сводится к процессу восстановления. Данный процесс можно осуществить химическим и электрохимическим путем. При химическом восстановлении в качестве восстановителя чаще всего применяют уголь, оксид углерода (II), водород (водородотермия), активные металлы (металлотермия).

### 1 способ – пирометаллургический

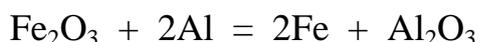
С помощью оксида углерода (II) получают цветные металлы: цинк, олово, свинец:



Водород используют для получения вольфрама, меди, никеля:

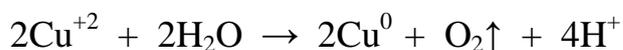
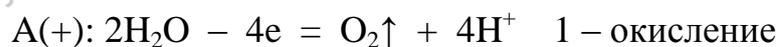


Из активных металлов применяют алюминий, кальций, магний:



### 2 способ – гидрометаллургический

Полезные компоненты руды переводят в раствор, а затем нужный металл получают либо в результате процесса электролиза, либо с помощью специальной обработки. Например, медные руды растворяют в серной кислоте, получают раствор сульфата меди, который подвергают электролизу:  $\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{SO}_4^{2-}$ .



электролиз



### 3 способ – электролиз растворов и расплавов солей

**Коррозия металлов – процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды**

По механизму различают два типа коррозии:

**1. Химическая** – без возникновения электрического тока в системе. Окисление происходит кислородом, растворенным в воде. Процесс ОВР самопроизвольный:

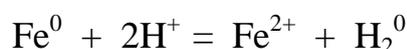


**2. Электрохимическая** коррозия – приносит наибольший вред, т.к. наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

**Пример:** коррозия железа в контакте с медью в растворе электролита – соляной кислоты. При этом возникает гальванический элемент:

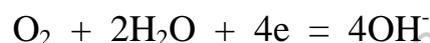
Fe А (+):  $\text{Fe}^0 - 2e = \text{Fe}^{2+}$  - процесс окисления (переход ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор)

Cu К (-):  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2^0$  - процесс восстановления (ионы  $\text{H}^+$  движутся к катоду)



Это случай водородной деполяризации.

Однако на катоде может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



Это так называемая кислородная деполяризация, которая протекает либо в щелочной, либо в нейтральной среде. Ионы железа свяжутся с гидроксид-ионами:

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ , а затем  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  – образуется ржавчина  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**Факторы, влияющие на коррозию:**

- среда (рН раствора);
- температура;
- образование защитных пленок на поверхности металлов (процесс пассивации):
  - а) процесс окисления кислородом воздуха ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
  - б) действие концентрированных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ).

Потери железа от коррозии составляет 10% от выплавки.

**Пример.** В нефтепромысловом оборудовании, в основном, наблюдается электрохимическая коррозия, а именно коррозия металлов (при использовании железных труб) в жидких средах, проводящих ток: вода, растворы кислот, щелочей, солей. При добычи и ремонте скважин используют 20% раствор

соляной кислоты. Результатом такого контакта является частичное растворение железа в кислоте с образованием хлорида двухвалентного железа. Существуют различные способы защиты, например, деэмульгаторы – ПАВ, которые адсорбируют на всевозможные металлические поверхности. Образование химически связанной с металлической поверхностью пленки способствует защите от воздействия таких коррозионно-активных веществ, как солёная вода, кислоты и др.

### **Защита от коррозии:**

- 1) а) защитные поверхностные покрытия металлов – оцинкованное железо, покрытие никелем, хромом;  
б) масляная краска.
- 2) а) протекторная защита (в морской воде протекторами служат Mg, Al, Zn);  
б) электрозащита.
- 3) введение в среду ингибиторов (замедлители коррозии).

Механизм ингибиторов является предметом исследования и в настоящее время.

Заканчивая рассмотрение обзора физических и химических свойств металлов, способов их получения, а также вопросов коррозии металлов, переходим к изучению химии переходных металлов, которые, в основном, выступают в качестве катализаторов различных химико-технологических процессов.

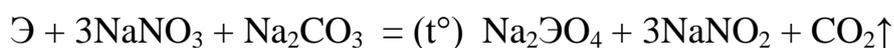
### 3. ХИМИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### 3.1 ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика положения в периодической системе (ПС) элементов VI группы, побочной подгруппы хрома (Cr), молибдена (Mo), вольфрама (W)

В природе хром встречается в виде соединений в различных минералах. Наиболее распространен хромит или хромистый железняк:  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  или  $(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$ . Вторая по значимости руда хрома – крекоит  $\text{PbCrO}_4$ . Массовое содержание хрома в земной коре составляет 0,35%. Молибден встречается в виде сульфида  $\text{MoS}_2$ ; вольфрам – в виде солей  $x\text{FeWO}_4 \cdot y\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  – вольфрамитов. Кроме того, хром обнаружен на Солнце, в составе звезд и метеоритов. Месторождения хрома - Урал, Казахстан.

Элементы Cr, Mo, W в ПС располагаются в середине d-рядов. Как вы уже знаете, в электронной конфигурации элемента хрома наблюдается проскок одного электрона с ns-подуровня на (n-d)-подуровень. По величине ОЭО (1.6) хром относится к малоактивным элементам. Поэтому для химии хрома и его аналогов не характерно образование ионных соединений даже с сильно электроотрицательными элементами. Напротив следует ожидать большого разнообразия интерметаллических соединений – соединений двух или нескольких металлов. Хром самый твердый из этой тройки металлов. Хром, молибден и вольфрам устойчивы по отношению к воздуху и воде. При обычных условиях взаимодействуют только со фтором. Отсутствует взаимодействие с водородом. По ряду Cr-Mo-W уменьшается химическая активность металлов. Наглядно это наблюдается по отношению к кислотам. Хром растворим в разбавленных соляной и серной кислотах. Молибден растворим в горячей крепкой серной кислоте, медленно - в азотной, хорошо в царской водке и в смеси плавиковой и азотной кислот. Вольфрам растворим только в смеси плавиковой и азотной кислот. Для перевода в растворимое состояние рассматриваемые металлы сплавляют с селитрой с образованием солей соответствующих кислот ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) по схеме:

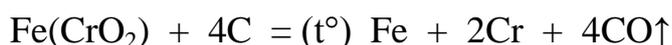


Валентность Cr, Mo, W различна и достигает величины, равной 6. Оксиды в степени окисления +6 - ЭО<sub>3</sub> - для Mo и W образуются при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом. CrO<sub>3</sub> получают косвенным путем. MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> – тугоплавки; оксид хрома разлагается при нагревании до 1000°C по следующей схеме:  $4CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$ .

CrO<sub>3</sub> растворим в воде; MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> – не растворимы. В щелочах оксиды растворяются с образованием солей соответствующих кислот: молибденовой и вольфрамовой (H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). Кислоты неустойчивы и при нагревании разлагаются:  $H_2EO_4 \rightarrow EO_3\downarrow + H_2O$ . По ряду H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> сила кислот уменьшается. Большинство солей данных кислот мало растворимы в воде.

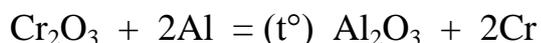
### Получение хрома

1) карботермический метод – восстановление хромистого железняка углем:

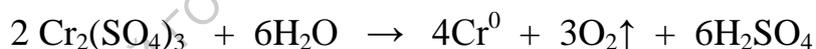


феррохром (содержание хрома ~ 60%)

2) алюмотермический метод – получение наиболее чистого хрома:



3) электролиз водных растворов соединений хрома:



электролиз

### Химические свойства хрома

1. При обычных условиях устойчив к воде, воздуху (покрыт оксидной пленкой)

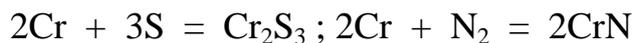
2. Растворяется в разбавленных кислотах:  $Cr + 2H^+_{\text{разб.}} = Cr^{+2} + H_2\uparrow$

Концентрированные кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>) пассивируют хром на холоду.

3. При высоких температурах горит в кислороде:  $4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3$

4. Раскаленный хром взаимодействует с парами воды:  $2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow$

5. Взаимодействует с неметаллами:



6. С большинством металлов хром образует твердые растворы



### Кислородные соединения хрома

CrO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
Cr(OH) <sub>2</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
основные свойства	амфотерные свойства	кислотные свойства

### Соединения хрома в степени окисления +2:

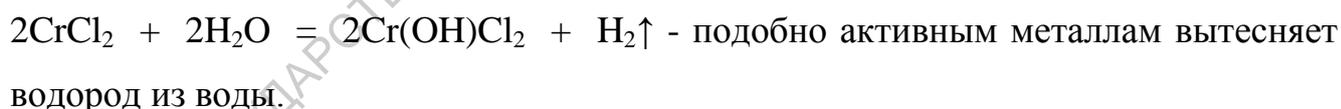
**CrO** – оксид хрома (II) пирофорный порошок черного цвета; **Cr(OH)<sub>2</sub>** – гидроксид хрома (II) вещество желтого цвета.

**CrO** и **Cr(OH)<sub>2</sub>** проявляют основные свойства.

**Получение CrO** :  $\text{Cr}(\text{OH})_2 = (\text{t}^\circ) \text{CrO} + \text{H}_2\text{O}$  – при осторожном нагревании.

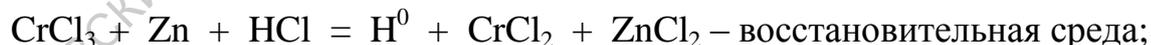


**Получение Cr(OH)<sub>2</sub>** :  $\text{CrCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$  – в инертной среде.



### Получение и восстановительные свойства соединений хрома

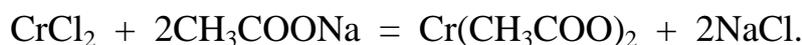
#### в степени окисления +2:



органич. растворитель



окисление на воздухе;



### Соединения хрома в степени окисления +3:

**Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – оксид хрома (III) вещество темно-зеленого цвета; **Cr(OH)<sub>3</sub>** – гидроксид

хрома (III) вещество серо-зеленого цвета.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  проявляют амфотерные свойства.

**Получение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  :**  $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{высокая } t^\circ\text{C}} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$

В лаборатории :  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{t^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  - сплавляется с щелочами, оксидами  $2^x$ -валентных металлов, карбонатами:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}_{\text{ТВ.}} = (t^\circ) 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCrO}_2$  – соль метахромистой к-ты  $\text{HCrO}_2$

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{t^\circ} 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{CO}_2\uparrow$

**Получение и свойства  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  :**

$\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH}_{(\text{по капл.})} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH}_{\text{изб.}} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$

$2\text{Cr}(\text{OH})_3 = (t^\circ) \text{Cr}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$

**Восстановительные свойства соединений хрома в степени окисления +3:**

$2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{Br}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$

**Гидролиз солей хрома (+3):**

**Необратимый:**  $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow$

$\text{CrCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

**Обратимый:**  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$

$\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl}$

$\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + \text{HCl}$

**Соединения хрома в степени окисления +6:**

$\text{CrO}_3$  – оксид хрома(VI) темно-красного цвета, сильный окислитель,

при  $t > 250^\circ\text{C}$  - разлагается:

$4\text{CrO}_3 + 3\text{S} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$  (I<sub>2</sub>, P, C) ;  $4\text{CrO}_3 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2\uparrow$

**Получение  $\text{CrO}_3$  :**  $\text{K}_2\text{CrO}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{конц.})} = 2\text{CrO}_3\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

$4\text{CrO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{разб.})} = 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CH}_3\text{COOH} + 9\text{H}_2\text{O}$  – проба на алкоголь;

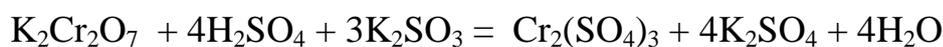
$\text{CrO}_3$  – кислотный оксид, легко растворяется в воде с образованием хромовых кислот, которые существуют только в растворах:

$\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4$  - хромовая ;  $2\text{CrO}_3_{(\text{изб.})} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - дихромовая.

Ионы  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  превращаются друг в друга при изменении концентрации ионов водорода по схемам уравнений реакций:

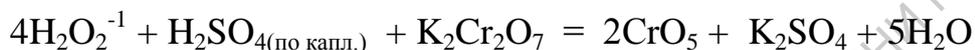


**Соли хромовых кислот- хроматы и бихроматы** устойчивы, являются сильными окислителями в кислой среде:



Для хрома известны разнообразные **пероксо-комплексы**, например  $\text{CrO}_5$ .

Получают в эфирном слое по следующей схеме:



Наблюдают синее окрашивание эфирного слоя – реакция открытия хрома.



Еще раз убеждаемся, что степень окисления – формальное свойство!

Следует отметить, что  $\text{CrO}_5$  более устойчив в эфирном слое, нежели в водном.

### 3.2 МАРГАНЕЦ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика элементов VII группы побочной подгруппы марганец (Mn), технеций (Tc), рений (Re)

В ряду простых веществ Mn-Tc-Re возрастают теплоты возгонки (атомизации), температуры плавления и кипения, что объясняется усилением доли ковалентной связи в соединениях этих элементов за счет (n-1) d-орбиталей. Марганец в ряду стандартных электродных потенциалов расположен до водорода, а технеций и рений – после него. Поэтому в ряду этих металлов химическая активность простых веществ уменьшается.

Вспомним электронное строение марганца  $Mn1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$ . Имея в наружном энергетическом уровне всего два электрона, марганец не способен к присоединению электронов; и в отличие от галогенов – элементов главной подгруппы не образует водородных соединений. Однако высшие кислородные соединения марганца до некоторой степени сходны с соответствующими соединениями галогенов. В природе существует один устойчивый изотоп марганца. Mn относится к довольно распространенным элементам и составляет по массе 0.1% от массы земной коры. В природе встречаются следующие соединения марганца: пиролюзит  $MnO_2$ , манганит  $MnOOH$ , карбонат марганца  $MnCO_3$  и минерал  $3MnO_2 \cdot MnSiO_3$ . По запасам марганца Россия занимает первое место в мире. Для марганца характерны степени окисления от +2 до +7. Наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2, +4, +7. Наиболее типичные координационные числа в соединениях марганца 6 и 4. С ростом степени окисления марганца в соединениях возрастает тенденция к образованию анионных комплексов, усиливается кислотный характер соединений. Для химии марганца характерны окислительно-восстановительные реакции. При этом кислая среда способствует образованию катионных комплексов ( $Mn^{+2}$ ), щелочная среда – анионных ( $MnO_2^{2-}$ ), нейтральная среда – производных марганца  $Mn^{+4}$  (чаще всего  $MnO_2$ ).

#### Получение марганца

1) карботермический метод:  $MnO_2 + 2C = (t^\circ) Mn + 2CO\uparrow$  (восстановитель кремний, реже алюминий)

- 2) алюмотермический метод:  $3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = (t^\circ) 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$
- 3) электролиз водного раствора сульфата марганца ( $\text{MnSO}_4$ ).

### Химические свойства марганца

1. Горит на воздухе  $4\text{Mn} + 3\text{O}_{2(\text{возд.})} = 2\text{Mn}_2\text{O}_3$
2. Марганец поглощает водород с образованием твердых растворов
3. Взаимодействует с неметаллами
  - галогенами:  $\text{Mn} + \text{F}_2 = \text{MnF}_2$  (возможно  $\text{MnF}_3$ ;  $\text{MnF}_4$ )
  - $\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2$  (аналогично  $\text{MnBr}_2$ ;  $\text{MnI}_2$ )
  - азотом, серой, углеродом:  $\text{Mn} + \text{N}_{2(\text{газ}), t^\circ\text{C}} = \text{Mn}^{+3}\text{N}$  ( $\text{Mn}_3\text{N}_2$ );  $\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}$ ;
  - $\text{Mn} + \text{C} = \text{Mn}_3\text{C}$
4. Марганец взаимодействует с водой при комнатной температуре очень медленно, при нагревании быстрее; реагирует с разбавленными соляной и азотной кислотами, а также с горячей серной с образованием катионных солей  $\text{Mn}^{2+}$ . В ряду стандартных электродных потенциалов марганец находится перед цинком.
5.  $2\text{Mn} + 10\text{CO} = \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  - карбонилы золотисто-желтые кристаллы, ядовиты

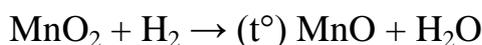
### Кислородные соединения марганца

$\text{MnO}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$
	$\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$			
	$\text{Mn}_3\text{O}_4$			
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{MnO}(\text{OH})$	$\text{H}_4\text{MnO}_4$ ( $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	$\text{HMnO}_4$
основные свойства		амфотерные свойства		кислотные свойства

### Соединения марганца в степени окисления +2:

**MnO** – оксид марганца (II), твердое вещество серо-зеленого цвета, в воде не растворимо.

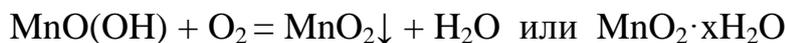
**Получение:**  $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2 \uparrow$  (инертная среда,  $t^\circ$ )



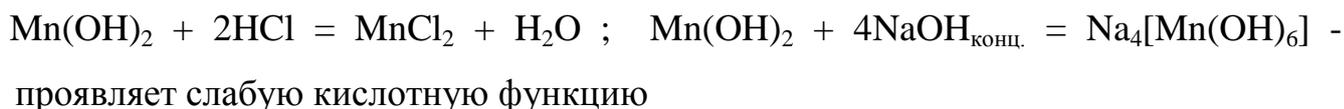
**Mn(OH)<sub>2</sub>** - гидроксид марганца (II)

**Получение:**  $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

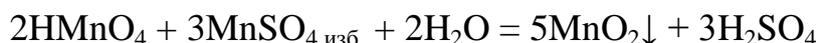
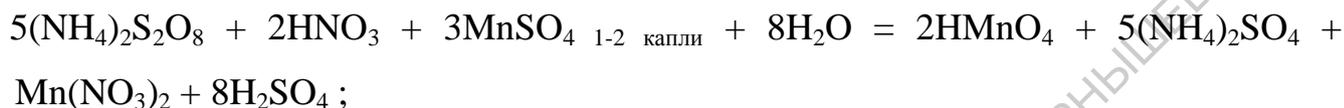
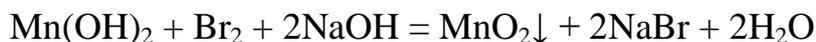
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = \text{MnO}(\text{OH}) \downarrow + \text{H}_2\text{O}$  – на воздухе окисляется



### Химические свойства



### Восстановительные свойства соединений марганца в степени окисления +2:



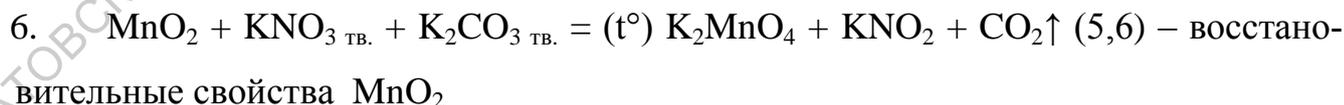
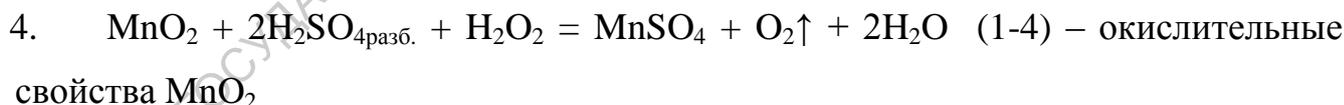
### Соединения марганца в степени окисления +4:

**MnO<sub>2</sub>** – оксид марганца (IV) нестехиометрическое соединение, кристаллы темно-красного цвета, в воде не растворим, амфотерен, основные и кислотные свойства выражены слабо

**H<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub>** – марганцоватистая кислота существует в виде MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (соли этой кислоты - манганиты)



### Химические свойства



**Соединения марганца в степени окисления +3, +4, +5** в водных растворах обычно не устойчивы.

### Соединения марганца в степени окисления +6, +7:

**MnO<sub>3</sub>** – оксид марганца (VI) не выделен в свободном состоянии.

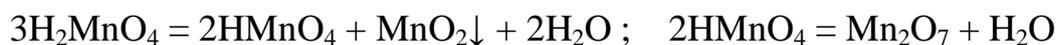
$\text{Mn}_2\text{O}_7$  – оксид марганца (VII), зелено-бурая маслянистая жидкость, сильнейший окислитель, взрывается при слабом ударе или нагревании.

**Получение:**  $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_{4 \text{ конц.}} = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$  ( $t < 0^\circ\text{C}$ )

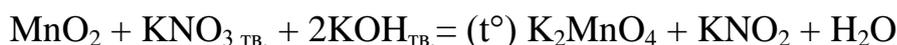
**Кислоты:**  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  – марганцоватая (соли – манганаты)

$\text{HMnO}_4$  – марганцовая (соли – перманганаты) –

нестойкие, при получении мгновенно разлагаются:



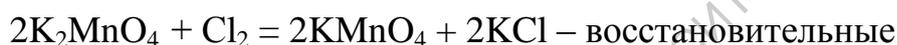
**Манганаты** получают сплавлением:



В водном растворе – ярко-зеленого цвета, устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворах – диспропорционируют:



#### Химические свойства манганатов

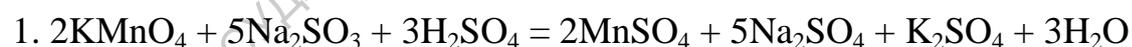


**Перманганаты** в кристаллическом состоянии черные вещества, в растворе красно-фиолетового цвета, диспропорционируют при нагревании:



являются сильнейшими окислителями, в зависимости от среды восстанавливаются до соединений  $\text{Mn}^{+2}$  (кислая среда);  $\text{MnO}_2$  (нейтральная) и  $\text{MnO}_4^{2-}$  (щелочная).

#### Окислительные свойства $\text{KMnO}_4$



$\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2\text{MnO} + 5\text{O}$ ;  $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$  – озон сильнейший окислитель, воспламеняет спиртосодержащие вещества



### 3.3 ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Общая характеристика триады: железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni)

	Степень окисления		
Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	+2	+3	+6
Co $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	+2	+3	
Ni $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	+2		

У кобальта и никеля растет количество электронов на 3d-подуровне против устойчивой конфигурации ( $3d^5$ ) и, следовательно, уменьшается число образуемых связей. Рост заряда ядра (усиление притяжения электронов) вызывает стабилизацию степени окисления +2 при переходе от железа к никелю, поэтому степень окисления +3 для кобальта и, особенно, для никеля менее характерна, чем для железа. Приведем пример окисления гидроксидов этих металлов:

$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{FeO}(\text{OH})\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$  – процесс протекает на воздухе мгновенно;

$\text{Co}(\text{OH})_2$  окисляется медленно, а  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – только сильными окислителями:



Различна и окраска гидроксидов:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  – бесцветный р-р,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  – розовый, а  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – зеленый

**В ряду  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{Ni}^{2+}$**  вследствие d-сжатия радиус ионов уменьшается, ослабевают основные свойства гидроксидов, уменьшаются восстановительные свойства, возрастает устойчивость к комплексообразованию:

1. В водных растворах этих металлов существуют гидратные комплексы состава  $[\text{Э}(\text{OH})_4]^{2+}$

2. Взаимодействие с раствором аммиака:

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  – не взаимодействует!

$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$  – реакция протекает легко!

**В ряду  $\text{Fe}^{3+}$  -  $\text{Co}^{3+}$  -  $\text{Ni}^{3+}$**  у гидроксидов:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -  $\text{Co}(\text{OH})_3$ - $\text{Ni}(\text{OH})_3$  происходит уменьшение амфотерных свойств.

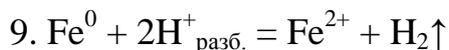
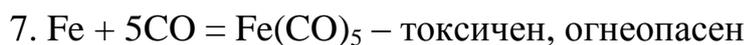
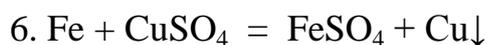
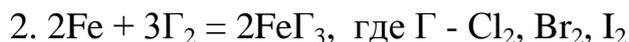
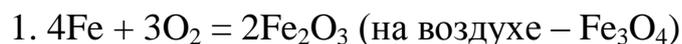
#### Получение железа

1) доменный процесс – восстановление красного железняка:

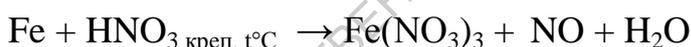
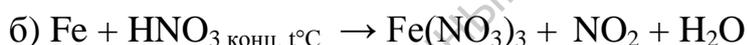
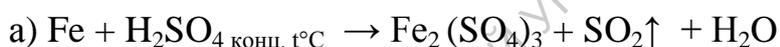


- 2) электролиз водных растворов или расплавов солей железа
- 3) разложение карбониллов железа  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  при  $300^\circ\text{C}$
- 4) зонная плавка – получение особо чистого железа

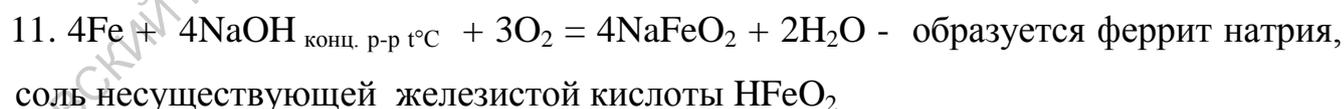
### Химические свойства железа



10. Взаимодействие железа с кислотами-окислителями:



На холоду концентрированные растворы кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ ) пассивируют железо!



## Кислородные соединения железа

FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> – не существуют
Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> – ферраты
амф. свойства с преобл. основных	слабые амф. свойства	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> можно представить как FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

### Соединения железа в степени окисления +2:

**FeO** – оксид железа (II) вещество черного цвета, в воде не растворимо; растворяется в кислотах, щелочах, легко окисляется, пирофорен

**Получение:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub> = 2Fe + 3H<sub>2</sub>O- возможно в качестве восстановителя – CO

### Химические свойства

1. FeO + 2HNO<sub>3</sub> = Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O
2. 4FeO + 4NaOH<sub>p-p</sub> + O<sub>2</sub> = 4NaFeO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O
3. FeO + 4NaOH<sub>400-500°C</sub> = Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub> красн.цв. + 2H<sub>2</sub>O  
триоксоферрат (II) натрия

**Fe(OH)<sub>2</sub>** - гидроксид железа (II) при получении в инертной атмосфере вещество бледно-зеленого цвета, на воздухе быстро окисляется, изменяя цвет на бурый.

**Получение:** FeCl<sub>2</sub> + 2NaOH = Fe(OH)<sub>2</sub>↓ + 2NaCl

4Fe(OH)<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 4FeO(OH)↓ + 2H<sub>2</sub>O – на воздухе из раствора осаждается Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O

### Химические свойства

1. Fe(OH)<sub>2</sub> = FeO↓ + H<sub>2</sub>O – разлагается при t = 200°C в атмосфере азота
2. Fe(OH)<sub>2</sub> + 2HCl = FeCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O
3. Fe(OH)<sub>2</sub> + 2NaOH<sub>конц., атм. азота</sub> = Na<sub>2</sub>[Fe(OH)<sub>4</sub>]↓ - тетрагидроксиферрат (II) натрия, реакция идет незначительно, т.к. Fe(OH)<sub>2</sub> проявляет слабую кислотную функцию

### Восстановительные свойства соединений железа в степени окисления +2:

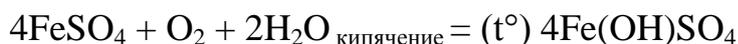


Fe<sup>3+</sup> + 3NCS<sup>-</sup> ↔ Fe(SCN)<sub>3</sub> – доказательство наличия в растворе иона Fe<sup>3+</sup> - наблюдают кроваво-красное окрашивание раствора





### Гидролиз солей железа в степени окисления +2:



### Качественная реакция на соединения железа в степени окисления +2:



красная кровяная соль    турнбулева синь

### Соединения железа в степени окисления +3:

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** – оксид железа (III), устойчивая α-форма – гематит, цвет от темно-красного до черно-фиолетового, хорошо растворим в соляной, серной кислотах, менее растворим в азотной кислоте; сплавляется со щелочами, карбонатами. Применяется в промышленности как коричневая краска – железный сурик.

### Химические свойства

1.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}_{\text{сплав-е, } 600^\circ\text{C}} = 2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3_{\text{сплавл.}} = (t^\circ) 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$
4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = (t^\circ) 3\text{FeO}$
5.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MeO}_{\text{сплавл.}} = (t^\circ) \text{MeFe}_2\text{O}_4$ , где Me – Cu, Mn, Ni, Zn
6.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2_{1000^\circ\text{C}} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}$  – получение особо чистого железа
7.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (t^\circ) 2\text{FeS} + \text{S}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH}_{\text{сплавл.}}(t^\circ) = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



**Fe(OH)<sub>3</sub>** – гидроксид железа (III)



красно-бурый

### Химические свойства

1.  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$  – 1,2 амфотерные свойства Fe(OH)<sub>3</sub>
3.  $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = (t^\circ) \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  – процесс термолитиза

4.  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaOH}_{\text{сплавл.}} = (\text{t}^\circ) \text{NaFeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  – при сплавлении со щелочами, основными оксидами образуются соли железистой кислоты  $\text{HFeO}_2$ , не выделенной в сводном состоянии.

### Окислительные свойства соединений железа в степени окисления +3:

- $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + \text{S}\downarrow + 2\text{HCl}$
  - $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Fe} + 4\text{HCl} = (\text{t}^\circ) 5\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\uparrow$
- $\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$  2 – процессы восстановления  
 $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2^0$   
 $\text{Fe}^0 - 2\text{e} = \text{Fe}^{+2}$  3 – процесс окисления
- $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$
  - $2\text{FeCl}_3 + 2\text{KI} = \text{I}_2\downarrow + 2\text{FeCl}_2 + 2\text{KCl}$

### Гидролиз солей железа в степени окисления +3:

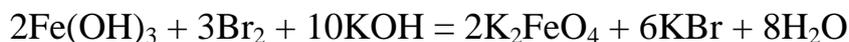
- Необратимый:**  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NaCl}$
- Обратимый:**  $\text{FeCl}_3 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$   
 $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HCl}$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + \text{HCl}$   
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – красно-бурый

### Качественные реакции на соединения железа в степени окисления +3:

- $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow + 3\text{KCl}$   
желтая кровавая берлинская  
соль лазурь
- $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3$  - кроваво-красное окрашивание раствора

### Соединения железа в степени окисления +6:

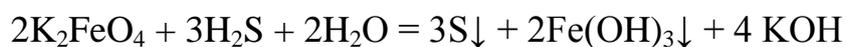
Это соли несуществующей железной кислоты ( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ) – ферраты вещества красно-фиолетового цвета. Их получают при окислении гидроксида железа (3) или хлорида трехвалентного железа в щелочной среде сильными окислителями:



Ферраты – сильнейшие окислители, более сильные, чем перманганат калия. При нагревании (120-200°C) ферраты разлагаются:



#### **Окислительные свойства ферратов**



САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## 4. ХИМИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

### Общая характеристика

В ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) выделяют две подгруппы – цериевую и иттриевую. К первой относят лантан и легкие лантаниды от церия до европия включительно. К иттриевой – сам иттрий, его легкий аналог скандий и все тяжелые лантаниды от гадолиния до лютеция включительно. Основанием для такой классификации является различное поведение соединений элементов, принадлежащих к этим подгруппам, в процессе разделения смесей РЗЭ. Соединения, содержащие элементы с относительно большим ионным радиусом, образуют при фракционировании легкую фракцию, а элементы с меньшим размером ионного радиуса – тяжелую. Такое подразделение относительно, поскольку в технологической практике элементом, делящим РЗЭ на подгруппы, не всегда является гадолиний.

Необходимо отметить определяющую роль Д.И. Менделеева в размещении РЗЭ в периодической системе. Он не только сформировал 3-ю группу ПС, предсказав существование скандия и экспериментально доказав трехвалентность иттрия и лантана, но и подготовил экспериментальную базу для решения проблемы РЗЭ в целом.

### Электронное строение атомов, валентность, основные типы химических соединений РЗЭ

У элементов скандия, иттрия и лантана начинается заполнение соответствующего d-подуровня, но f-электроны отсутствуют. Однако начиная с первого лантанида церия новые электроны заполняют не 5d-, а 4f-подуровень (табл. 3.1). До европия происходит увеличение числа электронов на 4f-подуровне, но следующий электрон, появившийся у гадолиния, размещается не на 4f-, а на 5d-подуровне ввиду энергетической целесообразности сохранения устойчивой семиэлектронной конфигурации  $4f^7$  (наполовину заполненной орбитали

4f<sup>14</sup>). У тербия имеет место «перескок» электронов: 5d<sup>1</sup>-электрон, появившийся у гадолиния, в электронной оболочке тербия находится на 4f-подуровне, и туда же поступает 65-й электрон, впервые появившийся у тербия. Поэтому тербий имеет электронную оболочку 4f<sup>9</sup>. Затем происходит заполнение 4f-электронной орбитали до 4f<sup>14</sup> у иттербия. 71-й электрон, появившийся у лютеция, располагается вновь на 5d-подуровне (5d<sup>1</sup>).

Лантаниды (как и актиниды) нередко называют **f-элементами**. В действительности же у скандия, иттрия и лантана вообще нет f-электронов, а у гадолиния и лютеция собственные электроны размещаются на d-подуровне. У легких актиноидов f-электроны также отсутствуют. Следовательно, скандий, иттрий, лантан, гадолиний, лютеций и легкие актиниды, строго говоря, не являются **f-элементами**.

Неспаренные электроны РЗЭ обуславливают не только валентные возможности и окраску этих элементов, но и магнитные свойства. Большинство РЗЭ проявляют парамагнетизм, а иногда и ферромагнетизм. Только скандий, иттрий, лантан и лютеций диамагнитны: у них или нет 4f-электронов, или 4f-орбиталь полностью заполнена.

Атомные и ионные радиусы от лантана к лютецию уменьшаются. Этот эффект называют лантанидным сжатием, причиной которого является возрастающее притяжение положительным зарядом ядра, увеличивающимся от лантана к лютецию, внешних электронных оболочек с главным квантовым числом n=5 и 6.

В соответствии со строением электронной оболочки РЗЭ в обычных условиях имеют степень окисления +3, хотя многие из них способны, кроме того, проявлять аномальные степени окисления +2 и +4 (табл.3.1).

Основные типы химических соединений РЗЭ представлены в табл. 3.2. Распространенность РЗЭ не так уж мала. Известно большое число РЗЭ-содержащих минералов. Как правило, в минералах тория преобладают РЗЭ цериевой подгруппы, а в ураносодержащих – РЗЭ иттриевой подгруппы. Такое распределение РЗЭ обусловлено, по-видимому, структурным соответствием

крупных ионов РЗЭ цериевой подгруппы и тория, с одной стороны, и меньших по радиусу ионов урана иттриевой подгруппы – с другой.

Таблицы 3.1 и 3.2 соответственно представлены на стр. 34 и 35.

Элемент	Атомная масса	Электронная конфигурация изолированного атома*	Радиус, Å		Потенциалы ионизации, ЭВ			Электроотрицательность	Степень окисления**
			$\varnothing^0$	$\varnothing^{3+}$ (КЧ=6)	ПИ <sub>1</sub>	ПИ <sub>2</sub>	ПИ <sub>3</sub>		
<sup>21</sup> Sc (скандий)	44,956	$3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	1,64	0,74	6,54	12,80	24,76	1,20	0, +3
<sup>39</sup> Y (иттрий)	88,9059	$4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$	1,81	0,90	6,38	12,24	20,52	1,11	0, +3
<sup>57</sup> La (лантан)	138,9055	$5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$	1,877	1,03	5,58	11,06	19,17	1,08	0, +3
<sup>58</sup> Ce (церий)	140,12	$5s^2 5p^6 4f^1 5d^1 6s^2$	1,825	1,01	5,47	10,85	20,20	1,08	0, +3, +4
<sup>59</sup> Pr (празеодим)	140,907	$5s^2 5p^6 4f^3 5d^0 6s^2$	1,828	0,99	5,42	10,55	21,62	1,07	0, +3, +4
<sup>60</sup> Nd (неодим)	144,24	$5s^2 5p^6 4f^4 5d^0 6s^2$	1,821	0,98	5,49	10,73	20,07	1,07	0, +3, (+4)
<sup>61</sup> Pm (прометий)	145,0	$5s^2 5p^6 4f^5 5d^0 6s^2$	1,83	0,97	5,55	10,90	22,28	1,07	0, +3, (+4)
<sup>62</sup> Sm (самарий)	150,40	$5s^2 5p^6 4f^6 5d^0 6s^2$	1,802	0,96	5,63	11,07	23,42	1,07	0, +3, +2, (+4)
<sup>63</sup> Eu (европий)	151,96	$5s^2 5p^6 4f^7 5d^0 6s^2$	2,042	0,95	5,67	11,24	24,91	1,01	0, +3, +2
<sup>64</sup> Gd (гадолиний)	157,25	$5s^2 5p^6 4f^7 5d^1 6s^2$	1,802	0,94	6,14	12,09	20,62	1,11	0, +3
<sup>65</sup> Tb (тербий)	158,9254	$5s^2 5p^6 4f^9 5d^0 6s^2$	1,782	0,92	5,85	11,52	21,91	1,10	0, +3, +4
<sup>66</sup> Dy (диспрозий)	162,50	$5s^2 5p^6 4f^{10} 5d^0 6s^2$	1,773	0,91	5,93	11,67	22,80	1,10	0, +3, (+4)
<sup>67</sup> Ho (гольмий)	164,9304	$5s^2 5p^6 4f^{11} 5d^0 6s^2$	1,776	0,90	6,02	11,80	22,84	1,10	0, +3
<sup>68</sup> Er (эрбий)	167,26	$5s^2 5p^6 4f^{12} 5d^0 6s^2$	1,757	0,89	6,10	11,93	22,74	1,11	0, +3
<sup>69</sup> Tm (тулий)***	168,9342	$5s^2 5p^6 4f^{13} 5d^0 6s^2$	1,796	0,88	6,18	12,05	23,68	1,11	0, +3, (+4), (+2)
<sup>70</sup> Yb (иттербий)	173,04	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^0 6s^2$	1,940	0,87	6,25	12,19	25,03	1,06	0, +3, +2
<sup>71</sup> Lu (лютеций)	174,97	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^1 6s^2$	1,747	0,86	5,43	13,89	20,96	1,14	0, +3

\* См. примечание к табл. 1.1.

\*\* В скобках указаны неустойчивые степени окисления.

\*\*\* Элемент тулий в научной литературе ранее обозначался Tu.

Класс соединений	Формула	РЗЭ, образующие соединения	Характерные свойства
Простые вещества	Э	Все РЗЭ	Высокая химическая активность металлов
Оксиды	$\text{Э}_2\text{O}_3$ $\text{ЭO}_2$ $\text{Э}_6\text{O}_{11}$ $\text{Э}_4\text{O}_7$	Все РЗЭ Ce, Pr, Tb Pr Tb	Склонность к гидратации у $\text{Э}_2\text{O}_3$ цериевой подгруппы. Заметной амфотерности не проявляют
Гидроксиды	$\text{Э}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$ $\text{Э}(\text{OH})_4 \cdot \text{aq}$	Все РЗЭ Ce, Tb	Проявляют основные свойства, малорастворимы
Растворимые (средние) соли	$\text{ЭX}_3$ , $\text{Э}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{Э}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{Э}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Все РЗЭ	Средние соли слабо гидролизуются
Малорастворимые соли: основные карбонаты и галогениды, средние фториды и оксалаты	$\text{Э}_2(\text{CO})_{3-x}(\text{OH})_x$ , $\text{Э}(\text{OH})\text{X}_2$ , $\text{ЭF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Э}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Все РЗЭ	Низкая растворимость (используется для выделения РЗЭ (III) из растворов в виде осадков)
КС с полидентатными лигандами: этилендиаминтетраацетаты	$[\text{Э}(\text{ЭДТА})]^-$	Все РЗЭ	Очень устойчивые КС (используются для разделения смесей РЗЭ)
β-Дикетонаты	$[\text{Э}(\beta\text{-дикет})_3]$	Все РЗЭ	Летучие КС
МОС	$\text{Cr}_3\text{Э}$	Все РЗЭ	Летучие МОС

### Химические свойства редкоземельных металлов

Редкоземельные металлы (РЗМ) представляют собой, в основном, серебристо-белые тугоплавкие вещества. Многие РЗМ на влажном воздухе в результате взаимодействия с углекислым газом и парами воды, содержащимися в атмосфере, быстро превращаются в основные гидратированные карбонаты переменного состава. Наиболее реакционноспособны РЗМ цериевой подгруппы. При хранении на воздухе при обычной температуре слитки металлических лантана, церия и празеодима рассыпаются в порошок вследствие превращения в гидрокарбонаты. Металлические скандий, иттрий и тяжелые лантаниды менее реакционноспособны.

РЗМ реагируют с водой, выделяя из нее водород:



В ряду напряжений редкоземельные металлы располагаются левее водорода. Они легко растворяются не только в кислотах-окислителях (серной, азотной), но и в соляной, уксусной кислотах. С большинством неметаллов – кислородом, водородом, хлором, углеродом, серой, фосфором редкоземельные металлы взаимодействуют при нагревании с образованием соответствующих бинарных соединений. Известно большое число сплавов РЗМ с различными металлами. Многие сплавы РЗМ обладают ценными техническими характеристиками и применяются в промышленности.

### Получение редкоземельных металлов

Для получения РЗМ в промышленности используют гетероатомные соединения, в виде которых редкоземельные элементы находятся в земной коре. Предварительно из природных кислородсодержащих соединений РЗЭ (III) получают безводные галогениды (фториды и хлориды). А далее РЗМ получают электролизом расплавов галогенидов. Не менее эффективен также металлотермический метод:



### Кислородные соединения редкоземельных металлов (III)

#### Оксиды

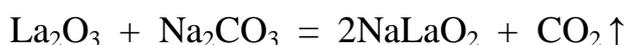
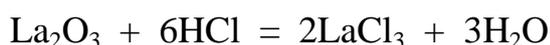
Оксиды РЗЭ состава  $Э_2O_3$  плохо растворимы в воде, тугоплавки и не обладают летучестью, большинство  $Э_2O_3$  имеют полиморфные модификации. При хранении на воздухе оксиды реагируют с водой и углекислым газом, образуя оксо- или гидроксокарбонаты переменного состава. Особенно быстро это происходит у оксида лантана  $La_2O_3$ , обладающего среди  $Э_2O_3$ , наиболее основными свойствами благодаря максимальному ионному радиусу  $La^{3+}$ . При взаимодействии с водой  $La_2O_3$  ведет себя подобно негашеной извести  $CaO$ , превращаясь в гидроксид:



Оксиды остальных РЗЭ цериевой подгруппы тоже активно гидратируются, хотя энергия гидратации этих оксидов закономерно уменьшается в ряду РЗЭ, несмотря на лантанидное сжатие. Очевидно, преобладает влияние увеличивающейся в этом ряду прочности кристаллической структуры оксидов. У оксидов элементов иттриевой подгруппы наблюдается подобная же закономерность.

### Химические свойства оксидов

Оксиды  $\text{Э}_2\text{O}_3$  быстро растворяются в кислотах с образованием солей, а с растворами щелочей практически не реагируют, поскольку у них преобладают основные свойства. Однако при высокой температуре взаимодействие оксидов РЗЭ (III) с оксидами (карбонатами) других элементов приводит к получению так называемых лантанидатов, являющихся смешанными оксидами, например:



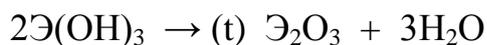
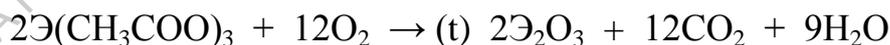
### Получение оксидов

Оксиды РЗЭ (III) получают различными способами:

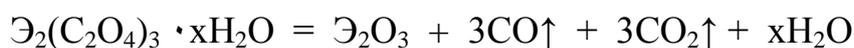
1. Прокаливание в атмосфере кислорода или воздуха РЗМ:



2. Термолиз различных солей РЗЭ (III), содержащих анионы, разлагающиеся при нагревании на воздухе с выделением летучих продуктов, в частности, нитратов, ацетатов, а также гидроксидов РЗЭ:

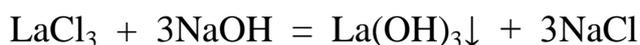


Самый удобный и широко используемый в промышленности и лабораторной практике метод получения оксидов РЗЭ – прокаливание оксалатов РЗЭ (III):



## Гидроксиды и основные соли редкоземельных металлов (III)

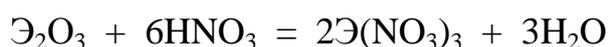
Гидроксиды  $\text{Э}(\text{OH})_3$  имеют типичный для этого класса соединений желеобразный вид. Они плохо растворимы в воде, как и в случае слабых оснований: гидроксидов бериллия, алюминия, хрома (III), железа (III) и др. Гидроксиды РЗМ можно количественно осадить раствором щелочи или аммиака из раствора любого растворимого соединения РЗМ (III), например:

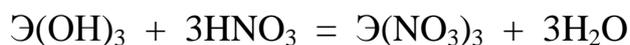


В большинстве случаев осаждение щелочью или аммиаком предполагаемых гидроксидов приводит к получению не собственно гидроксидов  $[\text{Э}(\text{OH})_3]_n$ , а основных солей  $[\text{Э}(\text{OH})_x\text{An}_y]_n$  того или иного состава, что принципиально отличает химию РЗЭ от химии щелочноземельных элементов. Получение соединения стехиометрического состава  $\text{Э}(\text{OH})_3$  – очень трудная и часто невыполнимая задача. Гидроксиды РЗЭ (III) образуются только в очень разбавленных растворах, где они обычно находятся в коллоидном состоянии, с трудом поддаваясь кристаллизации и осаждению. Следует отметить, что гидроксиды РЗЭ в заметной степени не проявляют амфотерных свойств. При действии на отдельные порции осадка  $\text{Э}(\text{OH})_3$  разбавленными растворами гидроксида натрия и соляной кислоты гидроксид растворяется только в HCl. Однако в очень концентрированных растворах сильных щелочей гидроксиды скандия и наиболее тяжелых лантанидов превращаются в гидроксокомплексы  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$  и  $\text{Na}_3[\text{Lu}(\text{OH})_6]$ . Проявление амфотерности объясняется тем, что обладая наименьшим ионным радиусом, ионы скандия и лантана проявляют самое сильное поляризующее и, соответственно, комплексообразующее действие.

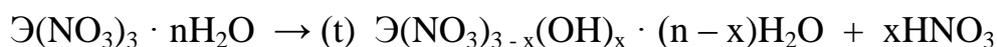
### Соли редкоземельных металлов: нитраты и галогениды

Наиболее широко в химической практике из солей РЗЭ (III) используются нитраты. Их получают взаимодействием оксидов и гидроксидов РЗЭ с раствором азотной кислоты:





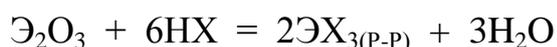
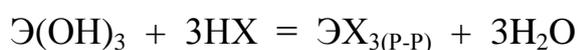
При упаривании полученных растворов кристаллизуются гексагидраты  $\text{Э}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осторожное нагревание последних приводит к образованию основных нитратов:



При быстром нагревании нитратов РЗЭ образуются оксиды состава  $\text{Э}_2\text{O}_3$ .

Нитраты находят важное практическое применение благодаря хорошей растворимости в воде и неводных средах.

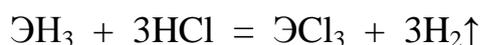
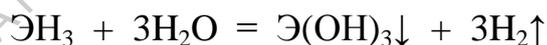
Известны галогениды всех семнадцати редкоземельных элементов. Их получают взаимодействием оксидов, гидроксидов, а также РЗМ с соответствующими галогеноводородными кислотами:



На практике используются, как безводные галогениды  $\text{ЭX}_3$ , так и их гидраты  $\text{ЭX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Из гидратов хорошо растворимы в воде хлориды, бромиды и иодиды, что делает удобным их применение в гидрометаллургических процессах.

### Гидриды редкоземельных металлов

Все редкоземельные элементы при непосредственном взаимодействии с газообразным водородом образуют гидриды состава  $\text{ЭH}_2$  и  $\text{ЭH}_3$ . Тригидриды всех РЗЭ и дигидриды европия и иттербия построены из ионов и проявляют свойства солеобразных соединений. Гидриды  $\text{ЭH}_3$  гидролизуются водой, особенно быстро при нагревании, и растворяются в минеральных кислотах:



Большая часть дигидридов  $\text{ЭH}_2$  является металлоподобными. В них сохраняется связь Э – Э, благодаря чему они имеют металлические свойства. Дигидриды европия и иттербия в отличие от дигидридов остальных РЗЭ представляют собой солеобразные соединения. Неспособность европия и иттербия образовать

вать металлоподобные гидриды связана с инертностью заполненной наполовину у Eu ( $f^7$ ) и целиком у Yb ( $f^{14}$ ) электронной 4f-оболочки, что обуславливает отсутствие связи Э – Э в дигидридах европия и иттербия.

### Применение редкоземельных металлов и их соединений

В настоящее время РЗМ используются, главным образом, для получения сплавов со специальными свойствами. Так, РЗМ добавляют в качестве раскислителей при производстве модифицированного чугуна. Хрупкость чугуна заметно снижается и во многих случаях он может заменить более дорогостоящую сталь. Из РЗМ наиболее важным для электротехники является самарий. Уникальные магнитные свойства самариевых сплавов нашли достойное применение в производстве электромоторов. Другая важная область применения РЗМ – изготовление аккумуляторов водорода. Последние успешно используются при создании водород-кислородных топливных элементов, способных заменить двигатели внутреннего сгорания, продукты сгорания которых столь сильно загрязняют биосферу.

Оксиды РЗЭ применяют в производстве волоконной оптики и для изготовления люминофоров. Например, красный люминофор на основе оксида гадолиния, активированный европием, используют в цветном телевидении, а оксо-сульфид гадолиния, активированный тербием, является рентгенолюминофором.

Гидриды некоторых РЗЭ, в частности гидрид иттрия, применяют в качестве замедлителей и отражателей нейтронов в ядерных реакторах, работающих на промежуточных или на тепловых нейтронах, а также используют как добавки при спекании в порошковой металлургии и как предшественники при получении порошкообразного металлического иттрия.

К числу традиционных областей применения солей РЗЭ, а именно нитратов, относится **нефтеперерабатывающая промышленность**. Так крекинг нефти ведут на катализаторах, активными центрами которых являются катионы  $\text{Э}^{3+}$ . Чаще всего в роли таких катализаторов выступают цеолиты общей формулой

$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ , где Me – щелочной или щелочно-земельный; n – степень окисления, обладающие ионообменными свойствами. В случае использования натриевой формы показано, что ион натрия снижает выход углеводородов и влияет на качество бензина, а именно, уменьшает значение октанового числа. Обработывая цеолиты раствором нитратов РЗЭ, получают активно действующие **РЗЭ-катализаторы**. Компоненты сырой нефти, взаимодействуя с катионами РЗЭ, повышают свою реакционную способность и вследствие этого эффективность крекинга возрастает.

Наряду с нитратами РЗЭ весьма разнообразно использование безводных галогенидов РЗЭ –  $ЭХ_3$ . Они используются, в частности, для получения РЗМ электролизом расплава  $ЭХ_3$ . Фториды РЗЭ –  $ЭF_3$  применяют как компоненты люминофоров лазерных материалов. Безводные фториды лантана, церия и неодима входят в состав специальных стекол,  $LaF_3$  – компонент фторселективных электродов и носитель плутония (III) при его отделении от урана. Иодиды РЗЭ нашли применение в «галогенных» лампах. Нити накаливания в них не перегорают благодаря самовозобновляющейся диссоциации и образованию летучих иодидов вольфрама. Источником паров иода являются иодиды РЗЭ, которые в небольших количествах входят в лампы, где они подвергаются термолу при высокой температуре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что единой теории подбора катализаторов не существует. Многие катализаторы, широко применяемые в промышленности, подобраны эмпирическим путем. И тем не менее, важно установить независимую, хорошо изученную характеристику катализатора, которую можно связать с каталитической активностью. Основой этих корреляций, как правило, является положение химических элементов, входящих в тот или иной катализатор, в периодической системе Д.И.Менделеева, знание физических и химических свойств простых веществ и их соединений.

Кроме того, при изучении механизма каталитических реакций необходимо обращать внимание на формирование свойств катализатора, поскольку формирование свойств происходит не только во время его приготовления, но и во время эксплуатации. Метод приготовления должен учитывать возможность образования активных центров в условиях катализа.

И, в заключение, следует отметить требования, предъявляемые к катализаторам в химической промышленности. Они должны обладать постоянной высокой каталитической активностью, селективностью, механической прочностью, термостойкостью, устойчивостью к действию каталитических ядов, большой длительностью работы, легкой регенерируемостью и незначительной стоимостью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая энциклопедия. Т.2. М: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990.
2. Общая и неорганическая химия [Текст]: учебник: Ахметов Н.С. 5-е изд., испр. М.: Высшая школа, Академия, 2006.
3. Общая химия [Текст]: учебник: Глинка Н.Л. Л.: Химия, 2009.
4. Неорганическая химия [Текст]: учебник: в 3т./ А.А. Дроздов и др./ под ред. Ю.Д.Третьякова. М.: Академия (Высшее профессиональное образование), 2004.
5. Неорганическая химия. Химия элементов [Текст]: учебник: Третьяков Ю.Д. и др. 2-е изд., перераб. и допол. М.: Академкнига, 2007.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО