

Лекция №6

Закономерности изменения свойств по группам и периодам. Особенности химического поведения. Химические свойства соединений различных степеней окисления d – элементов. Комплексные соединения.

Химические свойства некоторых металлов - хрома, марганца, элементов семейства железа, меди, цинка.

Закономерности изменения свойств по группам и периодам. Особенности химического поведения.

В данном разделе мы будем обсуждать химические свойства, поэтому вместо термина d-металлы более целесообразно использовать термин d-элементы. Это позволит рассмотреть химию не только простых веществ, но и их соединений.

Количественно химическая активность простых веществ (их склонность к взаимодействию с химическими соединениями и направление этого взаимодействия – окислительное или восстановительное) выражается через величину их электродных потенциалов.

Электродный потенциал – это разность потенциалов между металлом и раствором, возникающая при погружении металла в раствор его соли.

Подробно причины возникновения такого потенциала и способы его измерения мы рассмотрим позднее. Сейчас для нас важно, что в результате анализа этой величины для d-металлов разных групп удалось установить некоторые закономерности химических свойств d-металлов в зависимости от их положения в Периодической системе.

Анализ показал сложный характер изменения химической активности металлов по периодам и группам. Тем не менее, достаточно ясно выделяются все три семейства d-металлов – ранние, поздние и s-образные. У ранних и поздних d-элементов в общем закономерно падение активности по периоду. Это объяснимо ростом заряда ядра при одной и той же конфигурации орбиталей. Исключением являются Mn, Tc и Re. Они завершают последовательности ранних d-элементов в периодах и имеют группировку из пяти неспаренных электронов, за счет чего проявляют повышенную активность.

Парадоксально выглядит картина для s-образных d-элементов. ns¹-элементы (Cu, Ag, Au) гораздо более пассивны, чем ns²-элементы (Zn, Cd, Hg)! Объяснение этого парадокса следует искать в том, что у этих элементов существует очень тесная связь их ns и (n-1)d орбиталей. Последние, для достижения устойчивой d¹⁰-конфигурации даже «поглощают» один из ns-электронов, формируя у атомов этих элементов ns¹

внешнюю орбиталь. И эта связь, «склейка» предвнешней и внешней электронных оболочек и делает медь, серебро и золото столь пассивными.

А у их соседей по периодам – Zn, Cd и Hg – ns и (n-1)d оболочки уже гораздо менее связаны, поскольку последние уже полностью укомплектованы, и эти металлы ведут себя подобно своим типичным ns² аналогам во 2 группе – Ca, Sr и Ba.

Химические свойства соединений различных степеней окисления d – элементов.

Наличие большого числа электронов на однотипных орбиталях позволяет d-элементам проявлять широкий спектр степеней окисления, а именно, от 0 до +8. Степени окисления содержательно делятся на три группы – *низшие степени окисления (0, +1, +2), средние степени окисления (+3, +4) и высшие степени окисления (+5, +6, +7, +8).*

Содержательность понятия различных степеней окисления сводится к следующему:

Для элементов, находящихся в низших степенях окисления, характерно:

1. Образование основных оксидов и основные свойства их гидроксидов.
2. Предпочтительная склонность к проявлению восстановительных свойств, т.е. повышению своей степени окисления вплоть до высшей.
3. Образование химических связей ионного типа.

Для элементов, находящихся в средних степенях окисления, характерно:

1. Образование амфотерных оксидов и амфотерные свойства их гидроксидов.
2. Равная склонность к проявлению как восстановительных свойств, т.е. повышению своей степени окисления вплоть до высшей, так и окислительных свойств, т.е. к понижению своей степени окисления вплоть до восстановления в элементарном виде.
3. Образование ковалентно-полярных связей, степень ионности которых достаточно велика.

Для элементов, находящихся в высших степенях окисления, характерно:

1. Образование кислотных оксидов и кислотные свойства их гидроксидов.
2. Предпочтительная склонность к проявлению окислительных свойств, т.е. понижению своей степени окисления вплоть до низших.
3. Образование типичных ковалентно-полярных связей.

Данная классификация не является однозначной и исчерпывающей, что особенно заметно у «пограничных» классификационных состояний +3 и +4 у некоторых элементов. Это свидетельствует об ограниченном, хотя и очень полезном, значении самой характеристики «степень окисления».

Степень окисления является «формальным зарядом» атома в химическом соединении. Это понятие наиболее плодотворно работает в неорганической химии при описании окислительно-восстановительных реакций. В химии d-металлов оно, к тому же, неплохо соотносится с количеством электронов, участвующих в образовании химических связей. Знак степени окисления показывает направление смещения электронного облака химической связи. В общем случае положительная степень окисления свидетельствует о смещении электронной плотности связи *от ядра* атома, а отрицательная – *к ядру*.

Важно отметить, что не следует путать содержательное понятие *высшей степени окисления* и эмпирическое значение *максимальной степени окисления*.

Максимальная степень окисления для ранних d-элементов равна номеру группы. Для поздних и s-образных d-элементов, начиная с 9 группы, максимальная степень окисления в целом понижается по периодам от высших к низшим.

Следует отметить, что устойчивость максимальных степеней окисления возрастает у элементов по группе.

Комплексные соединения.

Основные понятия химии комплексных соединений мы рассмотрели в Лекции №3. Поскольку для всех d-элементов характерно образование комплексных соединений, сейчас мы рассмотрим их структуру и свойства более подробно.

Химическая связь в комплексных соединениях с позиций МВС

Химическая связь в комплексных соединениях по своей природе является донорно-акцепторной связью центра-комплексобразователя и лигандов. Комплексобразователь, как правило, выполняет функцию акцептора электронной пары, а лиганды, имеющие электронные пары, геометрически совместимые с орбиталями комплексобразователя, играют роль доноров электронных пар.

Напомним, что при этом образуются σ - связи комплексобразователь-лиганд. Количественно образовавшийся комплекс характеризуется *координационным числом комплексобразователя* – КЧ и *денатностью* лигандов.

Координационное число (КЧ) – число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Известны комплексы с координационными числами 1,2,3,4,5,6,7,8,9 и 12. Чаще других встречаются 4, 6 и 2.

Дентатность лиганда - число σ -связей, образуемых данным лигандом с центральным атомом (комплексообразователем).

Например, вода, хлорид-анион, аммиак – монодентатные лиганды. А известная нам по комплексонометрическому определению жесткости воды динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в процессе связывания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} – бидентатный лиганд.

Эта схема комплексообразования должна быть дополнена учетом специфического электронного взаимодействия комплексообразователя и лигандов. Такое взаимодействие может стать причиной изменения электронной структуры комплексообразователя.

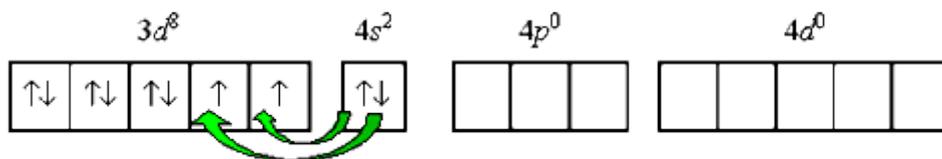
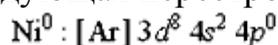
Суть этого специфического взаимодействия состоит в том, что при воздействии электронной пары, занимающей донорскую орбиталь, на электроны центрального атома (если такое воздействие достаточно велико), может происходить спаривание электронов комплексообразователя и высвобождение его орбиталей для донорно-акцепторного взаимодействия.

Экспериментально установлен следующий ряд силы взаимодействия лигандов с комплексообразователем

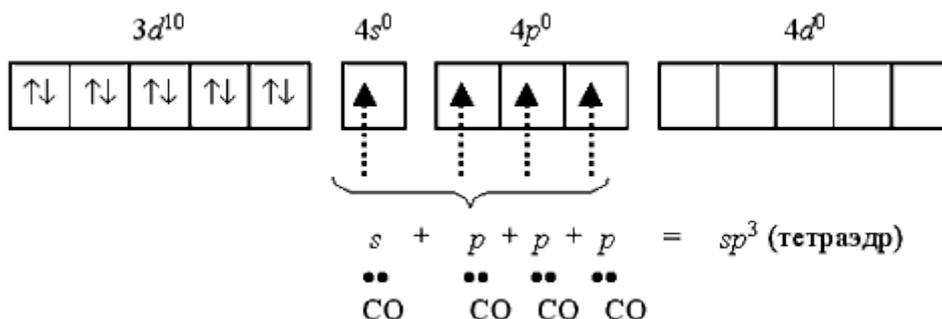
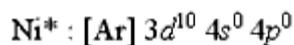
<http://www.college.ru/chemistry/course/content/chapter9/section/paragraph4/subparagraph2.html>);



Рассмотрим, например, нейтральный атом никеля Ni^0 , взаимодействующий с монооксидом углерода CO . Электронная формула такого атома имеет вид: $[\text{Ar}]3d^8 4s^2 4p^0 4d^0$. После возбуждения и выравнивания энергий внешних 3d, 4s, 4p и 4d орбиталей атома Ni^0 под воздействием неподеленной пары электронов молекулы CO происходит следующая перестройка электронной структуры атома Ni^0 :

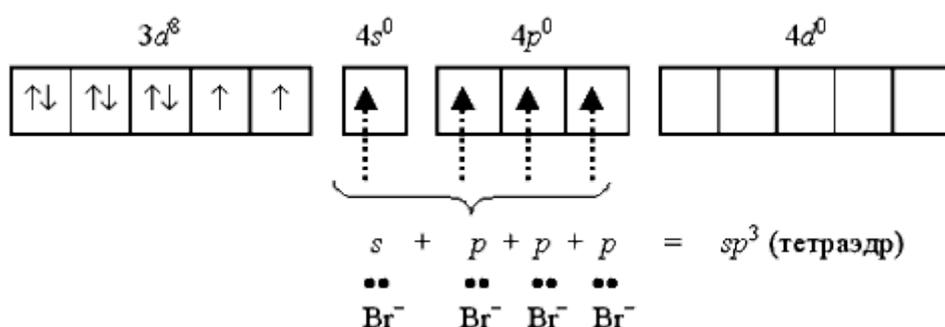


Переход 4s-электронов на 3d-подуровень превращает *парамагнитный* атом Ni^0 в *диамагнитную* частицу Ni^* :



Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен тетраэдрический *диамагнитный* комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью. Это был первый представитель класса карбониллов металлов, открытый в 1890 году.

Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^84s^04p^04d^0$, и взаимодействуют с ним в качестве лигандов менее сильные, чем CO, ионы Br^- , то надобность в перемещении электронов с 4s-подуровня перед гибридизацией отпадает, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



Такое строение имеет *парамагнитный* комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.

В составе комплекса могут одновременно присутствовать разные лиганды. При этом они могут занимать разные взаимные расположения вокруг центрального атома. Это порождает явление **изомерии – различия свойств веществ, обладающих одинаковым составом, но разным строением.**

С точки зрения рассматриваемой нами концепции «земной химии» очень важен **класс комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы воды - аквакомплексы.** Это помогает понять поведение многих растворов солей, в которых в результате гидратации образуются аквакомплексы различного типа.

Различают аквакомплексы катионного типа (например, гексааквакобальт (II) хлорид $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$), анионного типа (например, тетрагидроксодиаквахромат(III) калия $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]$) и комплексные неэлектролиты (например, дигидроксотетрахлорплатина $[\text{PtCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$).

Аквакомплексы образуются не только в результате гидратации ионов простых солей, но и во многих случаях легко образуются в водных растворах из других комплексных соединений в результате внутрисферного замещения, если лиганды исходного комплекса менее сильны, чем молекулы воды (см. ряд силы лигандов).

Практически все растворенные в воде соли, дающие при диссоциации многозарядные катионы d-металлов, существуют в растворе в виде аквакомплексов большей или меньшей устойчивости.

Химические свойства некоторых металлов - хрома, марганца, элементов семейства железа, меди, цинка.

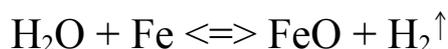
Теперь, в соответствии с ранее изложенным принципом «Земной химии», рассмотрим основные химические свойства простых веществ и химических соединений некоторых d-элементов: взаимодействие с водой, взаимодействие с кислородом, кислотами и щелочами, характеристику солей, взаимодействие с водородом, галогенами и другими неметаллами.

Взаимодействие с водой

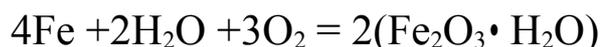
Наиболее активными во взаимодействии с водой являются ранние d-металлы, а среди рассматриваемых в нашем курсе наибольшую активность проявляет иттрий.

Но способность взаимодействия с водой сохраняется и для некоторых поздних d-металлов, стоящих в ряду активностей до водорода.

Повышение температуры способствует интенсификации этого процесса. Так, при температурах выше 570°C («красное каление») взаимодействие водяного пара с железом протекает по реакции:



В присутствии кислорода процессы взаимодействия d-металлов с водой значительно интенсифицируются. И железо уже активно взаимодействует с ней при обычных условиях. Это приводит к образованию гидратированного оксида Fe(III) - ржавчины:



Взаимодействие с кислородом и образование оксидов

С кислородом взаимодействуют все типы d-металлов, однако и интенсивность взаимодействия, и устойчивость продуктов окисления у них весьма различны.

На характер взаимодействия d-металлов с кислородом значительное влияние оказывают не только собственно химические, но и структурные факторы. Так, во многих случаях поверхность компактного металла быстро изолируется защитной пленкой оксидов. Защитные свойства пленок зависят от их кристаллической структуры и химической природы, которая определяет устойчивость этих пленок в разных средах – кислотных или щелочных.

Последнее связано с тем, что практически все d-металлы обладают способностью проявлять различные степени окисления, а это в свою

очередь, определяет химическую природу оксидов – основных, кислотных или амфотерных.

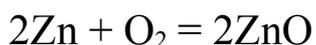
Разнообразие кристаллических решеток d-металлов и существенные различия размеров их атомов предопределяет возможность образования различных соединений внедрения и нестехиометрических фаз, в том числе и при взаимодействии с кислородом. Такие соединения могут обладать необычными свойствами и иметь специфическое практическое применение.

Оксиды Sc, Y и La – белые кристаллические порошки, являющиеся хорошими огнеупорами.

Ранние и, особенно, поздние d-металлы взаимодействуют с кислородом с образованием оксидов высших степеней окисления не очень охотно.

Оксиды высших степеней окисления поздних d-элементов могут быть получены только косвенным путем и легко разлагаются при нагревании.

Как известно, s-образные d-металлы практически всегда образуют соединения низших степеней окисления. При взаимодействии с кислородом проявляется уже отмеченная аномалия их свойств: ns²-элементы Zn, Cd и, в определенной степени, Hg легко образуют оксиды:



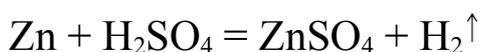
а ns¹-элементы Cu, Ag, Au гораздо более инертны. И если черный оксид меди CuO ещё может быть получен при нагревании металлической меди на воздухе, то оксиды серебра и золота получаются только косвенным путем.

Оба оксида – золота и серебра – термически неустойчивы и разлагаются с выделением свободных металлов.

Взаимодействие с кислотами

Взаимодействие d-металлов с кислотами определяется двумя важнейшими факторами – положением металла в ряду активностей и способностью проявлять восстановительную способность по отношению к более сильным окислителям, чем катион водорода H⁺.

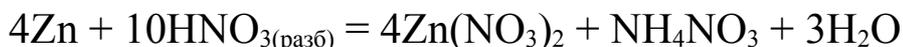
Первый фактор приводит к очевидному результату – металлы, более активные, чем водород, как правило, вытесняют его из кислот. Примером этого является наиболее распространенный лабораторный способ получения водорода:



Второй фактор проявляется в случае, когда кислотный анион обладает окислительными свойствами. На практике это проявляется при

взаимодействии металлов с такими кислотами, как азотная HNO_3 , концентрированные серная и некоторые другие.

Тот же цинк реагирует с азотной кислотой различной концентрации различно. Для разбавленной азотной кислоты характерно глубокое изменение степени окисления азота:

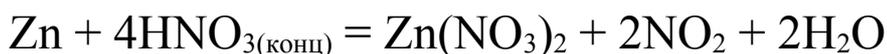


И этот процесс идет даже для такого пассивного металла, как медь:



Но, заметим, при взаимодействии с менее активным металлом медью азот восстановился до более высокой степени окисления +2, а не -3, как в случае с цинком.

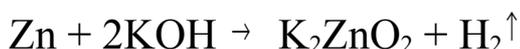
С концентрированной кислотой реакция протекает по другому:



Как было отмечено выше, характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от химического характера кислоты (является ли окислителем катион H^+ или кислотный остаток), и структуры (плотность, растворимость) оксида, который образуется на поверхности металла в ходе взаимодействия. В случае азотной кислоты это приводит к тому, что она пассивирует ряд металлов, которые могли бы активно взаимодействовать как с катионом водорода, так и нитратным анионом-окислителем. К таким металлам из рассматриваемых нами в этой части курса относятся титан, железо, хром. Вот почему концентрированную азотную кислоту можно перевозить в обычных железных цистернах.

Взаимодействие со щелочами

Собственно со щелочами d-металлы взаимодействуют с трудом. И этому есть простое химическое объяснение: взаимодействие для металла – это его окисление, а щелочи являются плохими окислительно-восстановительными агентами. Тем не менее, с расплавами щелочей в той или иной степени взаимодействуют почти все d-металлы (за исключением Zr и Hf). Особенно легко вступают во взаимодействие некоторые активные металлы (например, из аномальной ns^2 подгруппы s-образных d-элементов). При сплавлении порошков таких металлов с сильными щелочами выделяется водород:



Характеристика солей

Очень важным понятием для характеристики солей d-металлов является понятие поляризующей способности их катионов и ее связь со степенью окисления.

В химии под поляризацией понимается несимметричное смещение электронных оболочек относительно атомных ядер. Поляризующая способность ионов зависит от величины их заряда и радиуса – чем больше заряд и чем меньше радиус, тем сильнее поляризующая способность.

В результате поляризации могут изменяться не только количественные характеристики вещества (его диэлектрическая проницаемость), но и появляются новые качественные свойства составляющих его структурных единиц – атомов, молекул и ионов. Это вызвано тем, что поляризация влияет на энергетику электронных уровней и порождает образование новых химических связей, т.е. изменяет химическую природу вещества.

С точки зрения классификации солей, содержащих в своем составе d-металлы, это приводит к их разделению на два больших класса.

Первый включает соли, в состав которых d-металл входит в виде «чистого катиона» (положительного элементарного иона).

Например, AgNO_3 (нитрат серебра, применяемый в фотографии, медицине, как лекарственное средство), NiSO_4 (сульфат никеля, применяемый в производстве аккумуляторов, для изготовления катализаторов, в жировой и парфюмерной промышленности), CoCl_2 (хлорид кобальта, применяемый для производства синего и голубого декоративного стекла), YPO_4 (ортофосфат иттрия, компонент люминофоров для цветных мониторов) и многие другие. Во всех этих солях d-металлы находятся в низших степенях окисления, т.е. их катионы обладают относительно малой поляризующей способностью.

Второй объединяет соли, в которых d-металл является положительным центром при образовании химических связей.

При этом понятно, что чем выше степень окисления металла, тем сильнее поляризующее действие его иона. А наличие большого числа свободных d-орбиталей у ионов металла высокой степени окисления способствует образованию химических связей с поляризованными ими атомами и ионами. Разумеется, на эти общие тенденции оказывают влияние конкретные энергетические и стерические (пространственные) факторы, порождающие большое разнообразие образующихся соединений.

Особую роль в земной химии, как мы установили ранее, играет кислород. Поэтому столь большую роль играют соединения d-металлов высших степеней окисления с кислородом, которые и порождают соли.

Ионы, в состав которых входит d-металл, могут быть как катионами, так и анионами.

Примером сложных катионов являются такие оксокатионы, как TiO^{2+} (титанил-катион), VO_2^+ (ванадил-катион) и др.

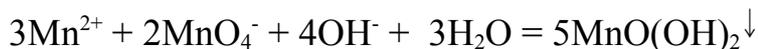
Примером сложных оксоанионов являются кислотные остатки многочисленных кислот, образованных d-металлами в высших степенях окисления (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и т.д.).

Эти кислоты не всегда существуют в свободном состоянии, но их соли известны для d-металлов всех типов. 16-31

Очевидно, что оба рассмотренных класса являются пересекающимися множествами и могут иметь общие элементы, т.е. возможны соли, в состав которых входят как «чистые катионы» d-металлов, так и оксо (или гидроксо)-анионы. Например, руда хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – хромат железа.

Однако не во всех случаях такие соединения являются устойчивыми. Если «чистый катион» способен проявить бóльшую степень окисления (быть восстановителем, что особенно характерно для поздних d-металлов), а оксоанион содержит d-металл, который может понизить свою степень окисления (т.е. быть окислителем, что выполняется почти всегда), в образованной таким образом соли весьма вероятно протекание реакции внутримолекулярного окисления-восстановления.

Характерным примером такого рода процессов являются процессы взаимодействия катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} с перманганат-анионом MnO_4^- в водных растворах:



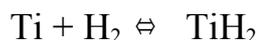
Образующееся при этом соединение, часто называемое оксидом-дигидроксидом марганца $\text{MnO}(\text{OH})_2$, по своей природе является гидроксидом манганила, основанием, в котором оксоанион манганил MnO^{2+} содержит марганец а степени окисления +4. Эта реакция является основой одного из методов водоочистки, поскольку позволяет удалить из воды часто присутствующие в недопустимо избыточных количествах катионы Mn^{2+} и Fe^{2+} вместе с другими примесями, сорбирующимися на образующихся рыхлых осадках гидроксидов манганила и железа.

Взаимодействие с водородом, галогенами и другими неметаллами

Непосредственно с водородом при стандартных условиях взаимодействуют лишь некоторые d-металлы. Показательны в этом отношении палладий и титан. При обычных условиях один объем палладия способен поглотить до 700 объемов водорода, а титан (правда, при нагреве) поглощает до 1800 объемов водорода.

Эти примеры демонстрируют различные механизмы взаимодействия d-металлов с водородом. В палладии водород растворяется (т.е.

абсорбируется) без образования химического соединения, а при взаимодействии с титаном образуется гидрид:



Нам уже известны солеобразные гидриды щелочных и щелочноземельных металлов. В случае d-металлов возникает новый тип гидридов – металлообразные гидриды. Они образуются, когда газообразный водород H_2 на поверхности твердых металлов диссоциирует на атомы и в таком виде диффундирует в объем металлической решетки. При этом до определенной концентрации водорода решетка в целом продолжает вести себя как исходный металл. И только при достаточно больших концентрациях водорода происходит некоторое перестроение решетки и образование стехиометрических соединений. Иногда исходная решетка остается и вовсе неизменной (растворение водорода в палладии). По характеру химической связи такие гидриды близки к породившим их металлам. Они обладают значительной электропроводностью и металлическим блеском, но очень хрупки. К ним относятся гидриды титана, ванадия, хрома.

Насыщенный атомарным водородом поверхностный слой металла и обуславливает каталитическую активность d-металлов в реакциях гидрирования.

Будучи менее электроотрицательными, чем галогены, d-металлы образуют с ними разнообразные соединения. Однако интенсивность прямого взаимодействия может быть различной. Так же, как и в случае кислорода, протекание процессов галогенирования зависит от свойств образующихся продуктов, а не от электронной структуры металла.

Так, Ti, Mo, W взаимодействуют со фтором при незначительном нагревании, Hg, V — при комнатной температуре, Pt — при температуре красного каления, а Fe, Cu, Ni, Zn на холоду со фтором не взаимодействуют, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида.

Необходимо помнить, что в зависимости от степени окисления металлов химический характер их галогенидов меняется от солеобразного при низких степенях окисления до соединений ковалентно-полярного типа. Фторид скандия ScF_3 – это типично ионное соединение, бесцветные мало растворимые в воде кристаллы, тетрахлорид титана TiCl_4 – легкоподвижная бесцветная жидкость с резким запахом, а гексафторплатина PtF_6 – коричнево-красный газ, легко конденсирующийся в темно-красные кристаллы.

Среди соединений с другими неметаллами отметим бориды, нитриды, и карбиды. Во всех этих классах химических соединений можно обнаружить сходства с уже рассмотренными закономерностями образования оксидов и галогенидов, но, разумеется, каждый из них проявляет и свои особенности.

Представители всех перечисленных классов находят практическое применение в различных областях науки и техники.

Дополнительный материал:

Ниже приведены значения стандартных электродных потенциалов d-металлов. Стандартные потенциалы – это потенциалы при стандартных условиях: давлении 1 атм и концентрации соли 1 моль/л.

Стандартные электродные потенциалы φ° d-элементов ($\varphi^\circ(\text{H}^+/\text{H}) = 0,0 \text{ В}$)

$\text{Э}^{Z+}/\text{Э}$	$\varphi^\circ, \text{В}$	$\text{Э}^{Z+}/\text{Э}$	$\varphi^\circ, \text{В}$	$\text{Э}^{Z+}/\text{Э}$	$\varphi^\circ, \text{В}$
4-й период		5-й период		6-й период	
Sc^{3+}/Sc	-2,08	Y^{3+}/Y	-2,37	La^{3+}/La	-2,52
Ti^{2+}/Ti	-1,63	Zr^{4+}/Zr	-1,56	Hf^{4+}/Hf	-1,70
V^{2+}/V	-1,18	Nb^{3+}/Nb	-1,10	Ta^{5+}/Ta	-0,75
Cr^{2+}/Cr	-0,86	Mo^{3+}/Mo	-0,20	W^{3+}/W	+0,11
Mn^{2+}/Mn	-1,18	Tc^{2+}/Tc	-0,24	Re^{3+}/Re	-0,30
Fe^{2+}/Fe	-0,44	Ru^{2+}/Ru	+0,45	Os^{2+}/Os	+0,70
Co^{2+}/Co	-0,277	Rh^{2+}/Rh	+0,60	Ir^{3+}/Ir	+1,0
Ni^{2+}/Ni	-0,25	Pd^{2+}/Pd	+0,86	Pt^{2+}/Pt	+1,20
Cu^{2+}/Cu	+0,34	Ag^+/Ag	+0,779	Au^{3+}/Au	+1,50
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Cd^{2+}/Cd	-0,402	Hg^{2+}/Hg	+0,854

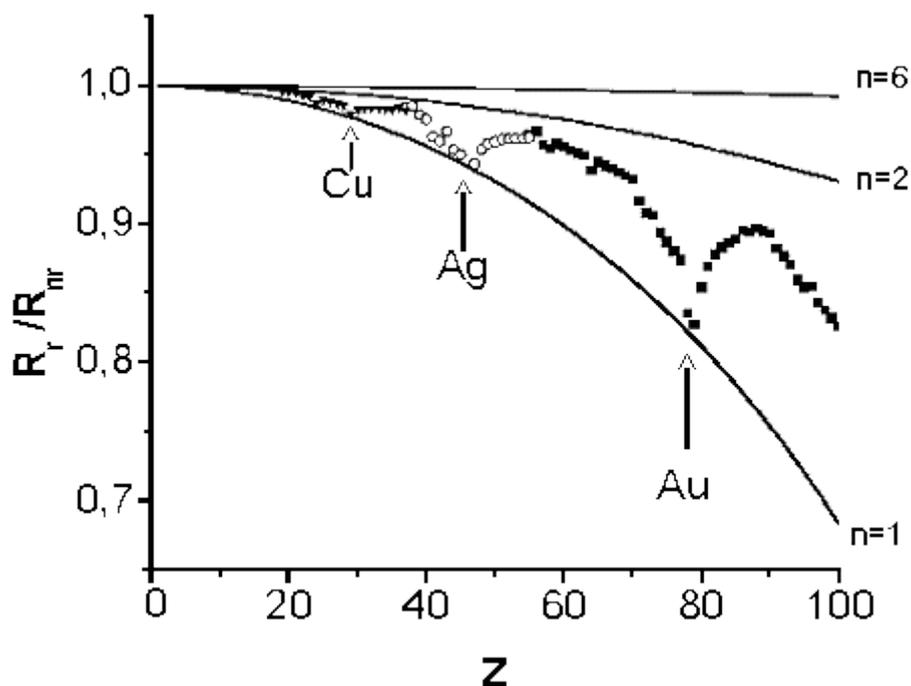
Более того, и Cu, и Au, как правило, проявляют нестандартные для ns¹-конфигурации степени окисления 2⁺ и 3⁺ соответственно. Это, вероятно, связано с энергетической структурой склейки s- и d-орбиталей. При нарушении этой склейки в ходе взаимодействия и отрыва электронов, у меди остается её естественная «системная» d⁹-конфигурация (Cu²⁺), у серебра оказывается более устойчивой «провальная» d¹⁰-конфигурация (Ag⁺), а у золота – более консервативная d⁸ (Au³⁺). «Системная» d⁹-конфигурация золота (Au²⁺) проявляется, как отмечают В.К.Половняк и Н.С.Ахметов (http://chem.kstu.ru/butlerov_comm/vol1/cd-a1/data/kstu/russian/vestktu/n1/v04-2.htm) только как промежуточная форма в каталитических реакциях. Нестабильность Au⁺ и, особенно, Au²⁺ проявляется в их сильной окислительной активности и стремлении к достройке своей внешней орбитальной группировки до стабильно-металлической 5d¹⁰6s¹ с выделением элементарного золота.

Другим объяснением аномалий в структуре и химическом поведении этих элементов является учет релятивистских поправок при расчетах их атомных радиусов.

Вот что говорит об этом д.ф.-м.н., проф. С.П.Габуда из Лаборатории физической химии конденсированных сред Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН: «Традиционно теоретическая химия постулирует, что скорость света с бесконечно велика. Релятивистские поправки связаны с тем, что в действительности отношение v/c не является малым (v- средняя скорость электронов в атомах). На диаграмме представлена зависимость от Z для отношения R_r/R_{nr} релятивистских R_r и нерелятивистских R_{nr} орбитальных радиусов водородоподобных атомов (сплошная кривая, n=1), и реальных многоэлектронных атомов (точки) при увеличении Z от 1 до

100. Уменьшение R_r при увеличении Z - результат релятивистского сжатия атомов (эффект Дарвина), следствием которого является то, что при $Z > 137$ химические элементы (атомы) в общепринятом смысле существовать не могут».

(<http://www.che.nsk.su/education/invitation/Gabuda/>)



Экстремумы на зависимости $R_r/R_{nr}(Z)$ свидетельствуют о том, что известные аномальные свойства Cu, Ag и Au во многом имеют релятивистскую природу.

Релятивистское сжатие должно приводить к усилению связи электронов с ядром и, как следствие, к уменьшению химической активности.

Здесь не случайно употреблено уточнение о «некоторых элементах». Дело в том, что степени окисления +3 и +4 являются одними из наиболее распространенных у всех элементов Периодической системы (<http://savby.ru/z116/articles/newclass/section7.html>) :

1)	+3	68 элементов	8)	-1	6 элементов
2)	+2	55 элементов	9)	0	6 элементов
3)	+4	48 элементов	10)	-2	5 элементов
4)	+5	28 элементов	11)	-3	5 элементов
5)	+6	23 элемента	12)	-4	5 элементов
6)	+1	17 элементов	13)	+8	4 элемента
7)	+7	11 элементов			

Поэтому, если, например, для одних элементов степень окисления +3 является типичной (например, B, Al, Sc), то для других – редкой (Ni) и даже исключительно редкой (например, Ag, Cu).

Из этой же таблицы видно, что одни степени окисления встречаются очень часто, а другие - очень редко. Поэтому только по показателю степени окисления практически невозможно точно и правильно систематизировать все без исключения химические элементы. И потому не случайно эту характеристику относят к «условным» и даже

«вспомогательным» в справочной химической литературе: «Степень окисления -вспомогательная величина для записи процессов окисления, восстановления и окислительно-восстановительных реакций».

(http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D1%8C_%D0%BE%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F)

И, вероятно, прав известный химик и педагог проф. Я.А.Угай: «Понятие степени окисления, сыгравшее определенную роль при интерпретации окислительно-восстановительных процессов и классификации химических соединений, в действительности имеет отдаленную связь с валентностью и не имеет прямого отношения к химической связи». (http://window.edu.ru/window/library?p_rid=20397)

Было дано следующее определение комплекса: *Комплексным соединением (или комплексом) называется сложная частица, состоящая из атома металла в определенной степени окисления, связанного с частицами (молекулами или ионами), способными к самостоятельному существованию.* Однако среди исключений из этого правила есть весьма распространенные в практической химии комплексы. Например, аммоний-катион NH_4^+ . Он является «дважды исключением», ибо азот - неметалл, и, к тому же, имеет степень окисления (-III). По сути, формулу этой частицы следовало бы писать как $[\text{NH}_4]^+$. Но исторически сложилось так, что состав аммония был определен задолго до возникновения теории комплексных соединений и «обычная формула» приобрела нормативное значение.

«Простым» и часто встречающимся исключением являются и многие анионы распространенных кислот. Например, сульфат-анион SO_4^- по своему строению является своеобразным донорно-акцепторным комплексом с комплексообразователем S(VI) в состоянии sp^3 -гибридизации и четырьмя лигандами O^{2-} . Признать сульфат-анион «полноправной» комплексной частицей не позволяет тот факт, что лиганд O^{2-} не может существовать в растворе.

«Простым» (но редким) исключением являются и некоторые комплексы галогенов, в которых они проявляют совершенно необычную для них степень окисления +1, например, дипиридин иод(I) нитрат $[\text{I}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{NO}_3$.

Также исключениями из этого правила являются и соединения, в которых М – нейтральный атом. Это, например, карбонилы.

Соответствующие геометрические структуры комплексов имеют вид:

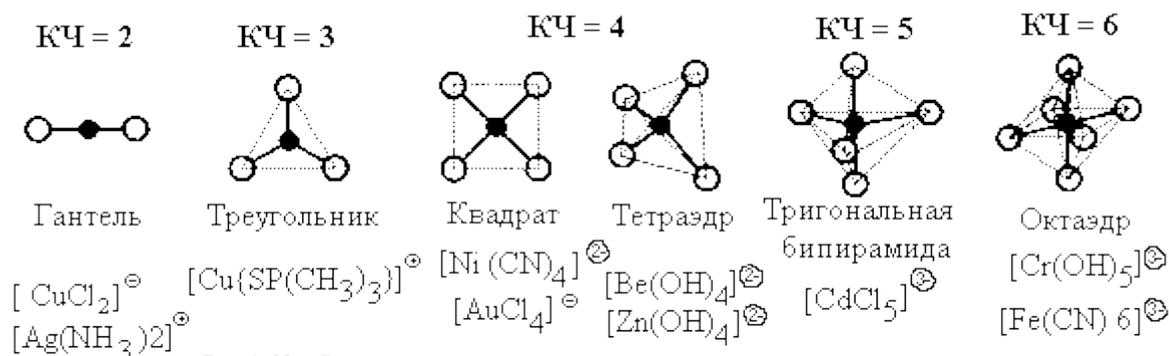
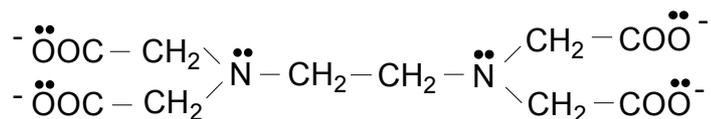


Рис 1. Наиболее распространенные координационные полиэдры при различных координационных числах. Под названием полиэдров приведены примеры комплексных частиц с таким строением.

<http://www.chem.msu.ru/school/zhukov/17.html>

В общем случае ЭДТА-анион может быть даже гексадентатным! Вот как расположены 6 электронных пар ($\cdot\cdot$), которые могут образовывать донорно-акцепторные связи в образуемых с помощью этого лиганда комплексах:



Дальнейшее описание схем взаимодействия CO и Br⁻ с никелем опирается на материал, изложенный в http://www.alhimik.ru/compl_soed/gl_6.htm.

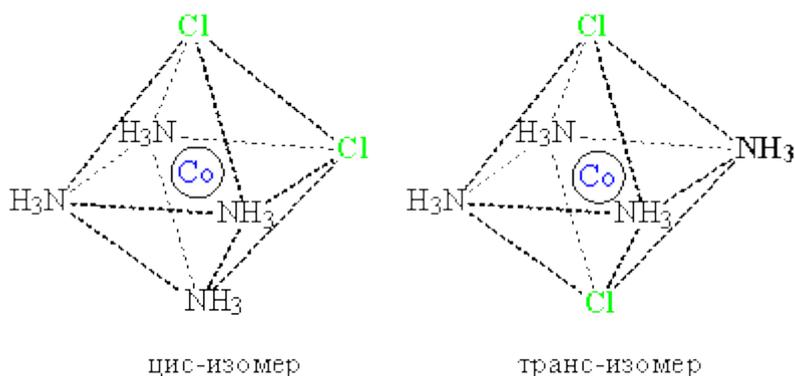
Изомерия комплексных соединений

Кроме пространственной структуры комплекса важную роль в химии комплексных соединений играет и порядок расположения лигандов во внутренней сфере. Это проявляется в образовании цис- и транс- изомеров, имеющих одинаковый набор лигандов, но разный порядок замещения ими координационных мест внутри комплекса.

В комплексных соединениях металлов *цис*-изомером называют соединение, у которого две одинаковые группы, из тех, что окружают металл, находятся на кратчайшем расстоянии (рядом). В *транс*-изомере, они разделены другими группами.

Рассмотрим возможные структуры дихлоротетрааминокобальт (III) – катиона [Co(NH₃)₄Cl₂]⁺. Можно показать, что они образуют две несводимые друг к другу структуры

(<http://www.one-news.info/articles/114/1011484/1011484a1.htm>):



Цис- и транс- изомеры имеют различные физико-химические свойства (цвет, растворимость, температуры плавления и др.).

Кроме цис- и транс- изомерии в химии комплексных соединений проявляется ещё множество типов изомерии, вызываемой как геометрическими, так и физико-химическими причинами. Подробнее обо всех этих видах изомерии можно прочесть здесь http://vivovoco.rsl.ru/VV/JOURNAL/NATURE/05_02/ISOMER.HTM

Это богатство свойств комплексных соединений порождает и богатство возможностей их практического применения, во многом до сих пор не освоенное.

Так, малоизученной является связь комплексной изомерии с биологической активностью изомеров. А здесь возможны весьма неожиданные результаты. Оказалось, например, что комплекс дихлородиамминоплатина(II) цис-строения - [Pt(NH₃)₂Cl₂] (цис-ДДП) обладает антиканцерогенными свойствами и внедрен в клиническую практику как эффективный препарат в химиотерапии рака. А комплекс платины(II) того же состава, но транс-строения, противоопухолевой активностью не обладает.

(<http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/882.html>)

■ В неустойчивых (лабильных) аквакомплексах молекулы воды (аквагруппы) вступают в реакции обмена с высокой скоростью.

Так, время практически полного изотопного обмена H_2^{16}O на H_2^{18}O в $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ составляет при 25°C около 1 мин. Для стабильных аквакомплексов, например, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, время полупревращения при изотопном обмене составляет около 40 ч при 25°C .

В силу того, что связь молекул воды с центральным атомом в аквакомплексах происходит через кислород (именно он выступает донором электронной пары), в них ослаблены связи О-Н и аквакомплексы обладают кислотными свойствами. Например для акваминокобальт(III)-катиона характерна диссоциация такого вида:



■ Эта реакция – одна из основных в способе получения водорода путем взаимодействия водяного пара с железом при высоких температурах, который был открыт Лавуазье в 1783 г. Железо-паровой способ получения водорода состоит в том, что через сорбент, состоящий из мелкодисперсного железа, пропускается перегретый водяной пар с температурой $200\text{-}1000^\circ\text{C}$. При температурах ниже 570°C часть железа окисляется до Fe(II), а часть – до Fe(III) и преимущественно образуется другой продукт окисления:



Таблица температур нагрева стали и соответствующие цвета.

Т°С	Цвет каления	Т°С	Цвет каления
400	очень темно-красный	900	красный
500	темно-красный	950	ярко-красный
550	темно-вишневый	1000	лимонно-желтый
600	средне-вишневый	1100	светло-желтый
750	вишнево-красный	1200	желто-белый
800	светло-вишневый	1400	ярко-белый
850	светло-красный	1600	ослепительно бело-голубой

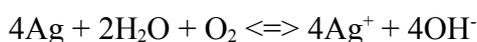
<http://techno.x51.ru/index.php?mod=text&uitxt=275>

http://www.ntpo.com/patents_gas/gas_1/gas_33.shtml

Этот способ получения водорода применялся вплоть до середины XX в. Так, известно, что полки аэростатов заграждения блокадного Ленинграда обеспечивал водородом один из небольших химических заводов города, где добывали водород «устаревшим» железопаровым способом.

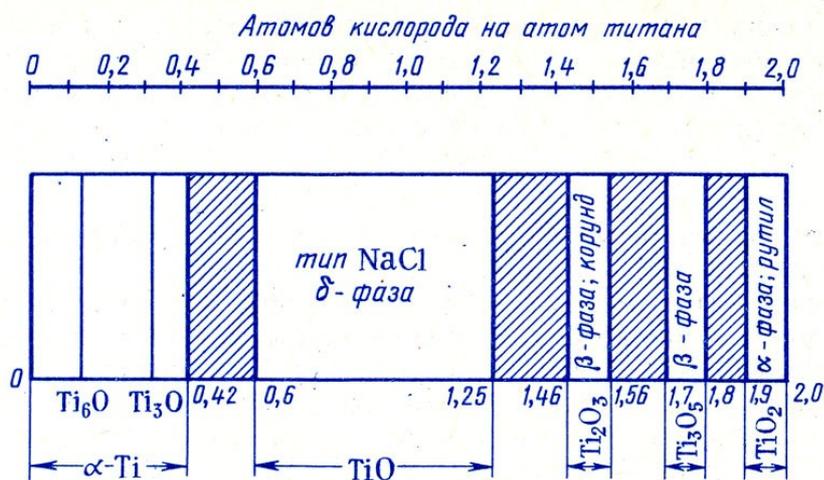
<http://home.uic.tula.ru/~zanchem/kuriozy/kuriezy1-2.htm>

■ Подобные процессы для s-образных d-металлов идут уже гораздо хуже и для тяжелых s-образных d-металлов (Au и Hg) совсем не характерны. Но серебро все-таки растворяется в воде в присутствии кислорода при обычных условиях:



Правда, равновесная концентрация ионов Ag^+ ($1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л) при этом очень невелика. Но этого вполне достаточно для обеспечения бактерицидного действия ионов серебра. Оно начинает проявляться при концентрации $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Так, например, титан образует с кислородом около 15 индивидуальных соединений, главными из которых являются Ti_6O , Ti_3O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_2O_5 , TiO_2 , каждое из которых обладает довольно большой ширитой гомогенности (это область таких отклонений состава от стехиометрического, при которых не изменяется кристаллическая структура тела). Составы фаз системы титан-кислород представлены на рисунке:

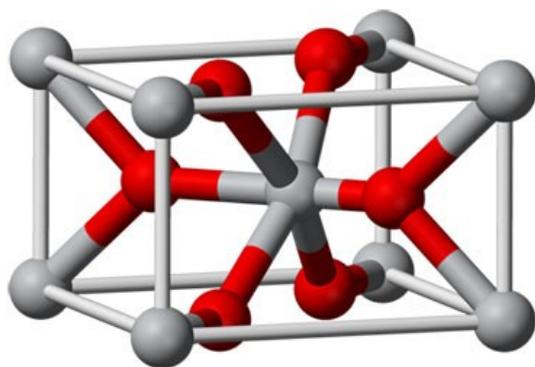


Соединения титана с кислородом и широта их области гомогенности

Как видно из рисунка система титан-кислород фактически демонстрирует философский диалектический закон о переходе количества в качество, образуя почти непрерывную череду качеств по мере изменения состава. Этим определяется и сложность процесса получения чистого металлического титана. Иллюстрацией к этому утверждению являются электропроводные свойства титано-оксидных фаз. Фазы $Ti - Ti_2O$ и $TiO_{0,88} - TiO_{1,2}$ обладают металлической электропроводностью, фазы $Ti_2O_3 - Ti_3O_5$ – полупроводниковой, а TiO_2 – диэлектрик.

Отметим, что среди множества титано-оксидных фаз встречаются и весьма специфические. Так разработан катализатор для селективного удаления оксидов азота из топочного газа путем селективного их каталитического восстановления, содержащий оксид титана, в котором мольное соотношение кислород : титан 1,47-2,0. (<http://www.eapo.org/rus/bulletin/ea200702/HTML/008338.html>).

Но подавляющее количество титана – 90% всего добываемого титана в мире – потребляется в форме рутильного диоксида TiO_2 :



Диоксид титана в рутильной форме. Серым цветом обозначены атомы титана, красным — кислорода.

Всего в мире потребляется более 5 млн. т. в год TiO_2 . Из этого количества на долю производителей лакокрасочных материалов приходится 57%, производство пластмасс – 21% и на производство ламинированной бумаги – 14% (<http://www.titanium-chemical.com/>). Титановые белила считаются наилучшей массовой белой краской. Но любопытно то, что о цвете рутила в энциклопедиях говорится: «Цвет чёрный, бурый, красный (гиацинтово-красный, кроваво-красный), золотисто-жёлтый и жёлто-бурый, в тонких пластинках или игольчатых кристаллах иногда до бесцветного» (<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D1%83%D1%82%D0%B8%D0%BB>).

Белый цвет имеют только его мелкие порошки за счет светорассеяния (точно также, как сахарный песок и поваренная соль).



■ Оксид иттрия - чрезвычайно устойчивый к нагреву на воздухе огнеупор, упрочняется с ростом температуры (максимум при 900—1000°C), пригоден для плавки ряда высокоактивных металлов (в том числе и самого иттрия). Особую роль оксид иттрия играет при литье урана. Одной из наиболее важных и ответственных областей применения оксида иттрия в качестве жаропрочного огнеупорного материала является производство наиболее долговечных и качественных сталеразливочных стаканов (устройство для дозированного выпуска жидкой стали), в условиях контакта с движущимся потоком жидкой стали оксид иттрия наименее размываем. Единственным известным и превосходящим по стойкости оксид иттрия в контакте с жидкой сталью является оксид скандия, но он чрезвычайно дорог.

<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D1%82%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9>

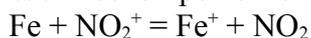
■ Механизм пассивации весьма сложен, но основные его стадии могут быть пояснены следующей схемой.

Установлено, что в концентрированных растворах азотная кислота диссоциирует по уравнению:

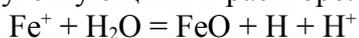


При этом окислителем в дальнейших процессах является катион нитрония NO_2^+ .

При взаимодействии катиона нитрония с атомами железа, находящимися в кристаллической решетке металла, происходит процесс их окисления:



Поверхностный слой решетки в результате оказывается насыщенным катионами Fe^+ . Они подвергаются дальнейшему окислению уже молекулами воды, присутствующими в растворе:



При этом стехиометрия показывает, что при полном насыщении вся поверхность оказывается покрытой пленкой оксида без дополнительного напряжения кристаллической решетки. Образующийся в ходе этого процесса атомарный водород

частично диффундирует в решетку металла, частично же рекомбинирует в молекулярную форму и растворяется в кислоте. Расчеты свидетельствуют, что, несмотря на весьма малую растворимость водорода в воде (1,82 мл/г при 20°C), образование мономолекулярных оксидных пленок дает количества водорода, в сотни раз меньшие его предельной растворимости.

Образовавшийся мономолекулярный оксидный слой может подвергаться дальнейшему окислению нитроний-анионами, но в любом случае становится «изолирующей прокладкой», препятствующей протеканию реакции между металлическим железом и кислотой.

Таким образом поверхность кристалла пассивируется и растворение практически прекращается.

В растворах азотной кислоты титан стоек к коррозии как при комнатной температуре, так и при температуре ее кипения. Титан широко используется для изготовления реакторов, теплообменников и другого оборудования, применяемого в производстве азотной кислоты (до 70%) при температурах до 315 °С. В отличие от нержавеющей сталей титан не подвергается перепассивации в растворах сильных окислителей, поэтому применение титанового оборудования для работы в азотной кислоте при температурах свыше 100 °С экономически более выгодно, чем из нержавеющей сталей.

http://chemteq.ru/lib/book/?book_idn=000208&page=167

Титант стронция SrTiO_3 применяют в технике СВЧ в качестве диэлектрических антенн, фазовращателей, параметрических усилителей, генераторов гармоник.

<http://www.cnsnb.ru/AKDiL/0048/base/RS/300009.shtm>

Манганат бария BaMnO_4 (касселева, или марганцовая, зелень) – это зеленый пигмент, обычно используемый для фресковой живописи

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2421.html>

Феррат натрия Na_2FeO_4 – сильнейший промышленный окислитель и коагулянт. Феррат натрия является одним из самых сильных промышленных окислителей и способен разлагать многие токсичные вещества до малотоксичных продуктов (окисляющее действие), вызывать гибель микроорганизмов (дезинфицирующее действие). Продуктом восстановления феррата в растворе является экологически безопасный гидроксид железа, обеспечивающий дополнительную очистку воды путем эффективной коагуляции поллютантов (коагулирующее действие). Эффективность феррата для очистки сточных вод уже доказана на примере таких промышленных загрязнителей, как сероводород, аммиак, сульфиды, цианиды и тиоцианы, тиоацетамид и тиомочевина, органические комплексы тяжелых и радиоактивных металлов, эмульсии, органические загрязнители.

http://www.ecros.ru/news/2005_prod/21_12_05/21_12_05.html

Образование оксоплатинатов разрушает миф о химической инертности платины и подтверждает общую закономерность – чем выше проявляемая платиной в оксидах степень окисления, тем сильнее выражен кислотный характер этих оксидов. Так, при электролизе щелочных растворов с использованием платиновых электродов, на аноде получается триоксид PtO_3 , который с КОН дает оксоплатинат состава $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{PtO}_3$, что доказывает способность платины(VI) проявлять кислотные свойства.

<http://referatcollection.ru/59376.html>

В 1986г. Беднорц и Мюллер обнаружили способность керамики на основе оксидов меди, лантана и бария ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$) переходить в сверхпроводящее состояние при 30К. Сложные купраты аналогичного состава были синтезированы в 1978г. Лазаревым, Кахан и Шаплыгиным. Всего к настоящему времени известно около 50

оригинальных слоистых высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП-купратов).

<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D1%8B%D1%81%D0%BE%D0%BA%D0%BE%D1%82%D0%B5%D0%BC%D0%BF%D0%B5%D1%80%D0%B0%D1%82%D1%83%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%8F%D1%81%D0%B2%D0%B5%D1%80%D1%85%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C>

Образование растворимых в воде кадмиатов является следствием чрезмерного повышения рН при водоочистке, что губительно сказывается на экологическом равновесии водоемов (гибнет планктон).

<http://ekol.oglib.ru/bgl/7581/122.html>

Эта реакция используется для получения очень чистого водорода. Гидрид титана получают из технического водорода, содержащего примеси, нагревая титан в водородной атмосфере. При этом примеси не взаимодействуют с титаном. Полученный же таким образом гидрид титана нагревают в вакууме и он разлагается с выделением очень чистого водорода. (ХЭС, стр. 581).

Существенно большей, чем гидрид титана, «водородоемкостью» обладает гидрид ванадия.

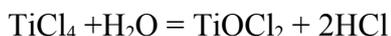
Ванадий обладает замечательной особенностью поглощать в значительных количествах водород с образованием гидрида ванадия. Этот процесс происходит при существенно более низкой температуре и в более узком интервале температур, чем образование гидрида титана. Кроме того, выделившийся из гидрида ванадия водород может создать значительное давление. Например, в замкнутом объеме при температуре 50 °С создается давление водорода 24 атм. При уменьшении температуры до 18 °С водород поглощается ванадием и давление снижается до 7 атм. Этот газодинамический процесс может повторяться на протяжении многих тысяч циклов. В частных случаях он используется для создания диафрагментных насосов. Однако из-за дефицитности и дороговизны этот материал широко не используется.

http://www.chemteq.ru/lib/book/?book_idn=000049&page=141

В распространенных сегодня никель-металлгидридных аккумуляторах в качестве катода используется интерметаллид $ZrNi_2$, который способен обратимо сорбировать атомарный водород в количествах, в тысячи раз превосходящих по объему объем самого электрода.

Тетрахлорид титана был впервые получен французским химиком Дюма еще в 1826 году. Довольно быстро он нашел неожиданное практическое применение, связанное с тем, что он способен интенсивно образовывать маскирующие дымовые завесы.

Это свойство $TiCl_4$ объясняется тем, что при попадании в атмосферу пары тетрахлорида титана гидролизуются парами воды, всегда присутствующими в воздухе:



В результате получается взвесь титанилхлорида и диоксида титана, которая и образует плотное дымообразное облако. Учитывая то, что это облако насыщено хлористым водородом, образующим капли тумана соляной кислоты, именно в качестве боевого дымообразователя и использовался $TiCl_4$ в Первую Мировую войну.

Это самое электроотрицательное из известных соединений получается при сжигании платины в атмосфере фтора. Через платиновую проволочку, находящуюся в сосуде со фтором, пропускают электрический ток, проволочка накаляется и сгорает с образованием PtF_6 .

Кроме рекордной электроотрицательности PtF_6 обладает и другими весьма необычными особенностями. Как пишет д.ф.-м.н., проф. В.П.Габуда (обладатель Государственной Премии РФ 1995 г. в области науки и техники за работу "Квантовохимические и радиоспектроскопические методы исследования в химии твердого тела"), «по данным экспериментальных исследований PtF_6 является орбитальным парамагнетиком, а его молекула представляет собой строго правильный октаэдр. Расчеты упорно предсказывают диамагнитные свойства и искаженную структуру молекул».

<http://www.che.nsk.su/education/invitation/Gabuda/>

■ Вот свойства и области применения некоторых боридов d-металлов. Диборид циркония ZrB_2 – серые кристаллы с гексагональной решеткой. Устойчив в расплавах цветных и черных металлов, металлургических шлаков. Используют для изготовления защитных чехлов и элементов термодар, как нейтронопоглощающий материал для ядерных реакторов и компонент жаропрочных сплавов.

Диборид хрома CrB_2 - серые кристаллы с гексагональной решеткой. Обладает высокой износостойкостью; компонент износостойких наплавочных покрытий.

Гексаборид лантана LaB_6 - фиолетово-пурпурные кристаллы с кубической решеткой. Обладает хорошими термоэмиссионными свойствами. Устойчив к ионной бомбардировке и в агрессивных газовых средах. Применяют в качестве эмиттеров в электроннолучевых устройствах средней и высокой мощности.

<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/607.html>

■ Нитриды титана нашли широкое применение в двух сферах – как абразивные материалы в металлообработке и как стойкое (гарантийный срок до 100 лет) покрытия кровельных материалов с имитацией золотого блеска.

Как абразив нитрид титана используется как самостоятельно для полирования различных материалов, так и в виде покрытия. Покрытие сверла нитридом титана увеличивает твердость его рабочей части на 50%.

Широкое применение нитрида титана как защитно-декоративного покрытия началось с Храма Христа Спасителя. Его купола золотили под Челябинском, в городе Трехгорном, там же, где собирались первые советские атомные бомбы. Купола храма Христа Спасителя покрывали нитридом титана, а затем тонким-претонким слоем золота. Все-таки главный храм России! (<http://www.chelpress.ru/newspapers/ucourier/archive/30-01-2001/2/a70434.html>)

Кровельные материалы под золото (материал представляет собой лист нержавеющей стали толщиной 0,5мм покрытый нитридом титана) использовались при строительстве и реставрации более ста храмов и монастырей Нижегородской, Владимирской, Московской, Тюменской, Калужской, Самарской, Ставропольской, Ульяновской, Екатеринбургской, Казанской, Уфимской и других Епархий РПЦ. (<http://www.krotnn.r52.ru/products/>)..



■ Карбиды d-металлов, в отличие от карбидов s-металлов, не являются солеобразными ацетилендами. Это, как правило, прочные ковалентные соединения с некоторой долей металлической связи, механически прочные и термостойкие. Типичными и широко используемыми представителями таких карбидов являются карбиды вольфрама. Используемый в промышленности карбид вольфрама (α -модификация WC) –

порошок, очень твердый и стойкий к нагреванию (до 2525 °С). Его проводимость аналогична проводимости металлов. В настоящее время 55 % вольфрама (т.е. больше чем чистого металлического вольфрама!) в виде карбида идет на изготовление твердых сплавов, используемых для буровых коронок фильер для волочения проволоки, штампов, пружин, деталей пневматических инструментов, клапанов двигателей.

http://www.webknow.ru/geologija_00187.html

■ Богатство и парадоксальность химии d-металлов можно иллюстрировать следующими примерами.

Золото является одним из наиболее электроотрицательных металлов. Оно имеет такую же электроотрицательность, как селен, и лишь ненамного меньше, чем сера и йод (2,5). Значение сродства к электрону для золота также близко к соответствующему значению для йода (195,2 кДж/моль). Поэтому неудивительно, что соединение состава CsAu имеет много свойств, более характерных для солей, чем для сплавов, и может быть названо ауридом цезия. В нем золото формально имеет степень окисления –1 и является анионом!

<http://him.1september.ru/2004/42/1.htm>

Осмий, металл платиновой группы, легко образует оксид, который нашел свое применение в экспериментальной биологии и медицине. Удивительность этого факта связана с тем, что осмий не входит в состав живых тканей. Но областью применения тетраоксида OsO₄ стала именно гистология - наука о тканях многоклеточных животных и человека! Оказалось, что это соединение способно восстанавливаться на различных функциональных узлах клеток при контактах с биологической тканью и окрашивать ее в специфические цвета.

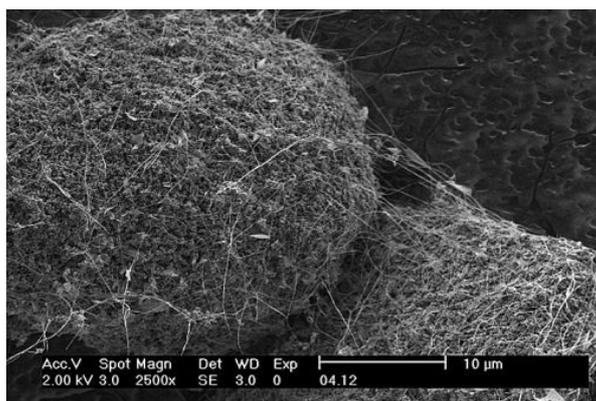
<http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/882.html>

Хром и скандий могут проявлять одну и ту же степень окисления +3, образуя оксиды Cr₂O₃ и Sc₂O₃ соответственно. Однако первый является кислотным оксидом, а второй – основным. И они взаимодействуют при сплавлении, давая смешанный оксид Cr₂O₃• Sc₂O₃, который можно рассматривать и как соль – хромит оксоскандия(III) (ScO)⁺(CrO₂)⁻, называемый в технических приложениях просто хромитом скандия. Хромит скандия используется как один из лучших и наиболее долговечных материалов для изготовления электродов МГД-генераторов, поскольку он обладает высокой стойкостью к эрозии соединениями цезия, используемого в качестве плазмообразующей добавки.

<http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D0%BA%D0%B0%D0%BD%D0%B4%D0%B8%D0%B9>

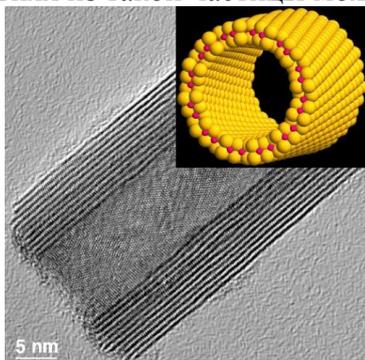
И, разумеется, развивающееся сегодня сосредоточение внимания на особенностях свойств наноструктур, открыло новые грани химии d-металлов.

И нанотрубки и фуллереноподобные частицы, изображенные на фотографии, получить довольно просто. Для этого достаточно при определенных условиях (запатентованных международной фирмой, производящей дисульфиды в форме наночастиц в количестве многих килограммов в год!) ввести в реакцию обычный сероводород, а также весьма обычный оксид вольфрама (VI) WO₃. При этом с течением времени частицы трехоксида вольфрама сначала покрываются слоем дисульфида, затем вещество диффундирует внутрь и постепенно с сохранением формы получается слоистое фуллереноподобное или нанотубулярное образование.

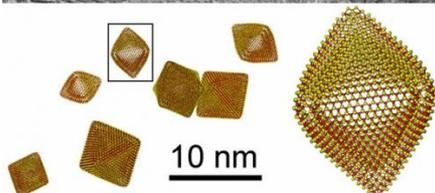
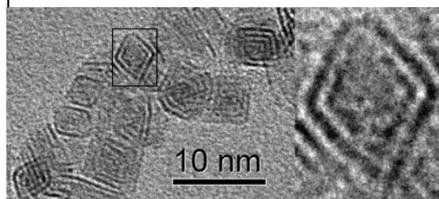


Это так называемый топотактический процесс (от греческого «топо» — место), происходящий в ограниченной зоне пространства, совпадающей с границами исходной частицы. Формирование замкнутых слоев WS₂ внутри частицы происходит самопроизвольно, поскольку любой незамкнутый слой WS₂ стремится сомкнуть свои края, так как на них

сосредоточены оборванные химические связи, которые стараются «срастись» друг с другом. В результате исходная частица оксида WO_3 превращается в «матрешку», то есть представляет собой несколько вложенных друг в друга слоистых оболочек. При других условиях из такой частицы может вытягиваться длинная нанотрубка.



Насколько интересны такие материалы? Оказывается, у них 1000 и 1 применение. Как известно, графит используется в виде твердой смазки. Нанотубулярные дисульфиды молибдена и вольфрама в этом отношении обладают еще более перспективными характеристиками. Их можно использовать не только в подшипниках или как присадку к смазочным маслам: еще одна возможность – использование в качестве смазки при хирургических операциях с участием пунктирующих наконечников или катетеров. В этом случае хирургический инструмент проникает в человеческий организм «как по маслу», без боли, по крайней мере, с использованием меньшей дозы анестетика.



Нанооктаэдры дисульфида молибдена и модель их строения (M. Bar-Sadan, R. Popovitz-Biro, A.N. Enyashin, G. Seifert and R. Tenne)

Вторая важная область практического применения – устройства наноионики и создание новых поколений литий-ионных аккумуляторов. Этому благоприятствует слоистая структура и большая площадь поверхности нанотубуленов дисульфидов

молибдена и вольфрама. В такую структуру между слоями могут обратимо, без разрушения, входить маленькие ионы лития, при этом по слоям нанотрубки за счет изменения степени окисления вольфрама или молибдена могут «путешествовать» и электроны. В результате получается отличный электродный материал. Доказана также эффективность применения сульфидных нанотубуленов в качестве катализаторов – специфических веществ, в тысячи раз ускоряющих химические превращения — такие материалы незаменимы в тонком органическом синтезе.

<http://www.nanonewsnet.ru/articles/2007/soyuz-volchei-peny-otssa-metallov-v-epokhu-nanotekhnologii>