

Елементи 10-ої групи (Ni, Pd, Pt)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Електронна будова атомів

- Елементи 10 групи (Ni, Pd, Pt)
- По мірі заповнення третьої $(n - 1)d$ – орбіталі другим електроном посилюється схожість сусідніх d – елементів по періоду. Так Ni проявляє більшу схожість як з Co і Fe , так і з Cu.

Внаслідок лантаноїдного стиснення спостерігається особлива близькість властивостей у діад Ru — Os, Rh — Ir, Pd — Pt. Тому часто елементи 5 та 6 періодів об'єднують у родину платинових металів.

- У зв'язку з явищем провалу одного (у Pt) та двох (у Pd) електронів з зовнішнього шару на d – підрівень найближчого до зовнішнього рівня, у атомів цих елементів різний розподіл електронів: Ni ($3d^84s^2$), Pd ($4d^{10}5s^0$), Pt ($5d^96s^1$).

Електронна будова атомів

- Основні відмінності між Pd, Pt та Ni:
 - 1 Відсутність бінарних карбонілів у Pd та Pt.
 - 2 Квадратні К.С. Pd^{2+} мають середню реакційну здатність, тоді як К.С. Pt^{2+} — дуже інертні, а квадратні К.С. Ni^{2+} — є кінетично лабільними.
 - 3 Типовою координацією для Pd^{2+} і Pt^{2+} є квадрат, КЧ = 5 і 6 для них зустрічаються рідко, а для Ni^{2+} як правило КЧ = 6.
- Із збільшенням заряду ядра зростають радіуси атомів (у Pd та Pt вони майже однакові), I_1 , $T_{\text{пл.}}$ та $T_{\text{кип.}}$, d різко підвищується при переході від Ni до Pt.

Електронна будова атомів

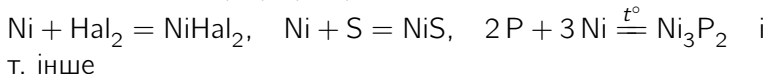
	Ni	Pd	Pt
$r_{\text{ат}}, \text{Å}$	1.24	1.37	1.38
$I_1, \text{ев}$	7.64	8.33	9.00
$d, \text{г/см}^3$	8.9	12.0	21.5
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1455	1552	1773
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2140	2900	3800
$E^0, \text{вольт}$	-0.25	+0.83	+1.2
в земній корі % мол.	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
ізотопи	5	6	6

Розповсюдженість у природі

- Розповсюдженість у природі: Найбільш розповсюдженим у природі є Ni; Pd і Pt, як і інші платинові метали, відносяться до числа рідкісних елементів.
- Нікель існує у вигляді 5, а у Pd і Pt по 6 стабільних ізотопів.
- Ni зустрічається, головним чином, у виді сполук з S, As, Sb, у мідно–нікельових сульфідних рудах, NiS — нікельовий колчедан. В поліметалічних рудах (Ag, Cu, Au, платинові метали, рідкісні метали).
- Pd та Pt зустрічаються в самородному стані сумісно з Au, Ag, Te, Pb, Cu, а також в поліметалічних сульфідних рудах. Крім того, вони містяться в магневіо–нікельових силікатах $(\text{Ni, Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

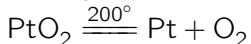
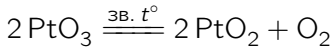
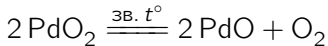
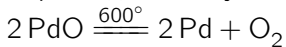
Властивості простих речовин

- Властивості простих речовин: Елементи 10-ої групи — блискучі білі метали. Ni існує в 2-х модифікаціях: α – Ni (гексагональна структура), існує нижче 250°C і β – Ni (Г.Ц.К.Г.).
- Pd та Pt кристалізуються в ГЦКГ. Pd та Pt легко піддаються механічній обробці і в цьому відношенні нагадують Au, відрізняючись від інших платинових металів.
- В ряду напруг Ni розміщується праворуч Fe та Co перед H і за хімічною активністю трохи їм поступається. Так, з киснем він взаємодіє лише при 500°C .
- При нагріванні (особливо в мілкоподрібненому стані) легко окиснюється Hal, S, P, As, Sb:



Властивості простих речовин

- З більшістю неметалів, як і інші d - елементи Ni утворює нестехіометричні сполуки змінного складу.
- Ni та Pd здатні поглинати велику кількість H_2 , утворюючи тверді розчини.
- Pd та Pt у порівнянні з другими платиновими металами трохи більш реакційноздатні. Однак і вони вступають в реакції взаємодії лише при високих температурах (червоного розжарювання) та в мілкоподрібненому стані.
- Сполуки, що при цьому утворюються зазвичай малостійкі і при подальшому нагріванні розкладаються:



Властивості простих речовин

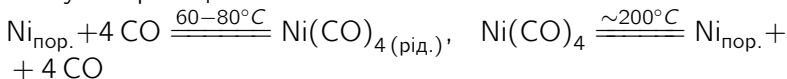
- Pt подібно до Au розчиняється у царській горілці
$$3 \text{Pt} + 4 \text{HNO}_3 + 18 \text{HCl} = 3 \text{H}_2[\text{PtCl}_6] + 4 \text{NO} + 8 \text{H}_2\text{O}$$
- При сплавленні з лугами, ціанідами та сульфідами лужних металів у присутності окисників (навіть O_2) Pd та Pt переходять у відповідні похідні аніонних комплексів:
$$2 \text{Pd} + 8 \text{CN}^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{OH}^-$$

Одержання простих речовин

- Одержання Ni, Pd, Pt: Ni одержують, головним чином, із Cu — Ni сульфідних руд.

Виділення Ni із руд — складний багатостадійний процес, при якому спочатку виділяють NiO, який відновлюють частіш за все C.

Очищують Ni електролітичним рафінуванням у сульфатному розчині. Іноді для одержання та очищення Ni використовують реакцію:



- Pd та Pt зустрічаються у природі у самородному стані. Їх вилучають поряд з іншими платиновими металами із анодного шламу, який утворюється при електролітичній очистці деяких металів (Ni, Cu і т. інше).

Застосування простих речовин

Застосування Ni, Pd, Pt:

- Нікель дуже широко застосовують в техніці, переважно біля 80% для одержання сплавів та легованих сталей (нержавіючих, броньових, жаростійких і т. інше).

Із нікелю виготовляють спеціальну апаратуру хімічних виробництв. Він використовується для нанесення декоративно-захисних покриттів на інші метали.

- Pd та Pt використовують для виготовлення корозійностійких: посуду, апаратів та приладів хімічних виробництв, для термометрів опору та термопар, а також електричних контактів. Із платини виготовляють нерозчинні аноди.
- Pd і Pt використовують у ювелірній справі.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (0)

- Сполуки елементів Ni, Pd, Pt (0). Цей ступінь окиснення проявляється у Ni як і у інших d -елементів з лігандами π -акцепторного типу: CO, PF_3 , CN^- .

- $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — sp^3 -гібридизація (тетраедрична будова), безбарвна рідина ($T_{\text{пл.}} = -19.3^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$).

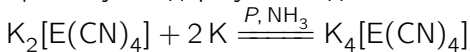
Легкість утворення тетракарбонілу нікеля використовують іноді для розділення Ni та Co, так як для утворення карбонілу Co необхідно більш сильне нагрівання (леткість $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ менша, ніж $\text{Ni}(\text{CO})_4$), їх суміші удається розділити дистиляцією.

- Карбоніли Pd та Pt не виділені. Відомі рідкі сполуки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ і $\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$.

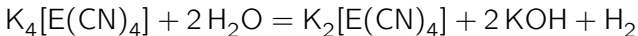
Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (0)

- Для Ni(0) і Pd(0) одержані КС: $K_4[Ni(CN)_4]$, $K_4[Pd(CN)_4]$.

Ці сполуки одержують відновленням:



- Вони є сильними відновниками:



Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

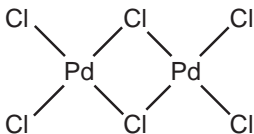
Бінарні сполуки

- Сполуки Ni, Pd, Pt (+2). Не дивлячись на однакову будову іонів Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} (d^8) більшість КС Ni^{2+} мають октаедричну будову, а сполуки Pd^{2+} і Pt^{2+} — типову квадратно–площинну структуру (dsp^2).
- У Ni^{2+} квадратну будову має діамагнітний іон $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Октаедричні комплекси Ni(II) — парамагнітні. Тетраедричні комплекси Ni^{2+} зустрічаються рідко: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$.
- В бінарних сполуках Ni(II) частіше за все проявляється КЧ = 6: NiO, NiF_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, тобто за будовою однотипні сполуки Ni(II) подібні до більшості сполук d - елементів 4 періоду (+2).

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Бінарні сполуки

- Структурною одиницею сполук Pd(II) і Pt(II) є квадрат, PdO, PtO, PdS, PtS утворюють ланцюги із квадратів. Наприклад, PdCl₂ має ланцюгову будову з квадратною структурною одиницею PdCl₄



- Однак, PtCl₂ має зовсім іншу будову. Кристали PtCl₂ складаються із октаедричних кластерних групіровок Pt₆Cl₁₂. На відміну від PdCl₂ PtCl₂ у воді не розчиняється, однак розчиняється в HCl.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Бінарні сполуки

- Оксиди, гідроксиди. NiO одержують термічним розкладанням Ni(OH)_2 , NiCO_3 , $\text{Ni(NO}_3)_2$
- Ni(OH)_2 : $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni(OH)}_2 \downarrow$
- NiO і Ni(OH)_2 не розчиняються у воді, але розчиняються в кислотах.
- PdO і PtO у воді не розчиняються. PdO розчиняється у кислотах.
- ES: $\text{E}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ES} \downarrow$ чорн. колір
- NiS розчиняється в кислотах, PdS і PtS в кислотах не розчиняються. Стабільність бінарних сполук в ряду Ni — Pd — Pt знижується.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Катіонні комплекси

- Катіонні комплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — утворюються при розчиненні у воді солей Ni^{2+} , NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в кислотах, забарвлює розчини в яскраво зелений колір.
- Безводні солі Ni^{2+} (NiF_2 , NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і інші) за звичай мають жовте забарвлення, NiI_2 — чорне, шестиводні кристалогідрати — зелені, а $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — зелені з різними відтінками.
- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ — яскраво синє забарвлення $K_{\text{стійк.}} = 5 \cdot 10^{10}$.
- $\text{NiCl}_2 + 6\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Катіонні комплекси

- Одержані змішані акваамінокомплекси $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$
- $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 6 \text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$
- На утворенні стійких аміакатів засновані гідрометалургійні методи вилучення Ni із руд.
- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{PdSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Для Pt(II) аквакомплекси і солі оксокислот не стійкі. Серед катіонних комплексів Pd(II) та Pt(II) стійкими є $[\text{E}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 $K_{\text{ст.}}(\text{Pd}) = 2.5 \cdot 10^{31}$, $K_{\text{ст.}}(\text{Pt}) = 2 \cdot 10^{37}$.
- $\text{PdCl}_2 + 4 \text{NH}_3 = [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Аніонні комплекси

- Аніонні комплекси: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $K_{\text{ст.}} = 3.4 \cdot 10^{32}$
 $\text{NiSO}_4 + 2 \text{KCN} = \text{Ni}(\text{CN})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$
 $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 2 \text{KCN} = \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ жовтий розчин
- Ще більш стабільні комплекси $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ та $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$
 $K_{\text{ст.}} = 10^{41}$
- $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ у водних розчинах це сильна кислота, двохосновна, платиносинеродиста.
- Дуже легко утворюються нікелати (II) типу $\text{M}_4[\text{NiHal}_6]$, $\text{M}_4[\text{Ni}(\text{CNS})_6]$. У водних розчинах розпадаються.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Аніонні комплекси

- На відміну від нікелатів (II) паладати (II) і платинати (II) більш числені (різноманітні) і стабільніші

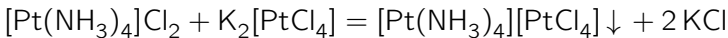
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$[\text{PdBr}_4]^{2-}$	$[\text{PdI}_4]^{2-}$	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$[\text{PtI}_4]^{2-}$
$1.6 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	10^{25}	$3.3 \cdot 10^{18}$	$2.5 \cdot 10^{22}$	$3.3 \cdot 10^{31}$

- Збільшення стабільності в ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ пояснюється посиленням ролі π - дативної взаємодії $\text{E} - \text{Hal}$ по мірі збільшення розмірів вільних d - орбіталей іонів Hal^- . Аналогічно пояснюється посиленням π - дативної взаємодії $\text{E} - \text{X}$ (по мірі збільшення рухомості d - електронних пар центрального атома). В ряді $[\text{PdX}_4]^{2-} - [\text{PtX}_4]^{2-}$ збільшується стійкість.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Аніонні комплекси

- Солі $M_2[ECl_4]$ утворюються при взаємодії сполук Pd(II) і Pt(II) в соляній кислоті з відповідними солями лужних металів; $K_2[PtCl_4]$, $Na_2[PtCl_4]$ — розчинні у H_2O , часто використовуються для синтезу різних сполук.
- Відомі сполуки Pd(II) і Pt(II) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4] \downarrow$ зелений колір

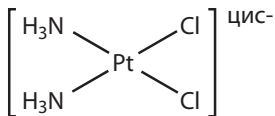


- Одержано $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ червоного кольору

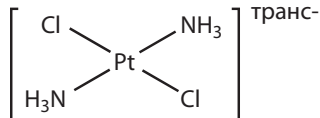
Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Ізомерія комплексних сполук

- Поряд з катіонними і аніонними комплексами дуже різноманітні нейтральні комплекси: $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$, $\text{X} - \text{Cl}^-$, Br^- , NO_2^-
- Для сполук цього типу характерні геометричні ізомери:

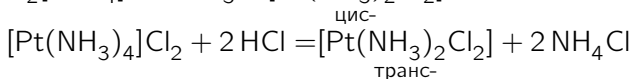
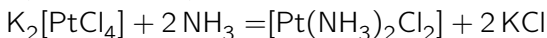


оранжеве забарвлення



світло - жовте забарвлення

- Суттєво різні у них властивості та способи одержання:



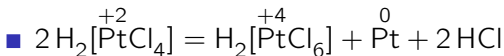
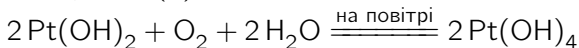
Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

Ізомерія комплексних сполук

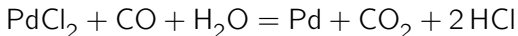
- Для розуміння процесів заміщення І.І. Черняєвим в 1926 році сформульований принцип транс-впливу.
Згідно з цим принципом деякі ліганди полегшують заміщення лігандів, які знаходяться в транс-положенні до них.
- Активність транс-впливу лігандів збільшується в ряду $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CNS}^- < \text{I}^- < \text{NO}_2^- < \text{CO} < \text{CN}^-$

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+2)

- Сполуки Pt(II) легко окиснюються



- Для окиснення Pd(II) необхідні сильні окисники. Навпаки сполуки Pd(II) легко відновлюються:

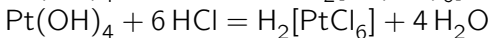
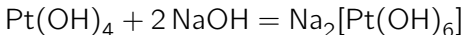


Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+4)

- Сполуки елементів групи Ni (+4). Стійкий стан окиснення (+4) характерний для сполук Pt, сполуки Pd (IV) малочислені і є сильними окисниками, ще менш стійкі і дуже рідкі сполуки Ni(IV).
- Серед сполук платини (IV): PtO_2 , $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ($\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) — коричневий колір, PtHal_4 , PtS_2 , катіонні, аніонні та нейтральні комплекси. КЧ = 6 (Pd, Pt), октаедрична будова, діамагнітні.
- Бінарні сполуки одержують шляхом прямої взаємодії при температурі червоного розжарювання або розкладанням відповідних комплексних сполук. У бінарних сполук кислотні властивості переважають над основними.

Сполуки Ni, Pd, Pt у ступені окиснення (+4)

- Подібно до $\text{Au}(\text{OH})_3$ при розчиненні $\text{PtO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в кислотах і лугах утворюються аніонні комплекси:



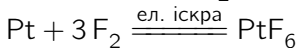
- Про різноманітність комплексних сполук Pt(IV) можна судити, наприклад, відповідно до слідуючого ряду похідних платини (IV): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ —
— $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ —
ізомерія ізомерія
— $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ — $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

- Характер координації Cl^- — іона в цих сполуках можна легко установити хімічним шляхом (+ AgNO_3), або на підставі даних про електричну провідність приведенного ряду комплексних сполук для розчинів з однією і тією ж концентрацією.

Сполуки Pt у ступені окиснення (+6)

- Сполуки Pt (+6). Подібно до других d - елементів платина утворює PtF_6 .

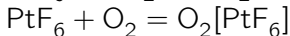
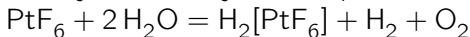
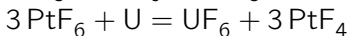
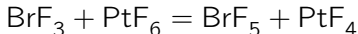
Це летка сполука, темно-червоного кольору кристали ($T_{\text{пл.}} = 61^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 69^\circ\text{C}$). Можна одержати спалюванням Pt у газоподібному F_2 :



- В ряду $\text{WF}_6 > \text{ReF}_6 > \text{OsF}_6 > \text{IrF}_6 > \text{PtF}_6$ зменшується стабільність.

Сполуки Pt у ступені окиснення (+6)

- Особливо нестійкий PtF_6 , сильний окисник, має найбільшу спорідненість до \bar{e} серед усіх фторуючих агентів.



- $\text{PtF}_6 + \text{Xe} = \text{Xe}[\text{PtF}_6]$ кристали оранжевого кольору, стійкі при 20°C

- $\overset{+5}{\text{E}}\text{F}_6^-$ PtF_6 — суперокисник.

Будова
oooo

Прості речовини
ooooo

Сполуки
oooooooooooooooooooooooooooo