



# Общая характеристика элементов VIII-группы. Семейство железа

Общая электронная формула:



VIII Б 0	VIII Б 1	VIII Б 2
Fe [Ar] $3d^6 4s^2$	Co [Ar] $3d^7 4s^2$	Ni [Ar] $3d^8 4s^2$
Ru [Kr] $4d^7 5s^1$	Rh [Kr] $4d^8 5s^1$	Pd [Kr] $4d^{10} 5s^0$
Os [Xe, $4f^{14}$ ] $5d^6 6s^2$	Ir [Xe, $4f^{14}$ ] $5d^7 6s^2$	Pt [Xe, $4f^{14}$ ] $5d^9 6s^1$

# Степени окисления

Рост уст. высш. ст.ок.




VIII Б 0	VIII Б 1	VIII Б 2
Fe II, III (I-IV,VI,VIII)	Co II, III (I-IV)	Ni II (I-IV)
Ru II, IV (I-VIII)	Rh III (I-IV,VI)	Pd II (I-IV)
Os VIII (II-VIII)	Ir III, IV (I-VI)	Pt II, IV (I-IV)

Рост устойчивости низших ст.ок.




# Электроотрицательность

Zn  
1,66



Cd  
1,46



VIII Б 0	VIII Б 1	VIII Б 2
Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75
Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35
Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44

# Простые вещества

Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Семейство железа			Семейство платины					
Температуры плавления, °С								
1539	1495	1455	2607	1963	1554	3027	2443	1772



Железо



Кобальт



Никель

Платина



Рутений



# АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
В ЭХРН:								
$\phi^\circ, \text{В}$ $\text{M}^{2+}/\text{M}$			$\phi^\circ, \text{В}$ $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}$	$\phi^\circ, \text{В}$ $\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}$	$\phi^\circ, \text{В}$ $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$			
-0,41	-0,28	-0,23	+0,45	+0,86	+0,99	-	-	-
$\text{M} + 2\text{H}_3\text{O}^+ =$ $= \text{M}^{2+} + \text{H}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{M} + \text{H}_3\text{O}^+ \neq$					



Осмий



Родий

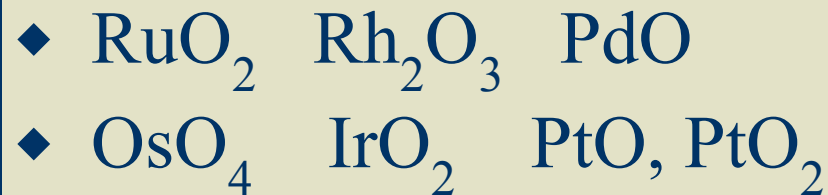


Палладий

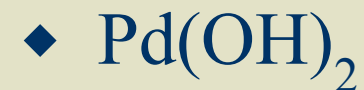
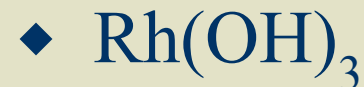
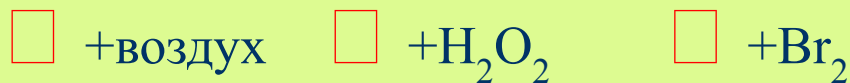
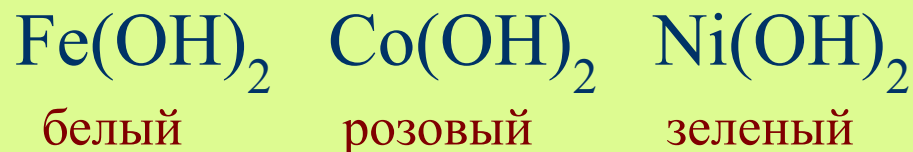


Иридий

# Оксиды



# Гидроксиды



# Комплексные соединения

	КЧ	Примеры		КЧ	Примеры
Fe <sup>II</sup>	6	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Ru <sup>IV</sup>	6	[RuCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
Fe <sup>III</sup>	6	[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Rh <sup>III</sup>	6	[RhCl <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
Co <sup>II</sup>	4	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Pd <sup>II</sup>	4	[Pd(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
Co <sup>II</sup>	6	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Os <sup>VIII</sup>	6	[OsO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>
Co <sup>III</sup>	6	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Ir <sup>IV</sup>	6	[IrCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
Ni <sup>II</sup>	4	[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	Pt <sup>II</sup>	4	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>
Ni <sup>II</sup>	6	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	Pt <sup>IV</sup>	6	[PtCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>



# Особые свойства

- ◆  $3 \text{Pt} + 4\text{HNO}_3 + 18\text{HCl} =$   
 $= 3 \text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$
- ◆ Металлы VIIIБ-группы активно поглощают водород.
- ◆ 1 объем Pd поглощает ок. 900 объемов  $\text{H}_2$ .
- ◆ Pd и Pt – катализаторы гидрирования в орг. синтезе.

# Распространение в природе и важнейшие минералы



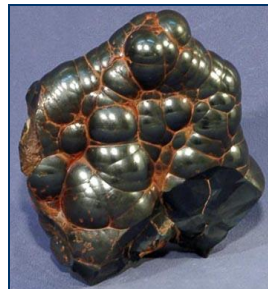
Железо  
самородное

- ◆ 4. Fe – 4,70%
- ◆ 22. Ni – 0,015%
- ◆ 30. Co – 0,0037%
- ◆ 71. Ru
- ◆ 72. Os
- ◆ 73. Pd
- ◆ 76. Pt
- ◆ 79. Ir
- ◆ 80. Rh

Редкие рассеянные  
элементы

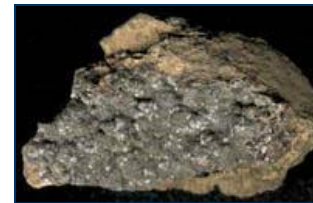


ЛИМОНИТ



Гематит

- ◆ Гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- ◆ Магнетит  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$
- ◆ Гётит  $\text{FeO}(\text{OH})$
- ◆ Сидерит  $\text{FeCO}_3$
- ◆ Лимонит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Сидерит



Гётит



Пирит



Пирротин



Пентландит



Эритрин

- ◆ *Пирротин*  $Fe_{0,877}S$
- ◆ *Пирит*  $Fe(S_2)$
- ◆ *Смальтин*  $(Ni,Co,Fe)As_2$
- ◆ *Кобальтин*  $CoAsS$
- ◆ *Арсенопирит*  $NiAsS$
- ◆ *Никелин*  $NiAs$
- ◆ *Хлоантит*  $(Co,Ni)As_2$
- ◆ *Пентландит*  $(Fe,Ni)_9S_8$



Хлоантит



Гарниерит

- ◆ *Эритрин*  
 $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$
- ◆ *Гарниерит*  
 $(Mg,Ni)_6(Si_4O_{10})(OH)_8$
- ◆ Платиновые металлы: самородные сплавы.



Арсенопирит



Никелин

# Семейство железа: Fe, Co и Ni

## Простые в-ва:

- ◆ пиррофорность высокодисперсн. порошков, получаемых по р-ции:
- ◆  $\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{Fe} + 2\text{CO}_2$
- ◆ В кислотах-окисл. на холоду Fe, Co и Ni пассивируются.
- ◆ Склонность к коррозии (только железо):
- ◆  $4\text{Fe} + 2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeO}(\text{OH})$



# Химические свойства Fe, Co и Ni

восст. св-ва падают

Взаимодействие с O<sub>2</sub>:

- ◆  $\text{Fe} + \text{O}_2 (150\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \ll \text{Fe}_3\text{O}_4 \gg \equiv (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$
- ◆  $\text{Co} + \text{O}_2 (900\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \ll \text{Co}_3\text{O}_4 \gg \equiv (\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4$
- ◆  $\text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$

В ЭХРН: Ga, Fe, Cd ... Co, Ni ... Sn... H

Взаимодействие с кислотами-неокислителями:

- ◆  $\text{M} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\uparrow$

С конц. р-рами щелочей (Fe, Co):

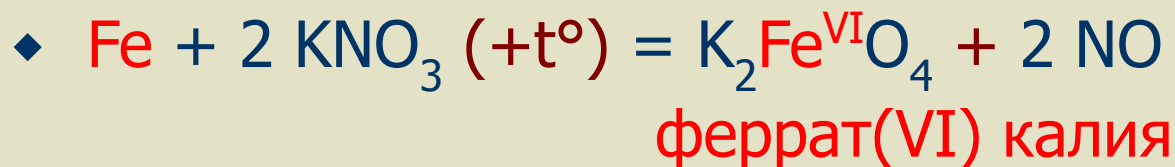
- ◆  $\text{M} + 2 \text{OH}^- + 4 \text{H}_2\text{O} = [\text{M}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\uparrow$

□

$[\text{M}(\text{OH})_6]^{4-}$

# Химические свойства железа. Феррат(VI)

С сильными окислителями:



- $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{KNO}_3 + 4\text{KOH} (+t^\circ) =$   
 $= \text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4 + 3 \text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{Br}_2 + 10\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 6 \text{KBr} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{FeO}(\text{OH}) + 5 \text{OH}^- - 3e^- = \text{FeO}_4^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Br}_2 + 2e^- = 2 \text{Br}^-$
- $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{FeO}_4 = \text{BaFeO}_4\downarrow + 2 \text{KCl}$   
красный

# Соединения Fe, Co и Ni

FeO

CoO

NiO

нестехиометрические оксиды

(M<sup>VIIIБ</sup> в недостатке, напр. FeO<sub>1+x</sub>; x ≈ 0,1)

t°, O<sub>2</sub>(возд.)  
кат.)

t°, O<sub>2</sub>(возд.)

t°, O<sub>2</sub>(возд., H<sub>2</sub>O,

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

NiO(OH)

t°

NiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

обращенные шпинели

(M<sup>II</sup>M<sub>2</sub><sup>III</sup>)O<sub>4</sub>

(M<sup>II</sup>Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>)O<sub>4</sub>; M – Mg, Zn, Mn, Ni...

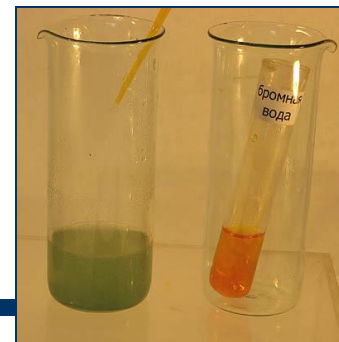
# Гидроксиды

- ◆  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{т})$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - 1e^- = \text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$
- ◆  $\text{CoCl}_2 + \text{NaOH} = \text{CoOHCl}(\text{т}) + \text{NaCl}$   
синий
- ◆  $\text{CoOHCl}(\text{т}) + \text{NaOH} =$   
 $= \text{Co}(\text{OH})_2(\text{т}) + \text{NaCl}$   
розовый
- ◆  $2\text{Co}(\text{OH})_2(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}_2 =$   
 $= 2\text{CoO}(\text{OH})(\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O}$   
коричневый

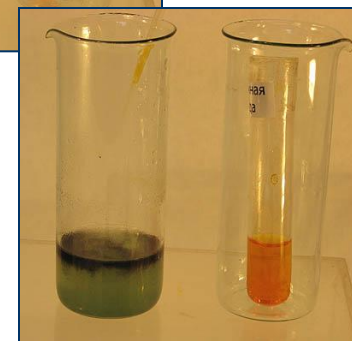
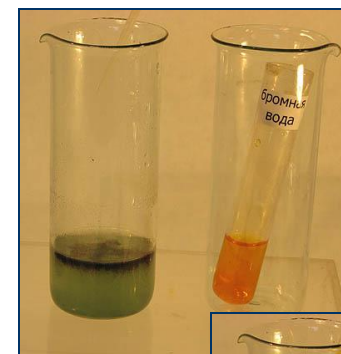




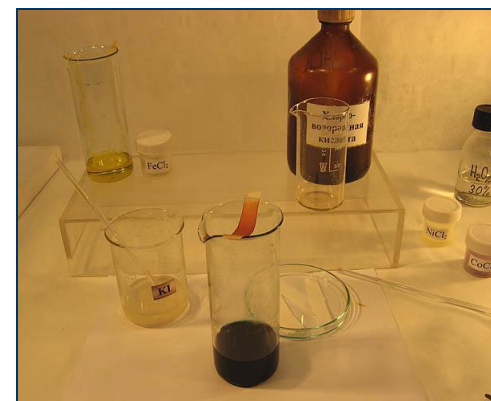
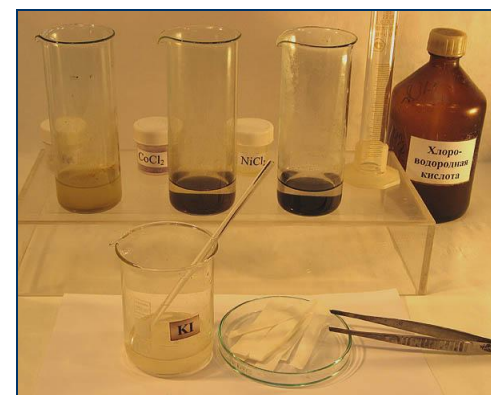
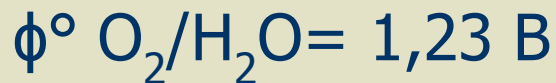
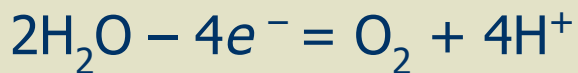
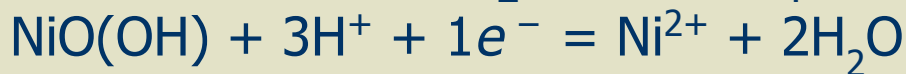
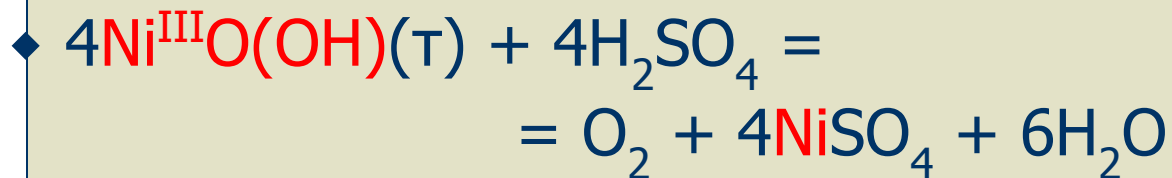
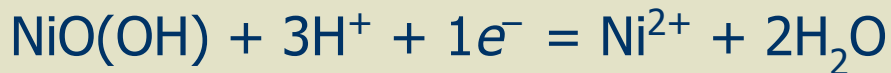
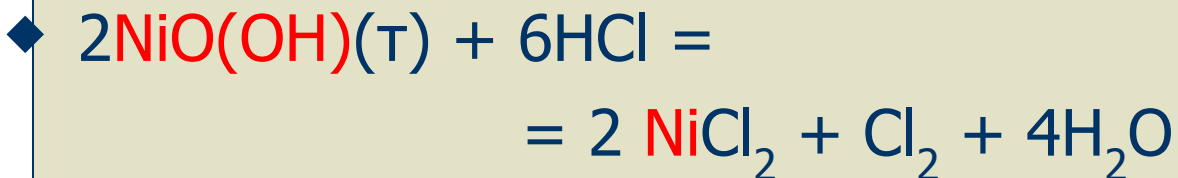
# Гидроксиды никеля



- ◆  $\text{Ni(OH)}_2$  уст. на воздухе
- ◆  $4 \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} =$   
 $= 4\text{NiO(OH)} + 8\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$
- ◆  $4 \text{NiO(OH)} = 4\text{NiO} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- ◆  $2 \text{Ni(OH)}_2(\tau) + \text{Br}_2 + 2\text{NaOH} =$   
зеленый  
 $= 2 \text{NiO(OH)}(\tau) + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$   
черный
- ◆  $\phi^\circ \text{NiO(OH)/Ni(OH)}_2 = 0,78 \text{ В}$
- ◆  $\phi^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,09 \text{ В}$



# Окислительные свойства



## Состояние ионов в растворе

- ◆  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $K_{\text{к}} \approx 10^{-7}$
- ◆  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $K_{\text{к}} \approx 10^{-9}$
- ◆  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $K_{\text{к}} \approx 10^{-11}$

Fe<sup>II</sup>

Co<sup>II</sup>

Ni<sup>II</sup>

→  
рост основных свойств

- ◆  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $K_{\text{к}} \approx 10^{-3}$



Влияние ст. окисл.: рост кислотных св-в с ростом ст.ок.

## Катионы железа(III) в растворе

pH 0  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  св.-фиол.



pH 2÷3  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$

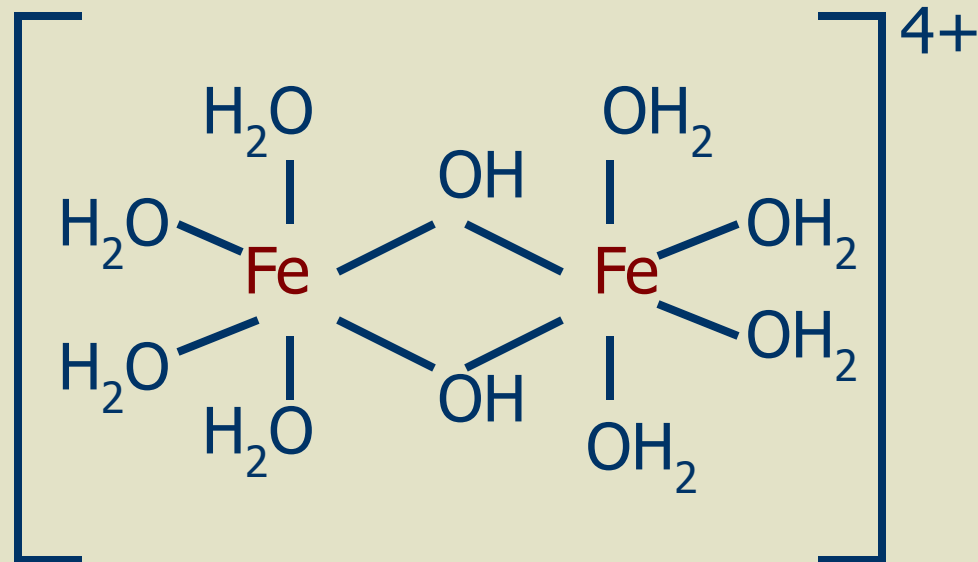


$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$  (многоядерный компл.; желт.)



$\text{FeO}(\text{OH})(\tau)$

pH > 3



# Комплексные соединения железа



смесь комплексов 4-х видов

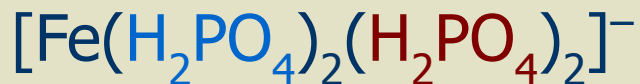
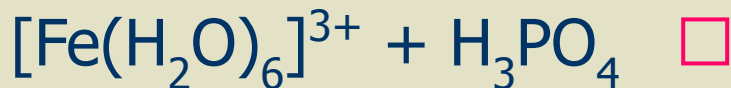
$$\beta_3 \approx 10^5$$



$$\beta_4 \approx 10^{15}$$

Получение и разрушение тиоцианатного к-са Fe(III)





бидент. и монодент.



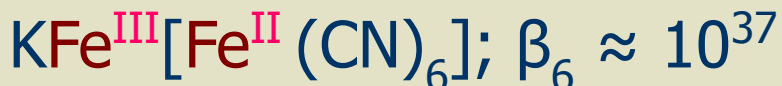
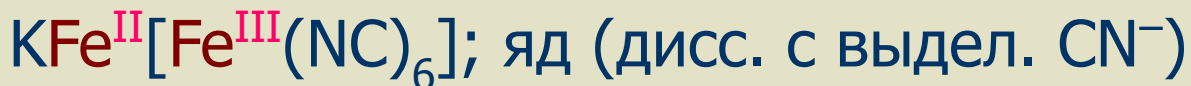
бидент.



бидент.



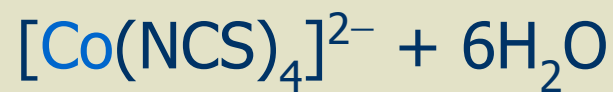
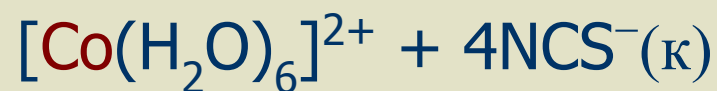
синий осадок (берлинская лазурь, турнбуллева синь)





## Комплексные соединения кобальта

- ◆  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $d^2sp^3$  розовый  
□ +  $\text{CaCl}_2$
- ◆  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$   $sp^3$  фиолет.  
□ +  $\text{CaCl}_2$
- ◆  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$   $sp^3$  синий  
□ +  $\text{CaCl}_2$
- ◆  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$   $sp^3$  темно-синий
- ◆ При нагревании  $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$



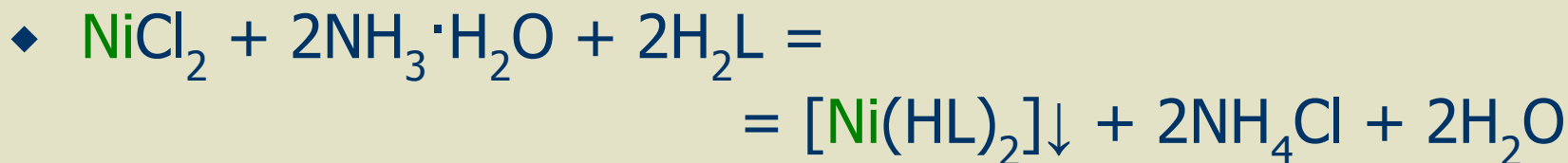
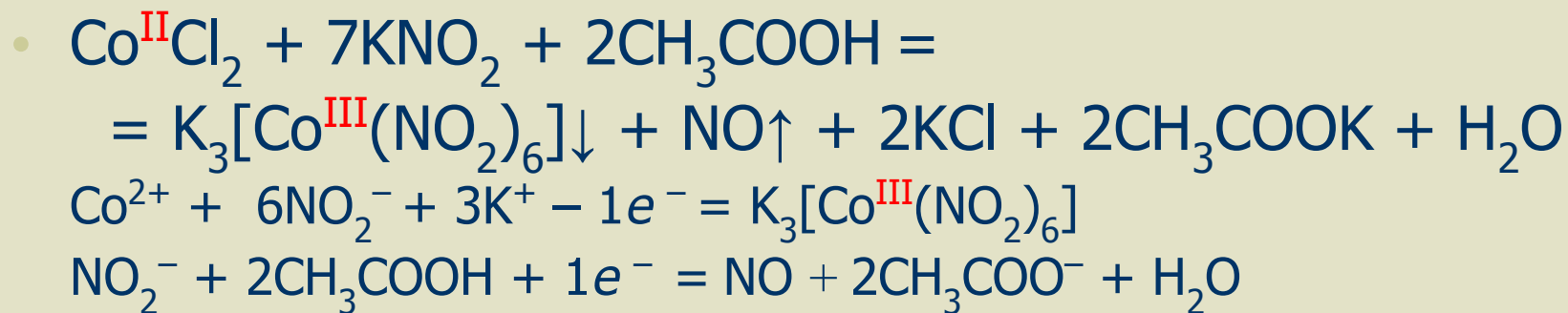
синий,  $sp^3$ ,  $\beta_4 \approx 10^2$

## Комплексы кобальта(III) более устойчивы

- ◆  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ◆  $\beta_6 \approx 10^5 < \beta_6 \approx 10^{36}$
- ◆  $2\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + 12 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 =$   
 $= 2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})\text{Cl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 1e^- = [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$
- ◆ **Побочные продукты:** красный  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  
коричневый  $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2^{2-})\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ , фиолетовый  
*цис*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ , зеленый *транс*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ,  
красный  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ .



## Комплексы кобальта и никеля

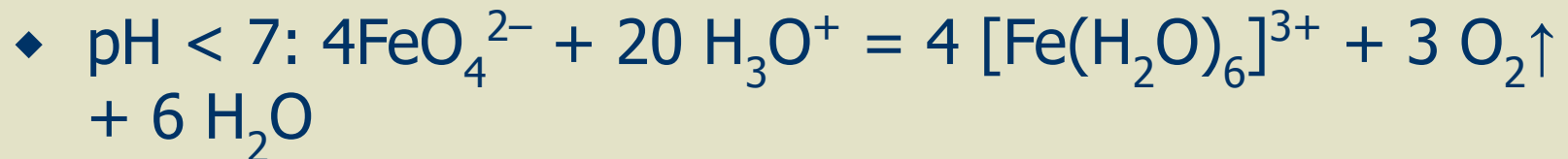


$\text{H}_2\text{L}$  – диметилглиоксим  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$

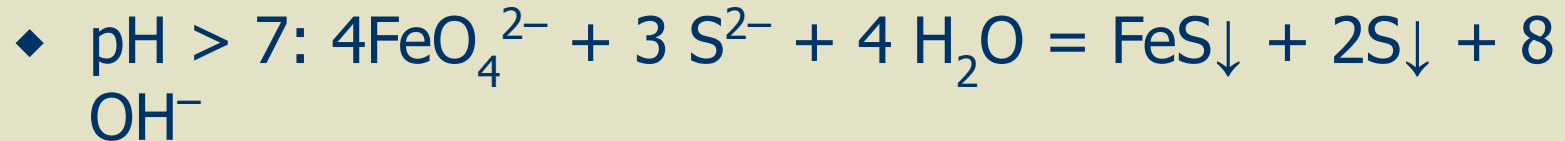
(см. «Компл.соединения. Хелаты»)

# Окислительно-восстановительные свойства

$\text{Fe}^{\text{VI}}$  – сильный окислитель



$\phi^\circ \text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+} = +1,9 \text{ В}$



$\phi^\circ \text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}(\text{OH})_2 = +0,34 \text{ В}$

$\text{Fe}^{\text{III}}$  – мягкий окислитель



◆  $\phi^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0,77 \text{ В}$