Химия элементов семейства железа

VIII В-группа

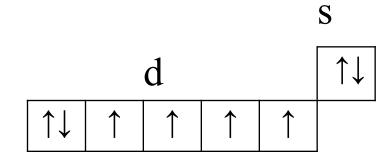
П	Триады (семейства) элементов			
Период	VIIIB1	VIIIB2	VIIIB3	
IV	Fe	Co	Ni	
V	Ru	Rh	Pd	
VI	Os	Ir	Pt	
VII	Hs	Mt	Ds	
	хассий	мейтнерий	дармштадтий	

Семейство железа

Fe, Co, Ni

d-элементы

$$(n-1)d^6ns^2$$



преобладает

горизотальная периодичность

	Fe	Co	Ni
	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
r _a , пм	1,26	1,25	1,24
t _{пл.} , °C	1539	1496	1455
Е _{И1}	7,87	7,86	7,6
ЭО	1,64	1,70	1,75
C.O.	+2,+3,+6	+2 ,+3	+2 ,+3

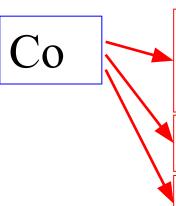
Co, Ni – ближе по свойствам

Fe Месопотамия 3000 лет до н.э. Египет 2500 лет до н.э.

Термин «железный век» – середина 19 в.

Название

южно-славянское «зализо» или «лезо» \rightarrow «лезвие» \rightarrow «железо»



Древний Египет – кобальтовые краски – синие стекла

название – Г.И. Гесс

как металл – Г. Брандт 1735 г.

Ni

Древний Китай (II в. до н.э.)
– сплавы никеля с медью

«никель» — имя горного духа «куперникель» — «медный дьявол»

В природе:

 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ – лимонит (бурый железняк)



Fe₂O₃ – гематит (красный железняк)



Fe₃O₄ – магнетит (магнитный железняк)



FeCO₃ – сидерит



FeS₂ – пирит («золото дураков»)

FeS, CoS, NiS – колчеданы

CoAsS, NiAsS – блески



Ni – Норильск

Со – Средний Урал (г. Пышма)

руды Fe: 70 % металла

руды Со и Ni: полиметаллические содержат Fe, Pt, Au, Se, Cu, Pb, Mn, Bi, Ag

Получение

Получение Fe

- 1 способ две стадии
 - 1) получение чугуна
 - 2) «передел» чугуна продувка воздухом, обогащенным О₂

конверторный

 \approx 30 мин

мартеновский

≈10 час

$$Fe_{3}O_{4} + CO \xrightarrow{t} FeO + CO_{2}\uparrow$$

$$FeO + C \xrightarrow{t} Fe + CO\uparrow$$

2 способ – бездоменный

непосредственное восстановление Ме (Менделеев)

$$Fe_3O_4 + CO + H_2 \xrightarrow{800^{\circ}C}$$
 $Fe + CO_2 \uparrow + H_2O \uparrow$ отсутствуют жидкие фазы $Me -$ твердый

3 способ – восстановление водородом

$$Fe_2O_3 + H_2 \xrightarrow{t} Fe + H_2O\uparrow$$

4 способ — термическое разложение карбонилов

$$Fe(CO)_5 \xrightarrow{t} Fe + 5CO \uparrow$$

5 способ – электролиз

Co, Ni

1 способ –

1) обжиг
$$CoS + O_2 \xrightarrow{t} CoO + SO_2$$
 NiS NiO

2) восстановление оксидов

$$\begin{array}{cccc} \text{CoO} + \text{C} & \xrightarrow{t} & \text{Co} & + \text{CO} \uparrow \\ \text{NiO} & \text{CO} & & \text{Ni} & & \text{CO}_2 \uparrow \\ & & \text{H}_2 & & & \text{H}_2 \uparrow \end{array}$$

2 способ –

прямое восстановление Ме

(пирометаллургия)

$$Co_3O_4 + A1 \xrightarrow{t} Co + Al_2O_3$$

 Co_2O_3

$$\begin{array}{ccc}
\text{NiO} + \text{Al} & \xrightarrow{t} & \text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 \\
\text{Si} & & \text{SiO}_2
\end{array}$$

Химические свойства

 $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni \downarrow$ активности

$Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{+2}$	$\phi^{\circ} = -0,440 \text{ B}$
$Co - 2\bar{e} \rightarrow Co^{+2}$	$\varphi^{\circ} = -0.277 \text{ B}$
$Ni - 2\bar{e} \rightarrow Ni^{+2}$	$\varphi^{\circ} = -0.250 \text{ B}$
$Fe - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{+3}$	$\varphi^{\circ} = -0.037 \text{ B}$
$Co - 3\bar{e} \rightarrow Co^{+3}$	$\varphi^{\circ} = +0,418 \text{ B}$

Реакции с простыми веществами

$$Me + O_2 \rightarrow MeO (Me_2O_3, Me_3O_4)$$
 в зависимости от температуры

Fe + Cl₂
$$\rightarrow$$
 Fe⁺³Cl₃
Co $\text{Co}^{+2}\text{Cl}_2$
Ni $\text{Ni}^{+2}\text{Cl}_2$

в зависимости от устойчивости С.О.

образуют — сульфиды карбиды нитриды силициды и др.

С разбавленными кислотами – легко

Me + 2HCl
$$\rightarrow$$
 H₂↑ + MeCl₂
+ H₂SO₄ \rightarrow H₂↑ + MeSO₄
Fe⁺², Co⁺², Ni⁺²

Fe + HNO₃(pa36.)
$$\rightarrow$$
 Fe⁺³(NO₃)₃ + NO↑ + H₂O
Co $\text{Co}^{+2}(\text{NO}_3)_2$
Ni $\text{Ni}^{+2}(\text{NO}_3)_2$
Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺²

Fe +HNO₃(оч. разб.) \rightarrow Fe(NO₃)₃+NH₄NO₃+H₂O

C конц. HNO_3 и H_2SO_4 – реакции при нагревании

Fe + HNO₃(конц.)
$$\rightarrow$$
 Fe⁺³(NO₃)₃ + NO₂↑ + H₂O
Co Co⁺²(NO₃)₂
Ni Ni⁺²(NO₃)₂

 Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2}

Химическая активность Fe - B в реакции с H_2SO_4 (конц.)

$$Fe + H_2SO_4(конц.) = Fe_2(SO_4)_3 + S \downarrow + H_2O$$

$$Co + H_2SO_4$$
(конц.) = $CoSO_4 + SO_2 \uparrow + H_2O$
Ni Ni SO_4

«на холоду» — пассивация

Реакции со щелочами (конц. $\approx 50\%$)

$$Fe + 2OH^- + H_2O \xrightarrow{t} [Fe(OH)_4]^{2-} + H_2↑$$
Со

(конц. ≈ 50%)

Ni + щелочь ≠

Реакции с водой

Fe + H₂O
$$\xrightarrow{t}$$
 FeO + H₂↑ t < 600°C
Fe₃O₄ t > 600°C
Co + H₂O \xrightarrow{t} CoO + H₂↑ t > 800°C
Ni NiO

Соединения Fe, Co, Ni

$$Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$$

снижение высшей устойчивой С.О.

соли со всеми анионами

число соединений ↓ в ряду

$$Fe^{+3} \rightarrow Co^{+3} \rightarrow Ni^{+3}$$

компенсируется многообразием и устойчивостью комплексных соединений Co^{+3}

МеО – основные оксиды

MeO
$$\rightarrow$$
 Me(OH)₂ – основания
$$Me^{+2} + 2OH^{-} \rightarrow Me(OH)_{2} \downarrow$$

особенность

$$Me(OH)_2\downarrow + 2OH^- \xrightarrow{t} [Fe(OH)_4]^{2-}$$
 Ni
 $[Ni(OH)_6]^{4-}$
(гор.конц. $\approx 50\%$)

$$Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow (белый)$$

на воздухе

$$4\text{Fe}(OH)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(OH)_3 \downarrow \text{ бурый}$$

в присутствии окислителей

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- = 2Ni(OH)_3 \downarrow + 2Br^-$$
 салатовый черный

$$2\text{Co(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Co(OH)}_3 \downarrow$$
 розовый черный

Ионы Fe^{2+} легко окисляются

$$\mathrm{FeS} + \mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Fe(OH)_3} \downarrow + \mathrm{S}$$
 черный бурый

$$FeCO_3 + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$
 белый

В водных растворах – гидролиз

1 ступень
$$Me^{2+} + HOH ≠ MeOH^{+} + H^{+}$$
 $pH < 7$ кислая среда

комплексообразователи

$$K.Y. = 4, 6$$

анионные
$$[Fe(CN)_6]^{4-}$$
 катионные $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

Окраска комплексов Со²⁺ зависит от КЧ

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- = [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$
 розовый синий

$$Me_2O_3$$
 $Me(OH)_3$

амфотерные

 Ni_2O_3 — существование не подтверждено устойчивы Fe_2O_3 и $Fe(OH)_3$

амфотерность – реакции со щелочами

$$Fe_2O_3 + NaOH \xrightarrow{t} NaFeO_2 + H_2O$$

 $Fe(OH)_3$ феррит натрия

$$Fe(OH)_3 \equiv H_3FeO_3 = HFeO_2 + H_2O$$
 орто- мета- железистая кислота

Известны ферриты

В щелочной – устойчивы

KFeO₂
LiFeO₂
Pb(FeO₂)₂
Mn(FeO₂)₂

В кислой среде разлагаются

$$NaFeO_2 + HCl \rightarrow NaCl + FeCl_3 + 2H_2O$$

Ферриты гидролизуются необратимо

$${\rm FeO}_2^- + 2{\rm H}_2{\rm O} \to {\rm Fe(OH)}_3 + {\rm OH}^ {\rm pH} > 7$$
 щелочная среда

В водных растворах — гидролиз
$$Fe^{3+}$$

1 ступень $Fe^{2+} + HOH \Rightarrow FeOH^{2+} + H^+$
 $pH < 7$ кислая среда

Окислительно-восстановительные свойства

Fe³⁺ – окисл.-восст. двойственность

окислитель
$$Fe^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0} = +0,77\text{B}$$

восстановитель

$$Fe^{3+} + 8OH^{-} - 3\bar{e} \rightarrow FeO_{4}^{2-} + 4H_{2}O$$
 феррат-ион

очень неустойчивы

заметные окислительные свойства

$$Co^{+3}(OH)_3 + HCl(конц.) = Co^{+2}Cl_2 + Cl_2 \uparrow + H_2O$$

Ni(OH)₃ NiCl₂

$$Co^{+3}(OH)_3 + H_2SO_4($$
конц. $) = Co^{+2}SO_4 + O_2 \uparrow + H_2O$ $Ni(OH)_3$ $NiSO_4$

$$H_2SO_4 + 2H_2O - 4\bar{e} = SO_4^{2-} + O_2 + 6H^+$$

$$Co^{3+}$$
, Ni^{3+} — окислители

Для Co³⁺ известны

$$\begin{array}{ll}
\operatorname{CoF}_{3} & \operatorname{Co_2(SO_4)_3} \\
\operatorname{CoBr}_{3} & \operatorname{Co(NO_3)_3} \\
\operatorname{CoI}_{3} & \end{array}$$

- почти все они крайне неустойчивы
- сильные окислительные свойства

Комплексные соединения Со³⁺

- чрезвычайно устойчивы
- многообразны

Например: аммиакат $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ устойчив даже в сильнокислой среде

для аммиакатов большинства Ме:

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 3H_2SO_4 = NiCl_2 + 3(NH_4)_2SO_4$$

Самопроизвольное образование комплексов Со³⁺ за счет окисления соединений Со²⁺ $CoCl_2 \xrightarrow{NaNO_2 + CH_3COOH}$ $\rightarrow \text{Na}_3[\text{Co(NO}_2)_6] + \text{NO} + \text{NaCl} +$ +CH₃COONa+ H₂O NaCN+H₂O

наглядная демонстрация уникальной устойчивости комплексов Co³⁺

 $\rightarrow \text{Na}_3[\text{Co(CN)}_6] + \text{H}_2\uparrow + \text{NaCl} + \text{NaOH}$

Теория кристаллического поля (ТКП) 1929 г.

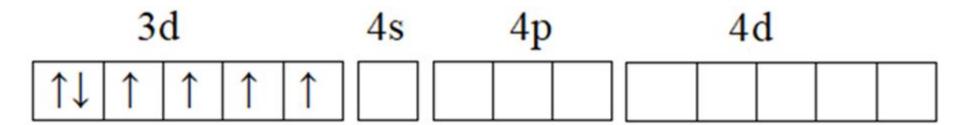
- 1) между комплексообразователем и лигандами ионные силы (электростатическое взаимодействие)
- 2) лиганд источник заряда (источник кристаллического поля)
- 1) принудительное уплотнение электронов и высвобождение АО под действием поля лигандов

ТКП применима только для d-элементов

Пример

цианидные комплексы с октаэдрическим расположением лигандов (КЧ = 6)

свободный ион Co³⁺

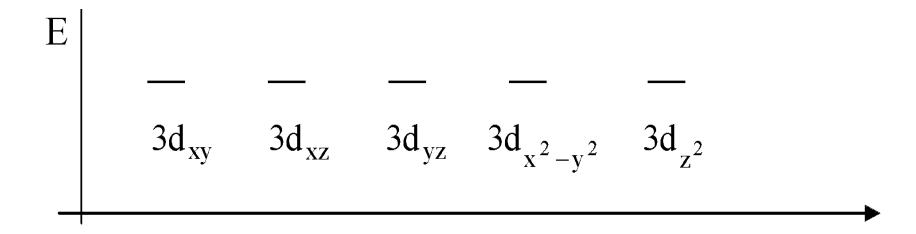


ион Со³⁺ в окружении лигандов

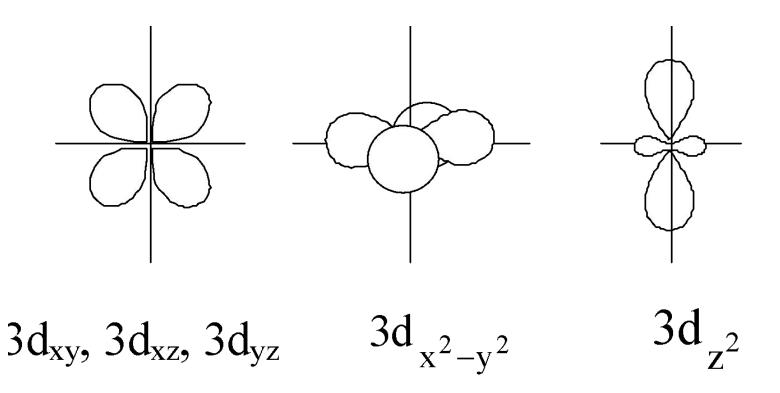


6 вакантных AO гибридизация d^2sp^3 KY = 6 октаэдрическая координация

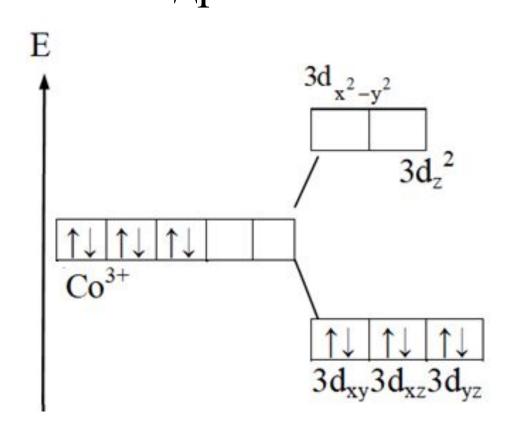
вырожденное состояние атомных орбиталей 3d-подуровня атома Со



формы и ориентации 3d-орбиталей



Расщепление энергетических уровней в октаэдрическом поле:

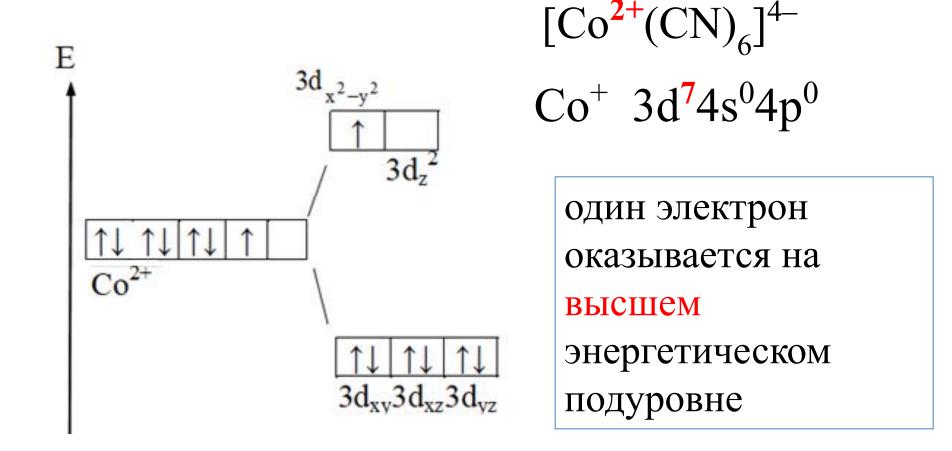


$$[\text{Co}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$$

 $\text{Co}^{+3} 3\text{d}^64\text{s}^04\text{p}^0$

6 валентных 3dэлектронов заполняют низший энергетический подуровень

отсутствие неспаренных электронов стабилизирует систему



неспаренный электрон дестабилизирует систему исключительная реакционная активность комплекса:

$$[\text{Co(CN)}_6]^{4-} - 1\bar{e} = [\text{Co(CN)}_6]^{3-}$$

при растворении в воде – бурная реакция

$$2K_{4}[Co^{2+}(CN)_{6}] + 2H_{2}O =$$

$$= 2K_{3}[Co^{3+}(CN)_{6}] + H_{2}\uparrow + 2KOH$$

$$[\text{Co(CN)}_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{CN}^- \text{ K}_H = 1 \cdot 10^{-19}$$

 $[\text{Co(CN)}_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 6\text{CN}^- \text{ K}_H = 1 \cdot 10^{-64}$

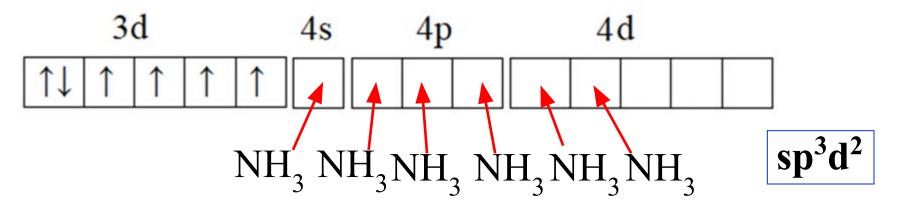
Сила кристаллического поля зависит от природы L

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}$$

$$NH_3$$
 – поле слабое \Rightarrow

принудительного уплотнения Со³⁺ не происходит

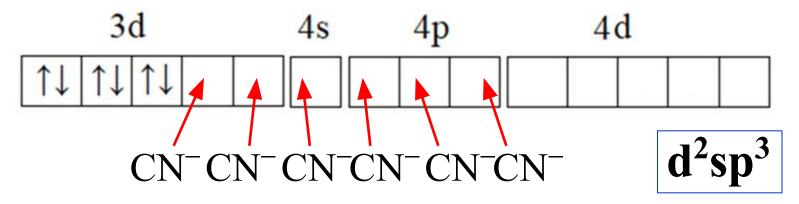
свободный ион Со³⁺



4 неспаренных $\bar{e}\bar{e}$ с одинаковыми спинами комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ - высокоспиновый

$[Co(CN)_6]^{3-}$ - все электроны спаренные

ион Со³⁺ в окружении лигандов



нарушается правило Гунда $\Sigma m_s \to max$ $\Sigma m_s = 0$ низкоспиновый комплекс (диамагнитный)

Устойчивость высокоспиновых комплексов Co^{3+} выше, чем Co^{2+}

$$[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$$
 $K_H = 2,45 \cdot 10^{-4}$
 $[\text{Co(NH}_3)_6]^{3+}$ $K_H = 4,57 \cdot 10^{-33}$

Для никеля
$$K.Ч. = 6, 5, 4$$

 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ярко-зеленый

аналогичный цвет $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$

 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ сине-фиолетовый

цвет зависит от состава лиганда

$$K.Ч. = 4$$
 анионные $[NiCl_4]^{2-}$ $[Ni(CN)_4]^{2-}$

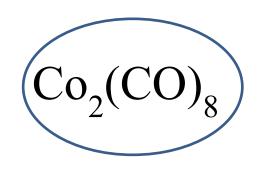
Реакция Чугаева

диметилглиоксимат Ni(II) розовый осадок

Карбонилы

лиганды – молекулы СО

Fe(CO)₅



 $Ni(CO)_4$

двухядерный

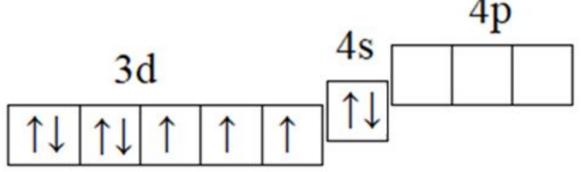
 $Fe \\ 3d^64s^2$

Co $3d^74s^2$

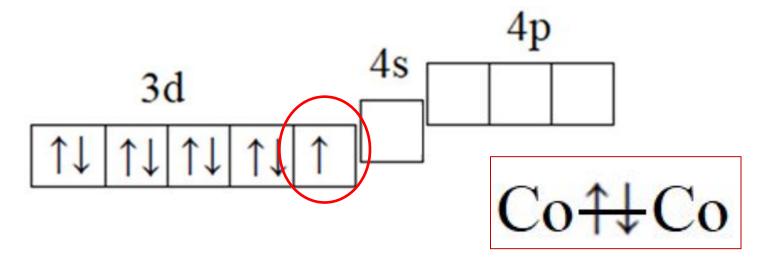
 $Ni \\ 3d^8 4s^2$

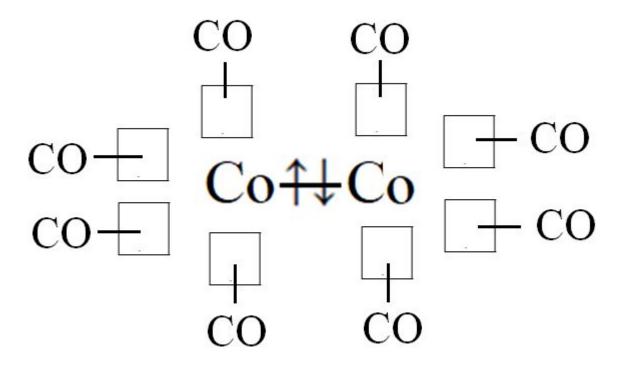
нечетное число ёё

атом Со без поля лиганда



СО имеет мощное поле лиганда





C.O. +6 ${\bf FeO_3}$ – кислотный реализуется в феррат-ионе ${\bf FeO_4}^{2-}$

 Φ ерраты — соли несуществующей H_2FeO_4 железная кислота

Получение в сильнощелочной среде — окисление Fe, Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$

$$\text{Fe} + 8\text{OH}^- - 6\bar{\text{e}} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$$

В кислой и нейтральной среде

$$FeO_4^{2-}$$
- сильные окислители

$$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$$

 $\phi^0 = +1,90 \text{ B}$

превосходят перманганаты

$$|\varphi_{\text{MnO}_{4}^{-}/\text{Mn}^{2+}}^{0}| = +1,51B$$

Нейтральная среда

$$FeO_4^{2-} + 2H_2O + 3\bar{e} \rightarrow FeO_2^{-} + 4OH^{-}$$

 $\phi^0 = +0.90 \text{ B}$

$$|\varphi_{\text{MnO}_{4}/\text{MnO}_{2}}^{0}| = +0.58 \text{ B}$$

- устойчивы в чистом виде или в ОН-среде
- разлагаются в H^+ , H_2O и нагревании

$$Na_{2}FeO_{4}+H_{2}SO_{4} = Na_{2}SO_{4}+Fe_{2}(SO_{4})_{3}+O_{2}\uparrow +H_{2}O_{4}$$

$$K_2FeO_4 + H_2O + KI = KFeO_2 + I_2 + KOH$$

$$Na_2FeO_4 + NH_3 = Fe_2O_3 + N_2\uparrow + NaOH + H_2O$$

перферраты