

Химия элементов семейства железа

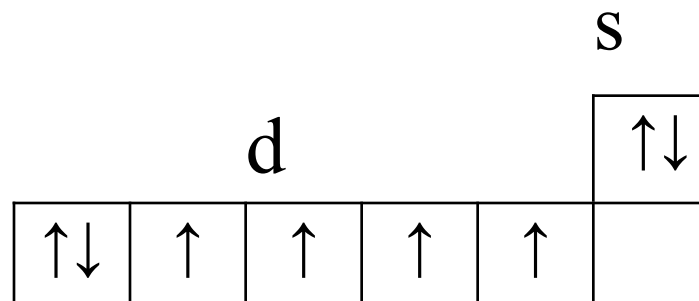
VIII B-группа

Период	Триады (семейства) элементов		
	VIII B ¹	VIII B ²	VIII B ³
IV	Fe	Co	Ni
V	Ru	Rh	Pd
VI	Os	Ir	Pt
VII	Hs хассий	Mt мейтнерий	Ds дармштадтий

Семейство железа

Fe, Co, Ni

d-элементы



преобладает
горизонтальная 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
$E_{И1}$	7,87	7,86	7,6
ЭО	1,64	1,70	1,75
С.О.	+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**»

→ «**лезвие**» → «**железо**»

Co

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:

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – лимонит (бурый железняк)



Fe_2O_3 – гематит (красный железняк)



Fe_3O_4 – магнетит (магнитный железняк)



FeCO_3 – сидерит



FeS_2 – пирит («золото дураков»)



FeS , CoS , NiS – колчеданы

CoAsS , NiAsS – блески



Месторождения

Ni – Норильск

Co – Средний Урал (г. Пышма)

руды Fe : 70 % металла

руды Co и Ni : **полиметаллические**

содержат Fe , Pt , Au , Se , Cu , Pb , Mn , Bi , Ag

Получение

Получение Fe

1 способ – две стадии

1) **получение** чугуна

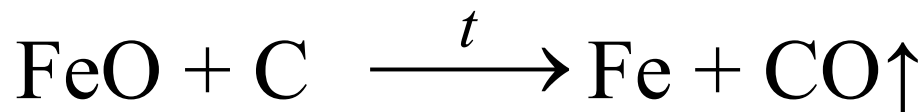
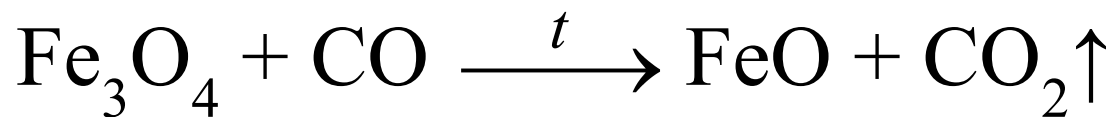
2) «**передел**» чугуна – продувка воздухом,
обогащенным O_2

конверторный

≈30 мин

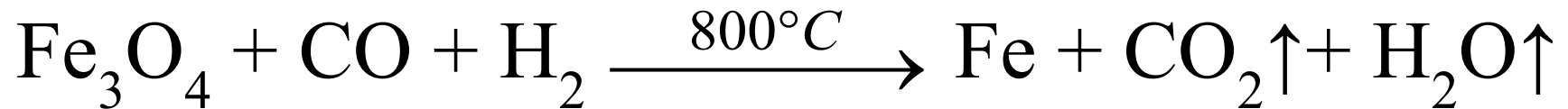
мартеновский

≈10 час



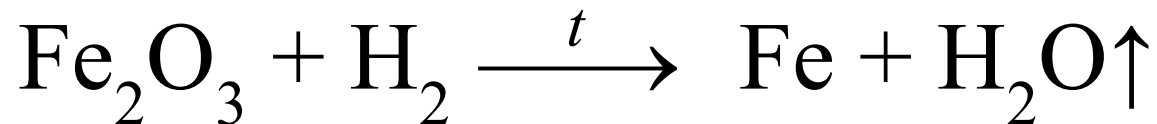
2 способ – бездоменный

непосредственное **восстановление** Me
(Менделеев)



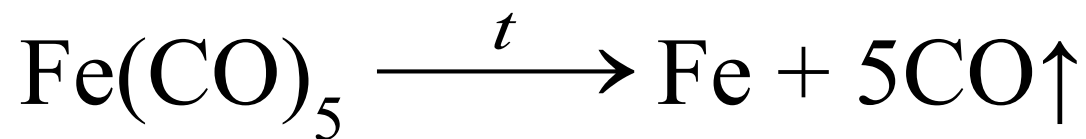
отсутствуют жидкие фазы
Me – твердый

3 способ – восстановление водородом



4 способ –

термическое разложение карбониллов

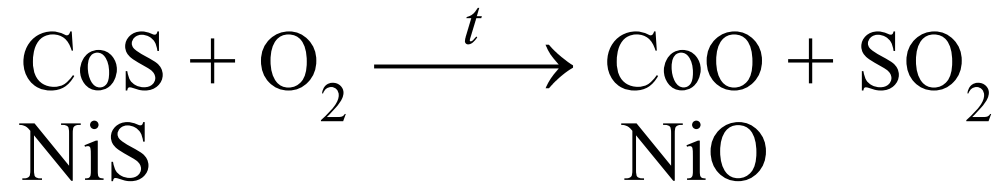


5 способ – электролиз

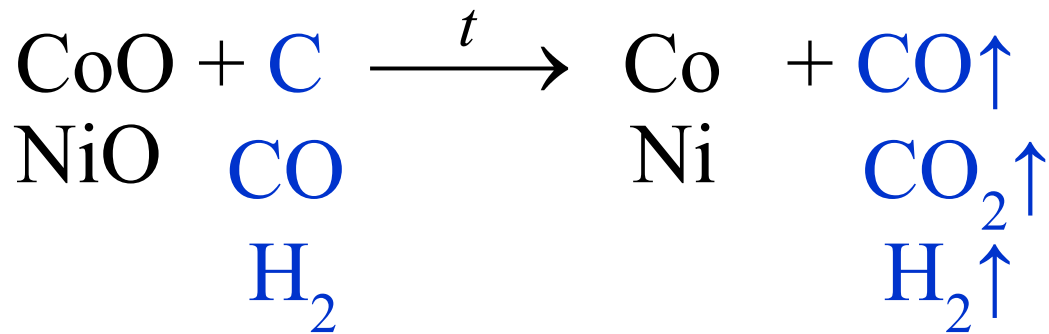
Co, Ni

1 способ –

1) обжиг



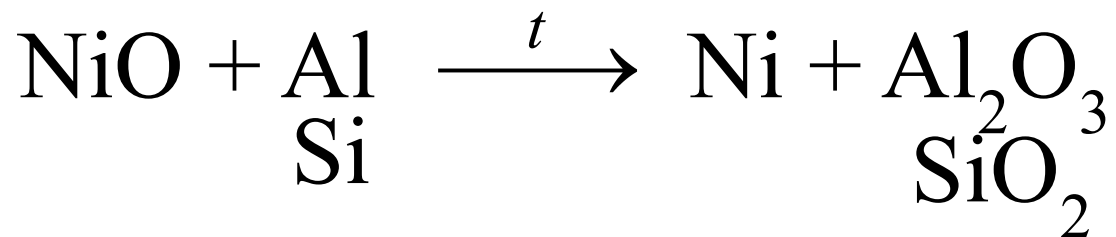
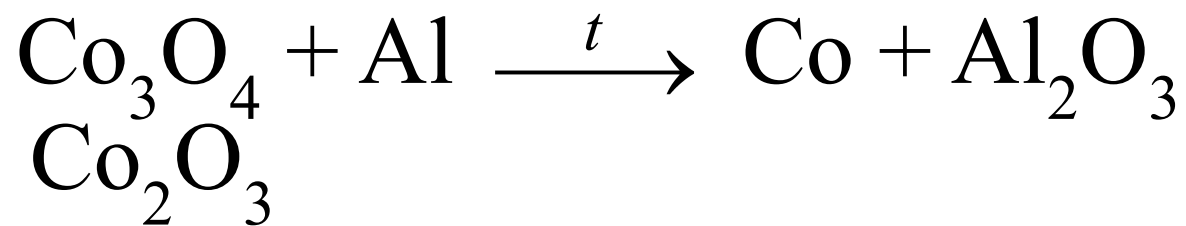
2) восстановление оксидов



2 способ –

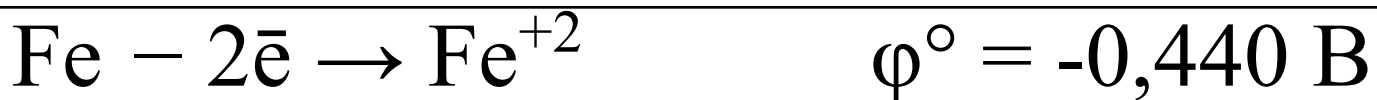
прямое **восстановление** Me

(пиromеталлургия)

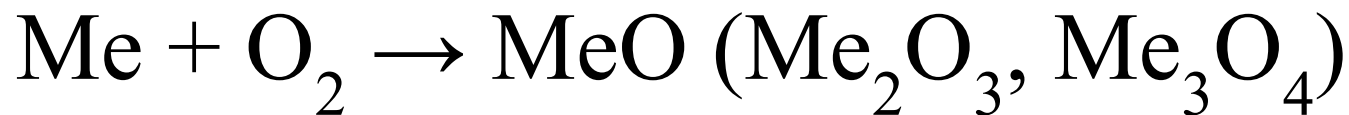


Химические свойства

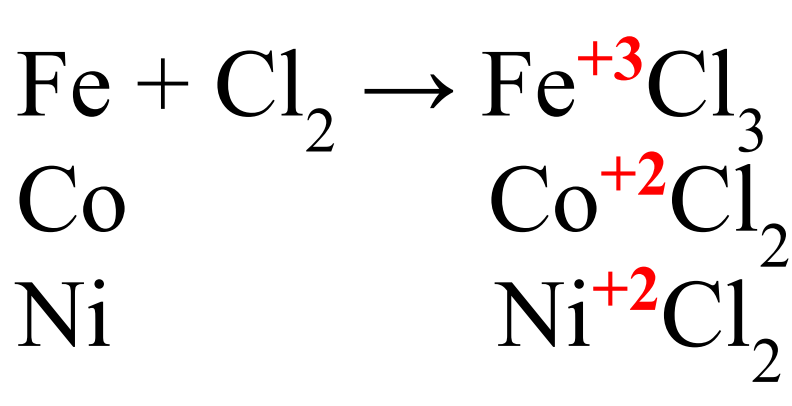
Fe → Co → Ni ↓ активности



Реакции с простыми веществами



в зависимости от температуры



в зависимости от
устойчивости С.О.

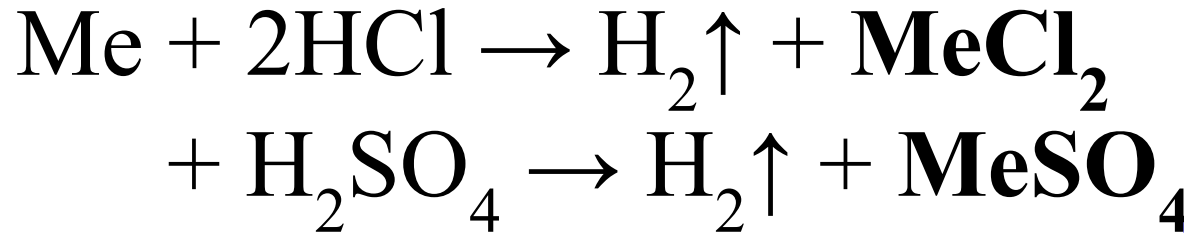
образуют – сульфиды

карбиды

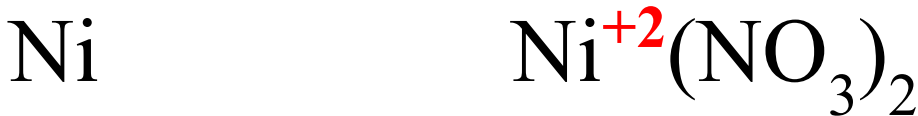
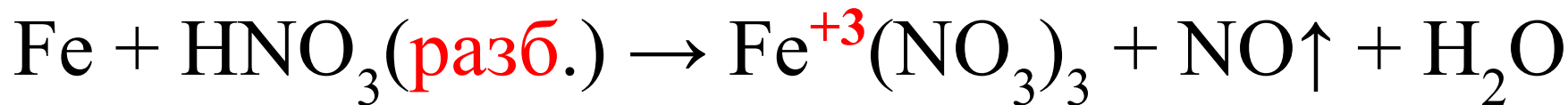
нитриды

силициды и др.

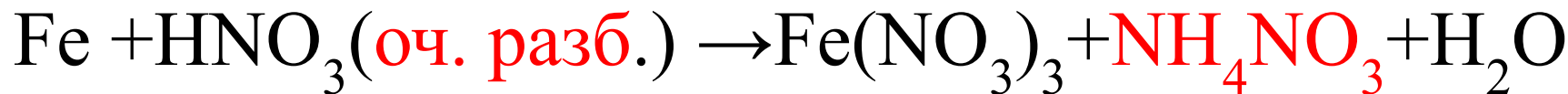
С **разбавленными** кислотами – **легко**



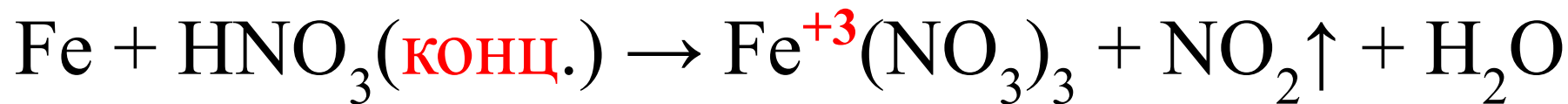
Fe⁺², Co⁺², Ni⁺²



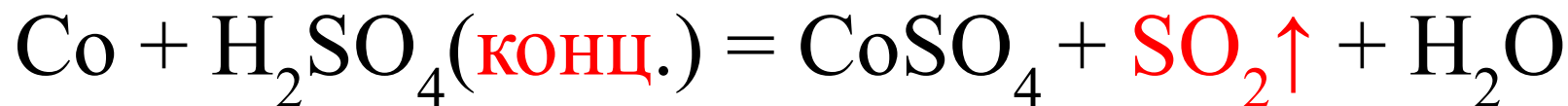
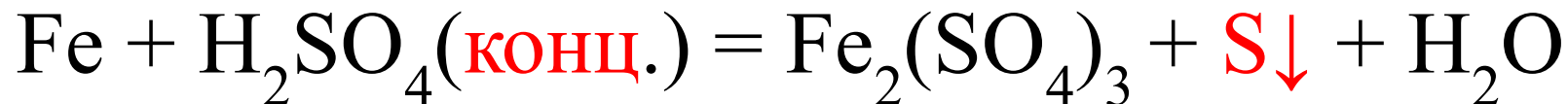
Fe⁺³, Co⁺², Ni⁺²



С **конц.** HNO_3 и H_2SO_4 –
реакции при **нагревании**

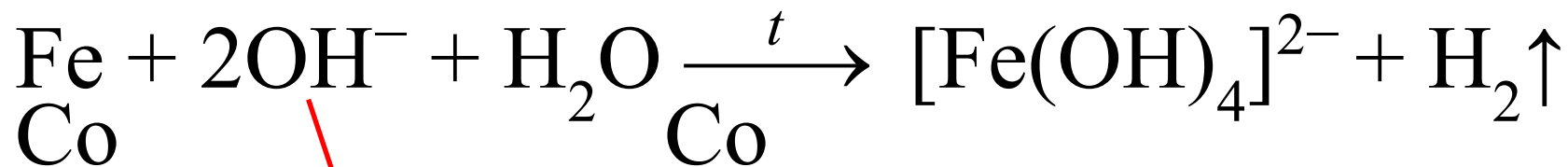


Химическая **активность** Fe –
в реакции с H_2SO_4 (**конц.**)



«на холоду» – **пассивация**

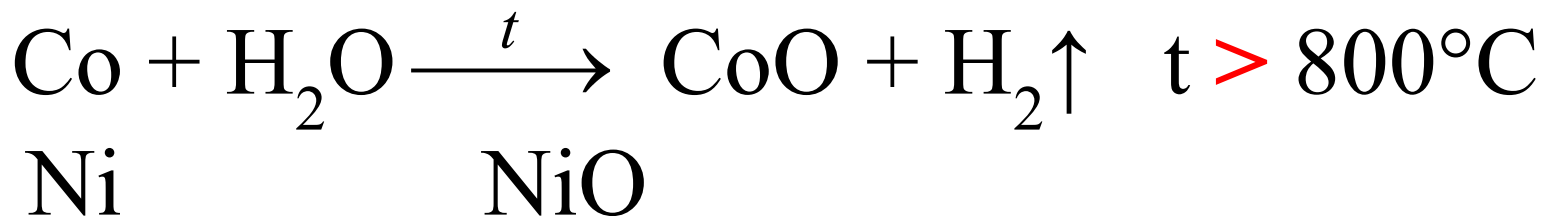
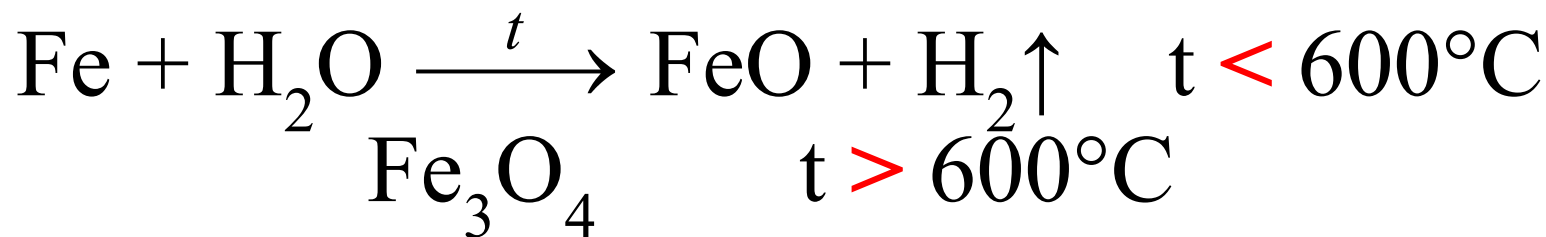
Реакции со **щелочами** (конц. $\approx 50\%$)



(конц. $\approx 50\%$)

Ni + щелочь \neq

Реакции с **водой**



Соединения Fe, Co, Ni

$\text{Fe} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni}$ снижение высшей
устойчивой С.О.

$\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$ соли со всеми анионами

число соединений ↓ в ряду



компенсируется

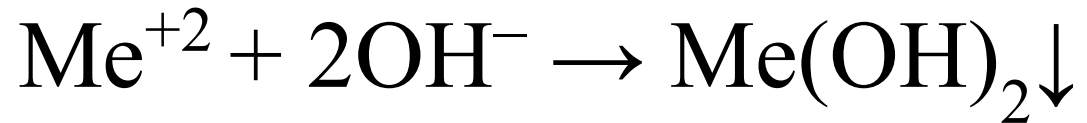
многообразием и устойчивостью

КОМПЛЕКСНЫХ соединений Co^{+3}

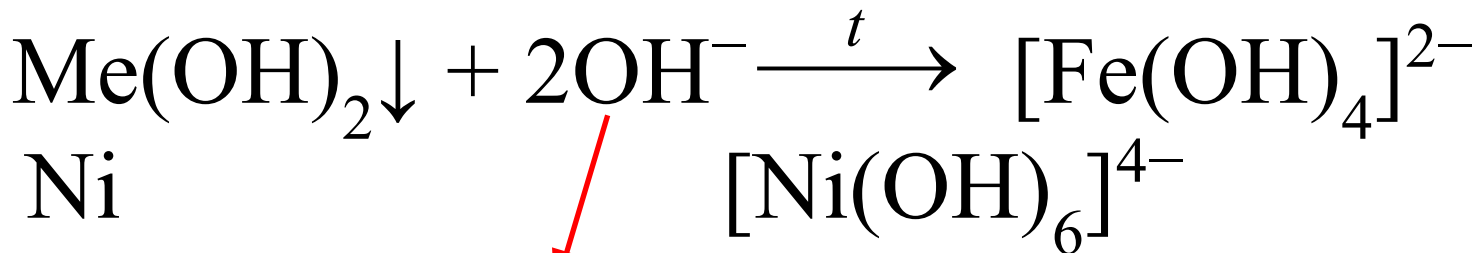
C.O. +2

MeO – основные оксиды

$\text{MeO} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2$ – основания



особенность



(гор.конц. \approx **50%**)

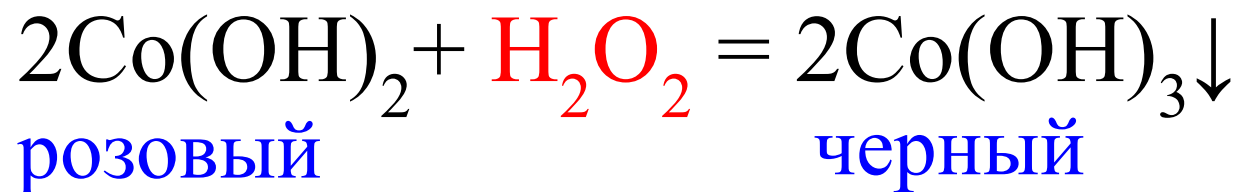
ВОЗМОЖНО



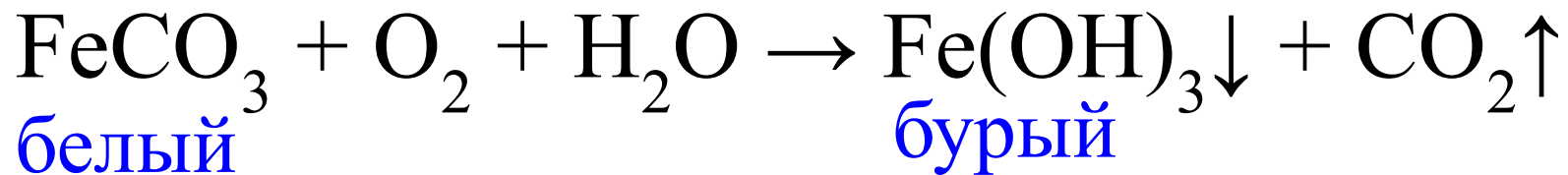
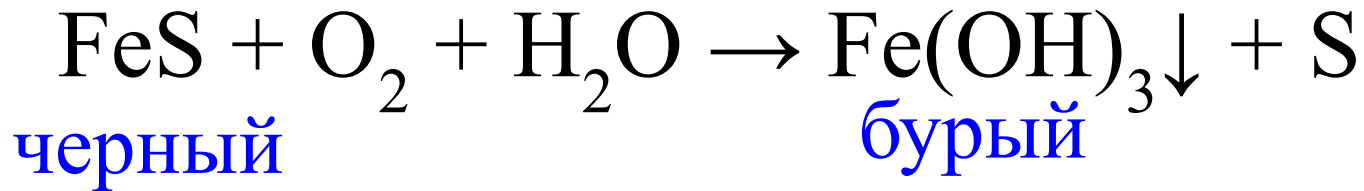
на воздухе



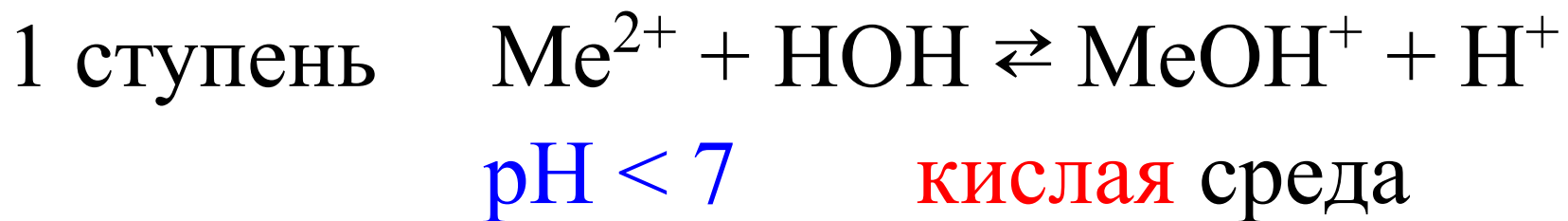
в присутствии окислителей

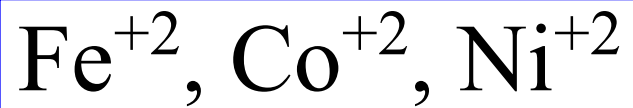


Ионы Fe^{2+} **легко окисляются**



В водных растворах – **гидролиз**





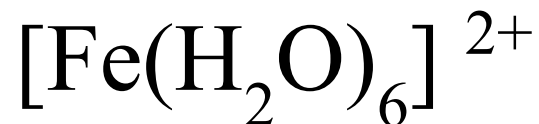
комплексобразователи

К.Ч. = 4, 6

анионные



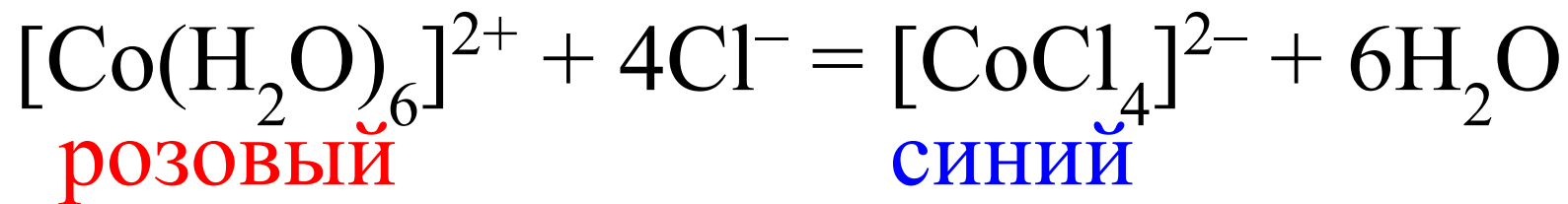
катионные



Окраска комплексов Co^{2+} зависит от КЧ

К.Ч. = 4 темно-синий

К.Ч. = 6 розовый



C.O. +3

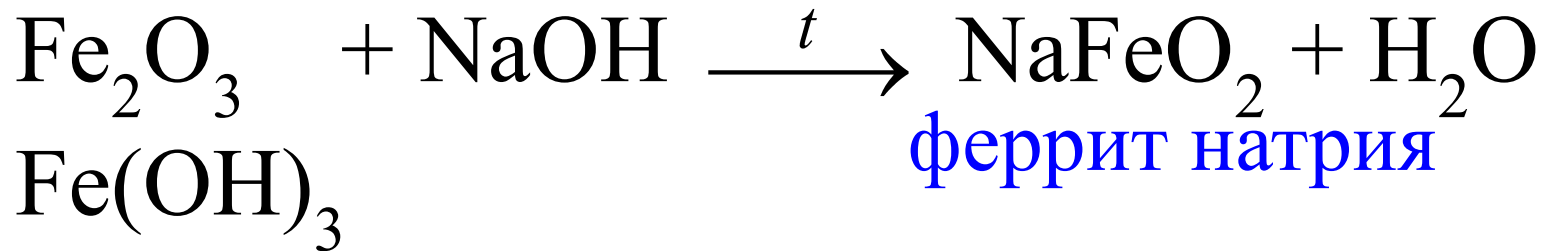


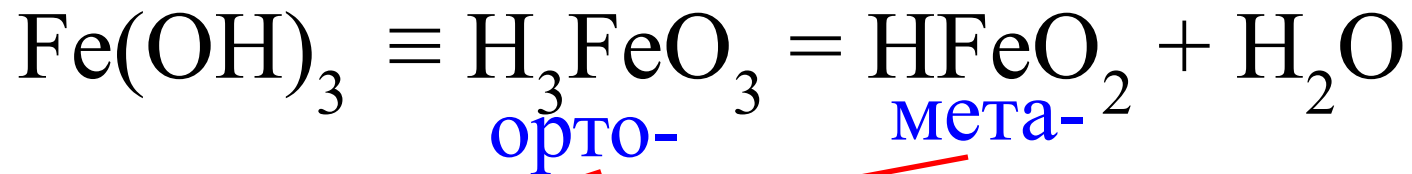
амфотерные

Ni_2O_3 – существование не подтверждено

устойчивы Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$

амфотерность – реакции со **щелочами**



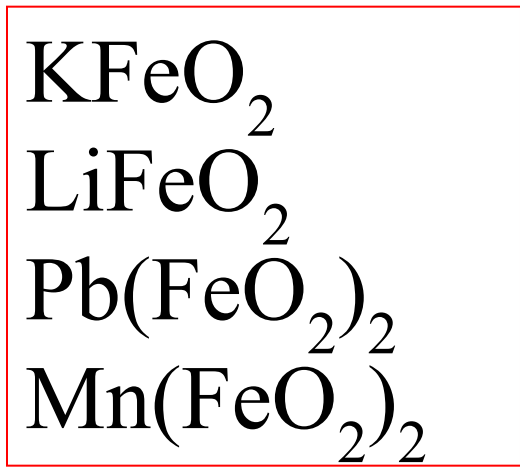


формально

железистая кислота

Известны ферриты

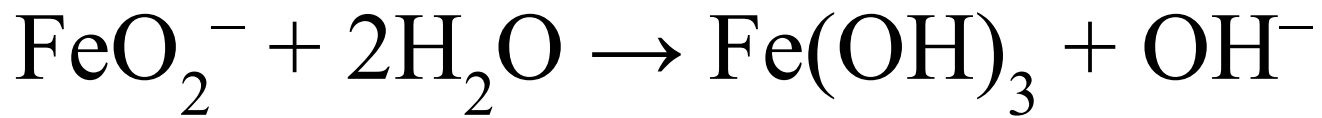
В щелочной – устойчивы



В кислой среде разлагаются



Ферриты гидролизуются **необратимо**



pH > 7 **щелочная среда**

В водных растворах – **гидролиз** Fe^{3+}



pH < 7 **кислая среда**

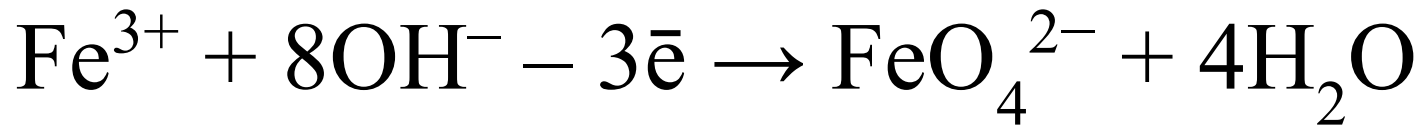
Окислительно-восстановительные свойства

Fe^{3+} – окисл.-восст. **двойственность**

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

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

ВОССТАНОВИТЕЛЬ

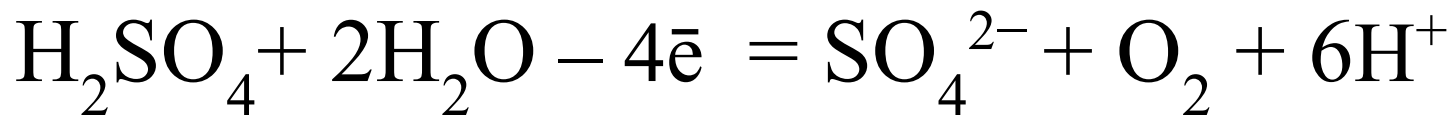
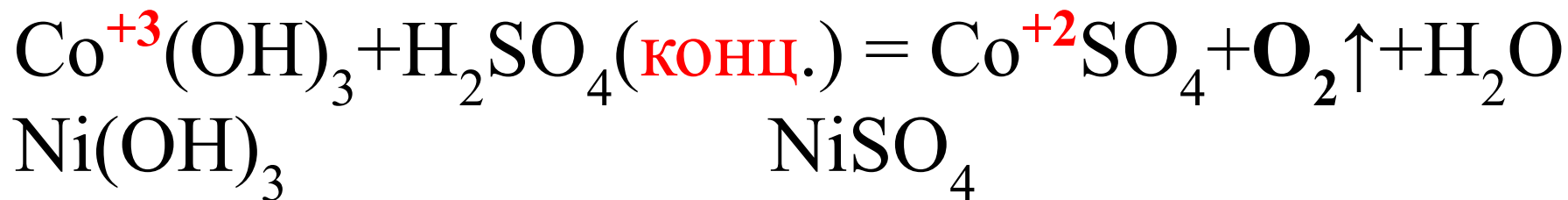
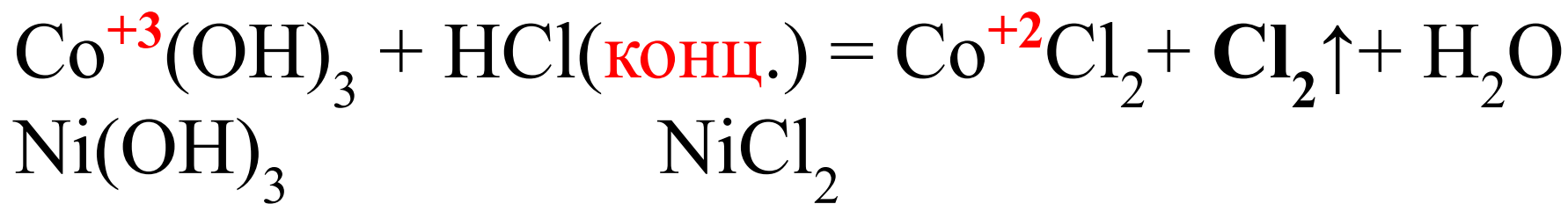


феррат-ион



очень неустойчивы

заметные
окислительные свойства



Co^{3+} , Ni^{3+} — окислители

Для Co^{3+} известны



- почти все они крайне **неустойчивы**
- сильные **окислительные** свойства

Комплексные соединения Co^{3+}

- чрезвычайно **устойчивы**
- **многообразны**

Например: аммиакат $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
устойчив даже в **сильнокислой**
среде

для аммиакатов большинства Me :



Теория кристаллического поля (ТКП)

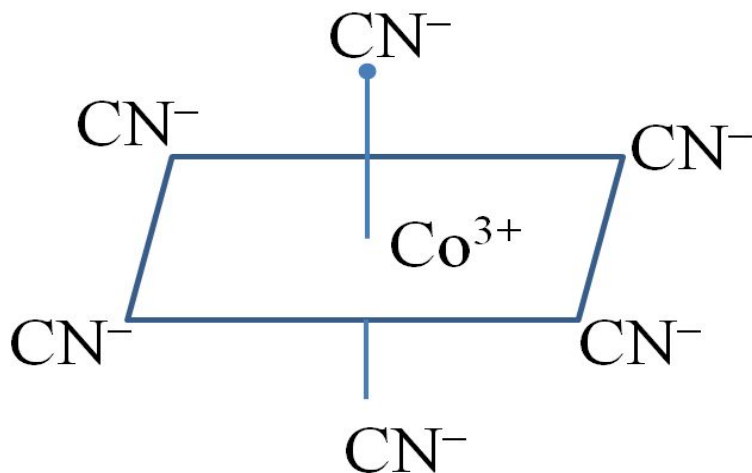
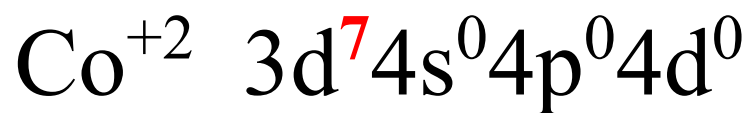
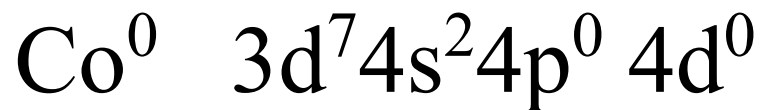
1929 г.

- 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

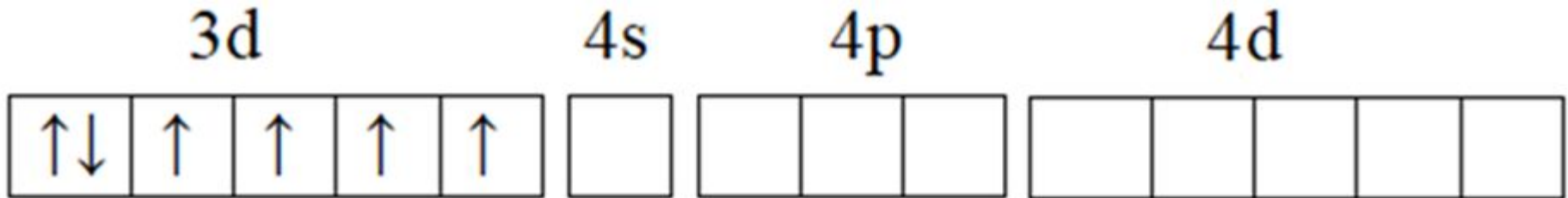
ТКП применима только для **d-элементов**

Пример

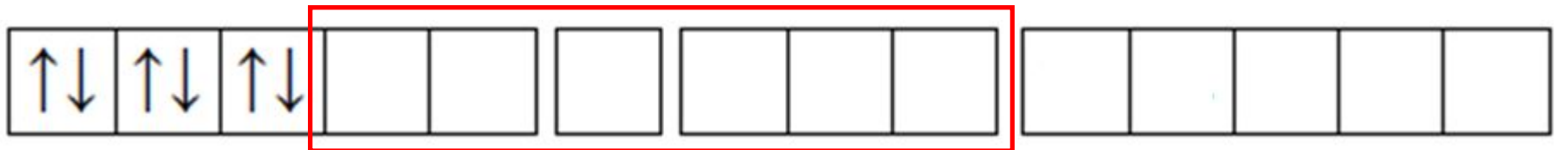
цианидные комплексы с октаэдрическим расположением лигандов (КЧ = 6)



свободный ион Co^{3+}



ион Co^{3+} в окружении лигандов



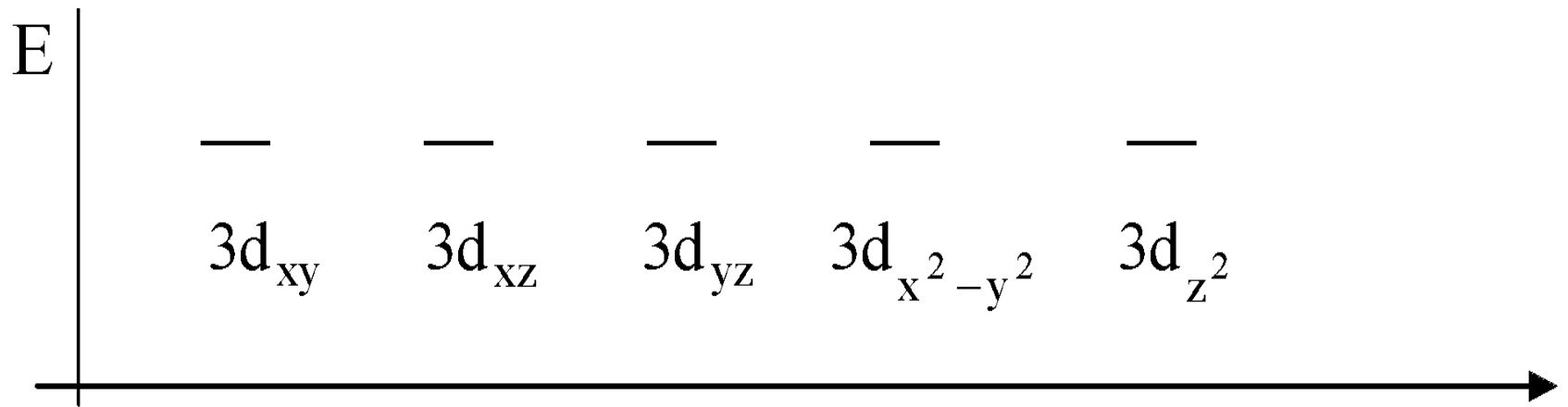
6 вакантных АО

гибридизация d^2sp^3

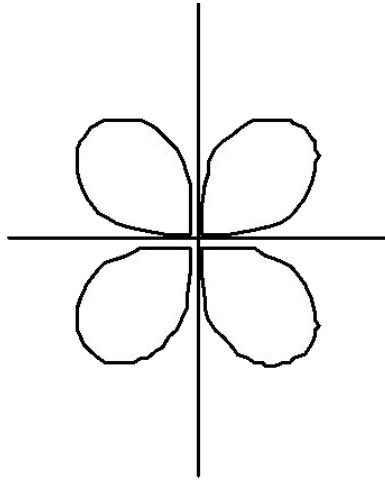
КЧ = 6

октаэдрическая координация

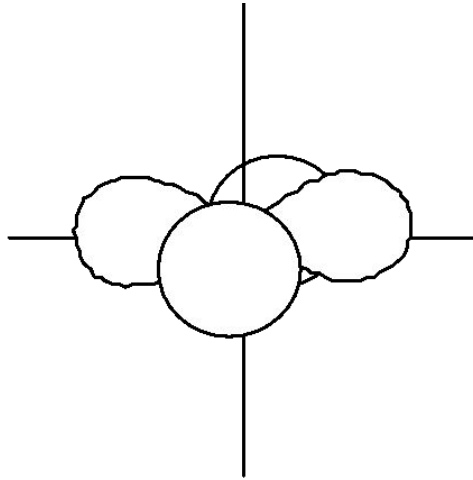
вырожденное состояние атомных
орбиталей 3d-подуровня атома Co



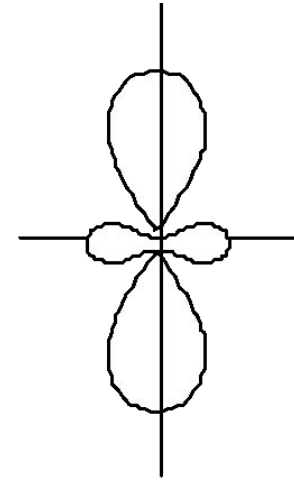
формы и ориентации 3d-орбиталей



$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$

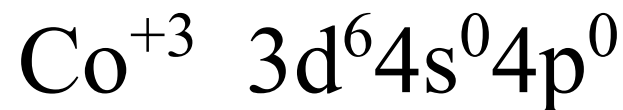
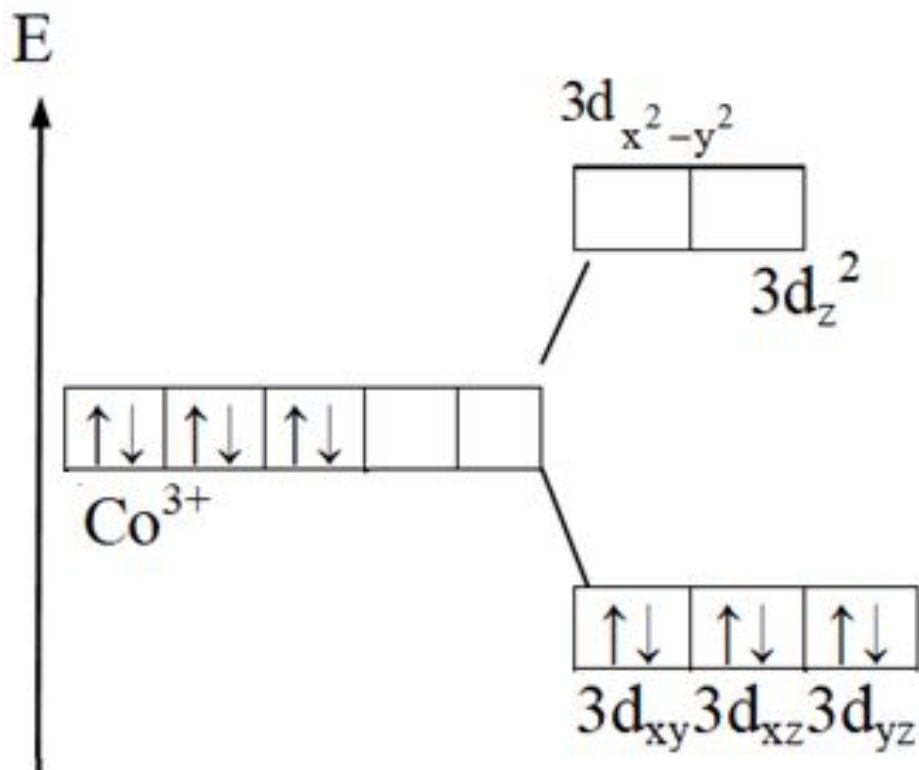


$3d_{x^2-y^2}$



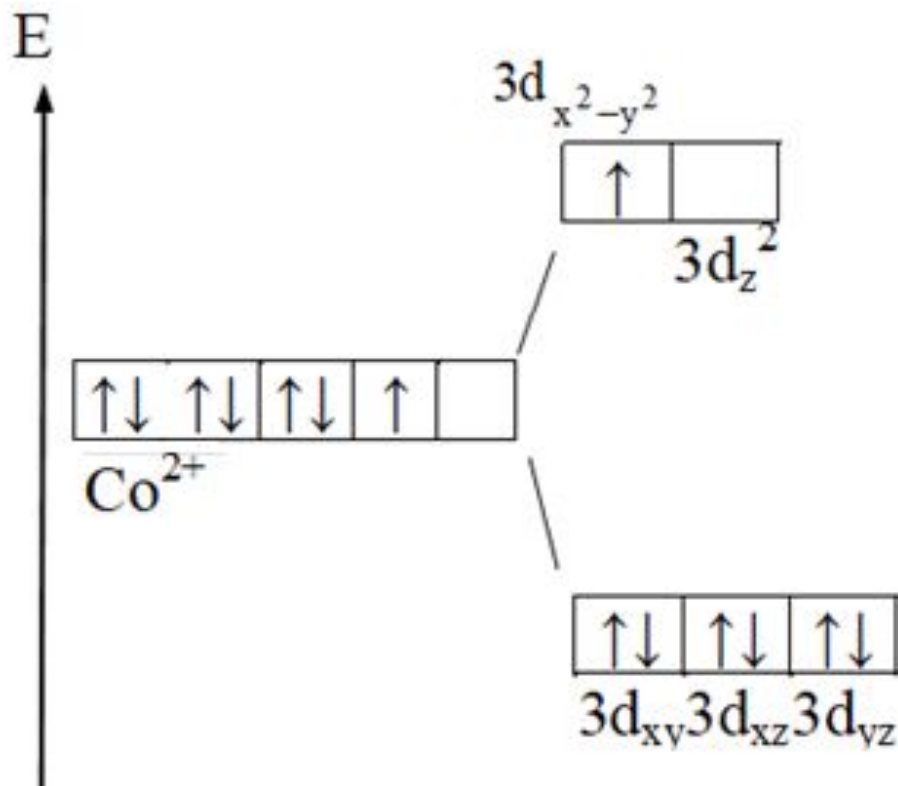
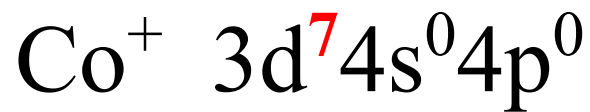
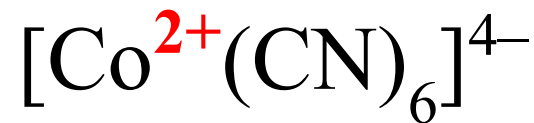
$3d_{z^2}$

Расщепление энергетических уровней в октаэдрическом поле:



6 валентных $3d$ -
электронов
заполняют **низший**
энергетический
подуровень

отсутствие **неспаренных** электронов
стабилизирует систему

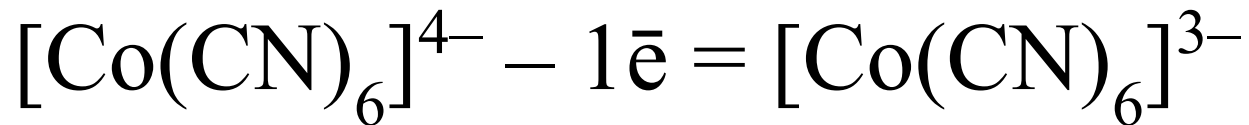


один электрон
оказывается на
высшем
энергетическом
подуровне

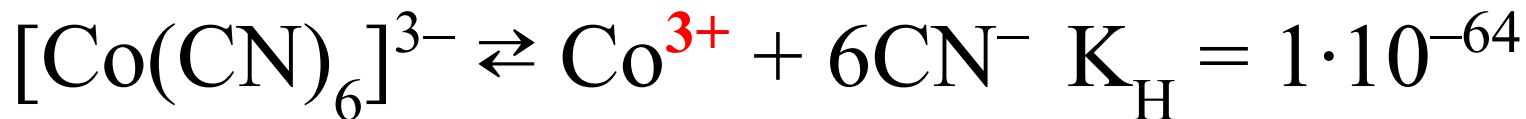
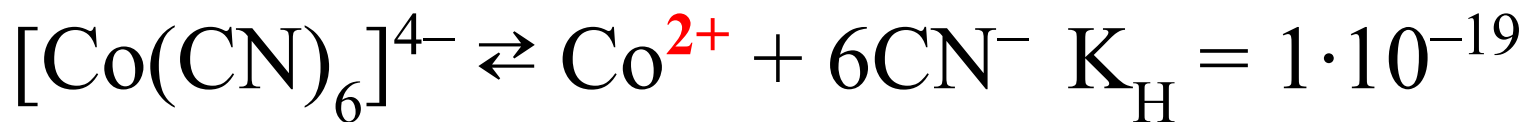
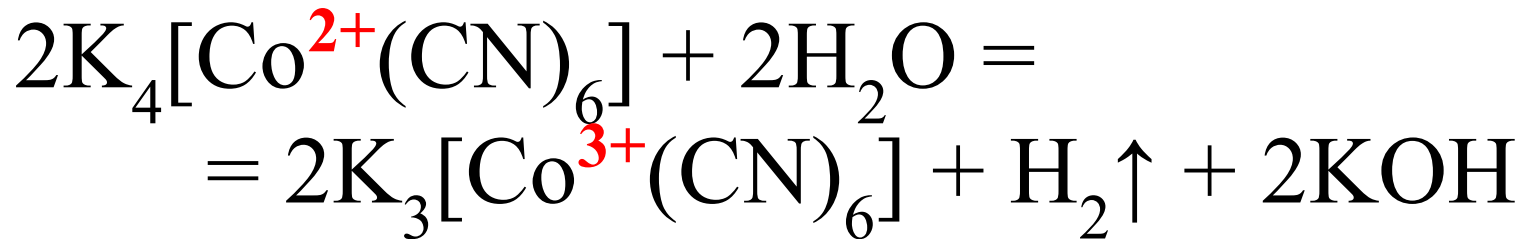
неспаренный электрон
дестабилизирует систему

ИСКЛЮЧИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ

КОМПЛЕКСА:



при растворении в воде – бурная реакция

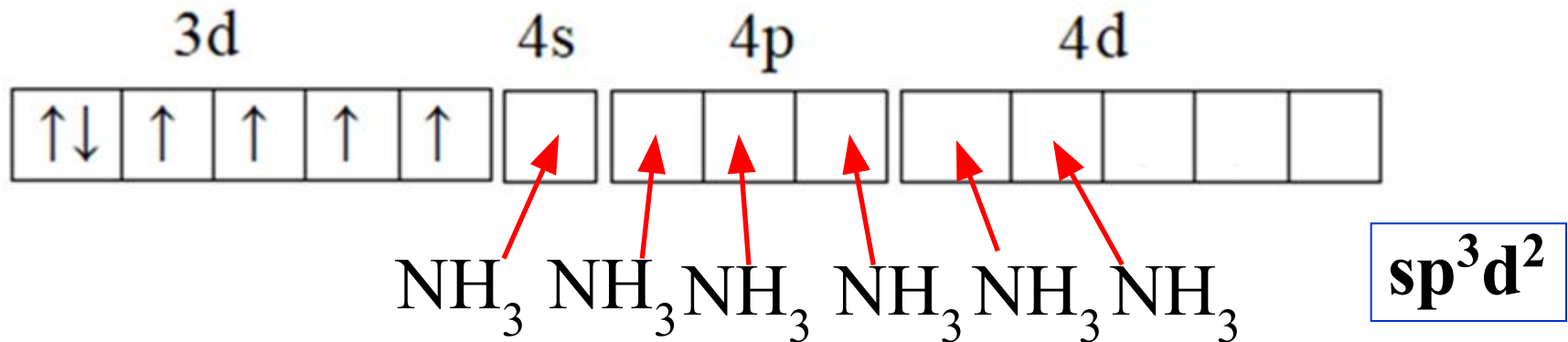


Сила кристаллического поля зависит от **природы L**



принудительного **уплотнения** Co^{3+} **не происходит**

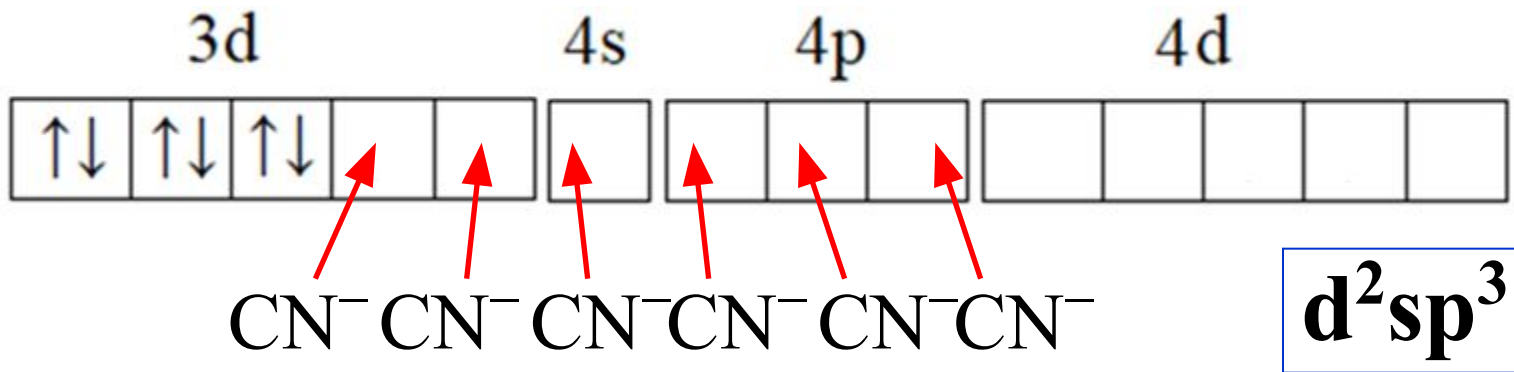
свободный ион Co^{3+}



4 неспаренных $\bar{e}\bar{e}$ **с одинаковыми спинами**
комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - **высокоспиновый**

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

ион Co^{3+} в окружении лигандов

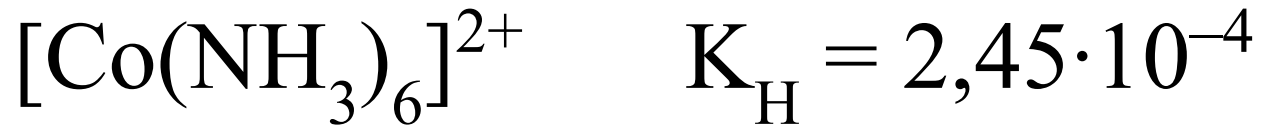


нарушается **правило Гунда** $\Sigma m_s \rightarrow \max$

$\Sigma m_s = 0$ **низкоспиновый** комплекс
(**диамагнитный**)

Устойчивость высокоспиновых комплексов

Co^{3+} **выше**, чем Co^{2+}



Для **никеля** К.Ч. = 6, 5, 4

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ярко-зеленый

аналогичный цвет $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ сине-фиолетовый

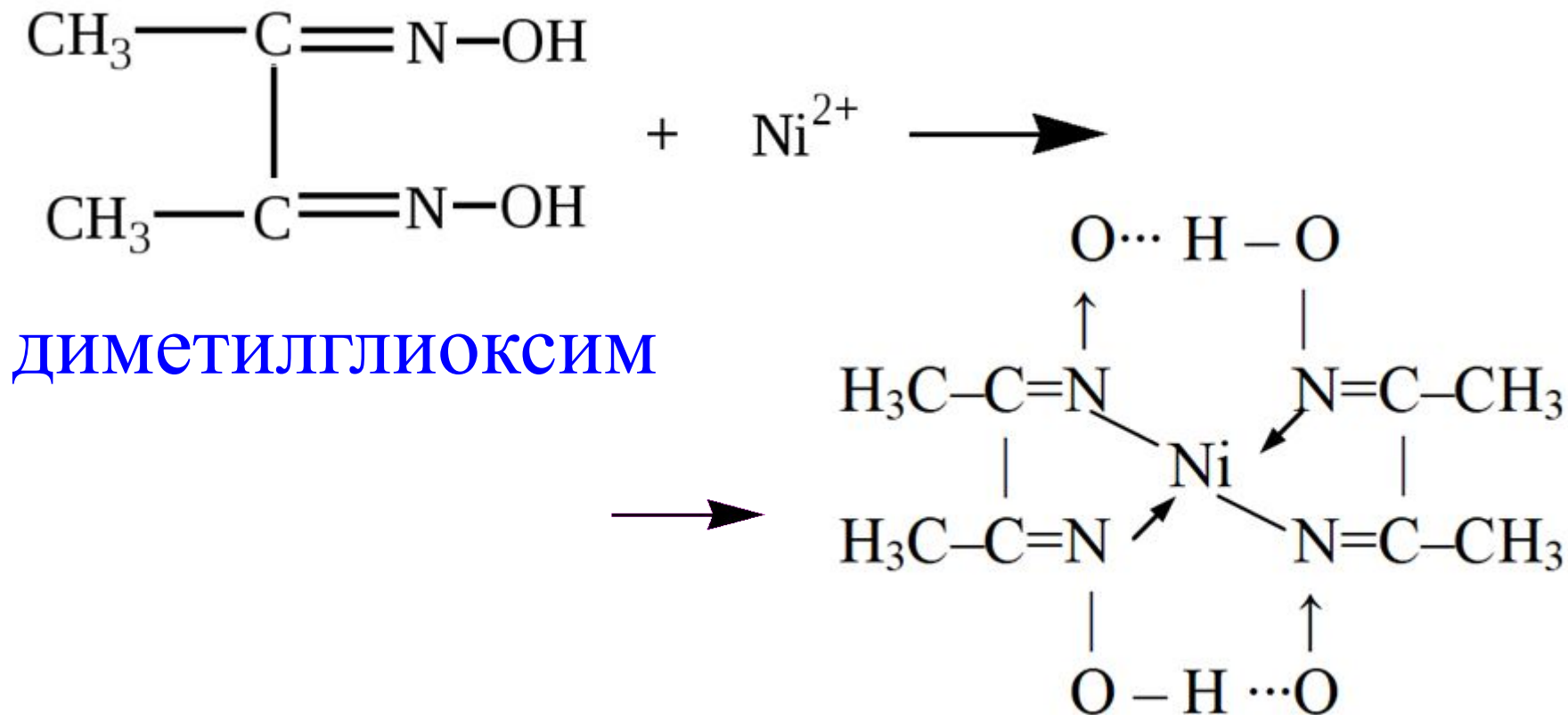
цвет зависит от состава лиганда

К.Ч. = 6 **катионные** комплексы

К.Ч. = 4 **анионные**



Реакция Чугаева

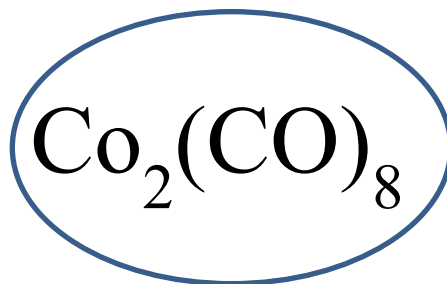


диметилглиоксимат Ni(II)

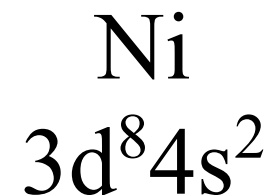
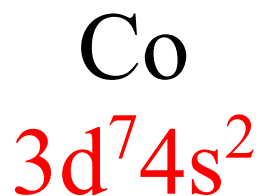
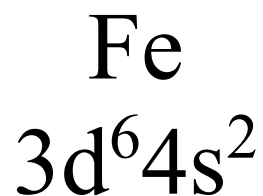
розовый осадок

Карбонилы

ЛИГАНДЫ – МОЛЕКУЛЫ CO

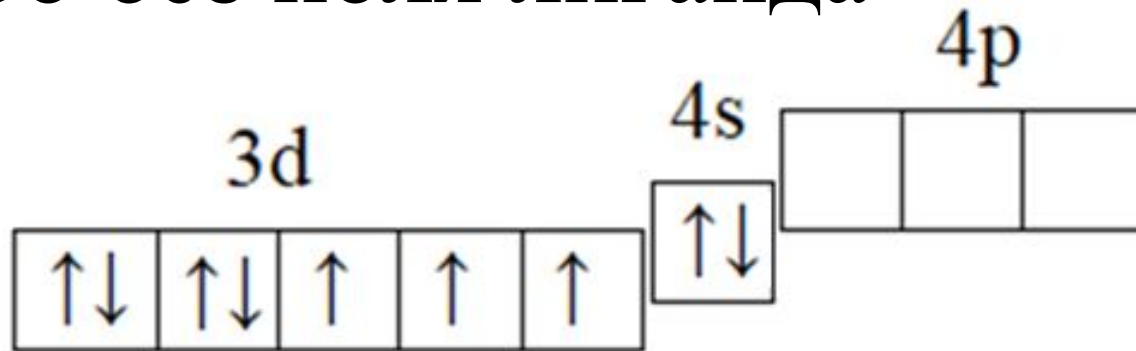


двухядерный

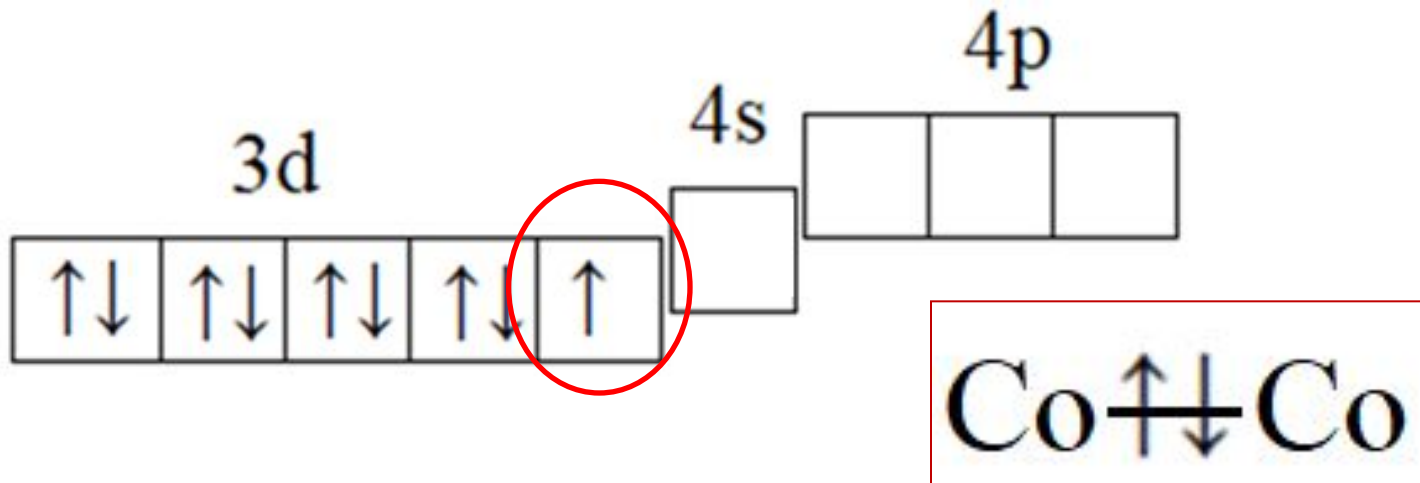


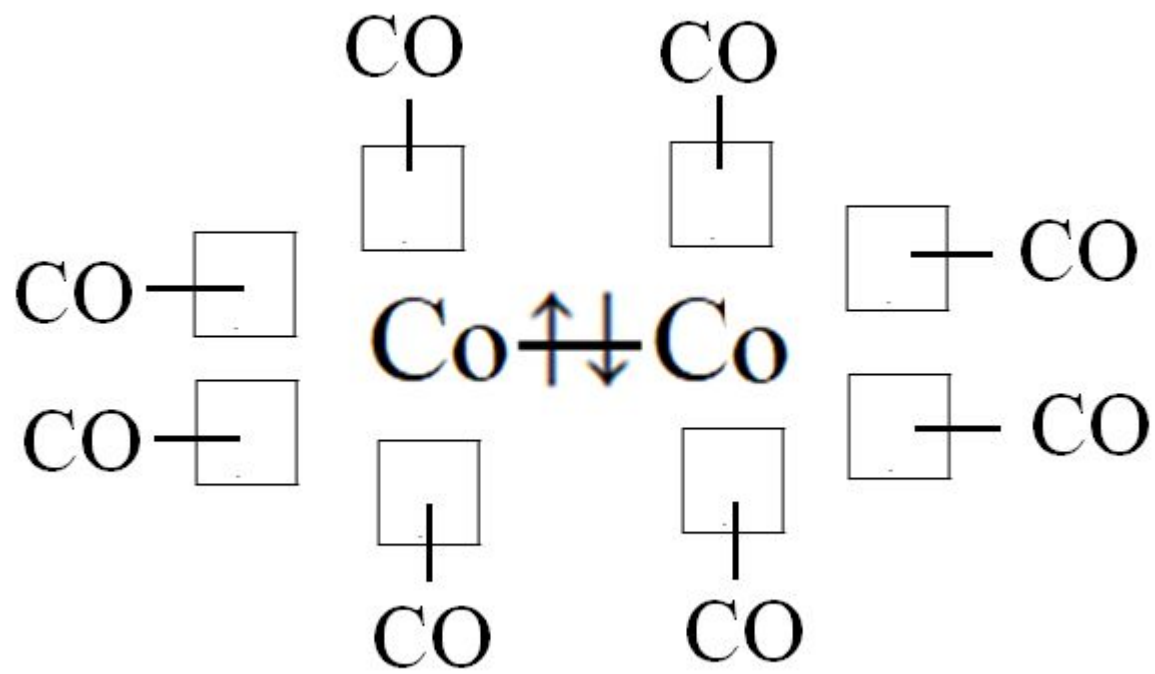
нечетное число $\bar{e}\bar{e}$

атом Co без поля лиганда



CO имеет **мощное поле** лиганда





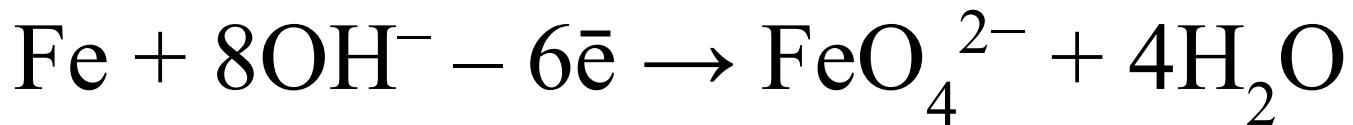
С.О. +6

FeO₃ – кислотный

реализуется в феррат-ионе FeO₄²⁻

Ферраты – соли несуществующей **H₂FeO₄**
железная кислота

Получение в сильнощелочной среде –
окисление Fe, Fe₂O₃, Fe(OH)₃



В кислой и нейтральной среде

FeO_4^{2-} — сильные окислители



$$\varphi^0 = +1,90 \text{ В}$$

превосходят
перманганаты

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = +1,51 \text{ В}$$

Нейтральная среда

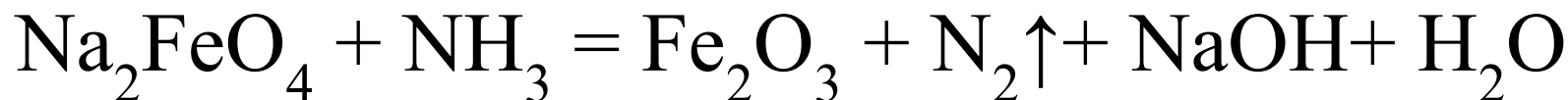
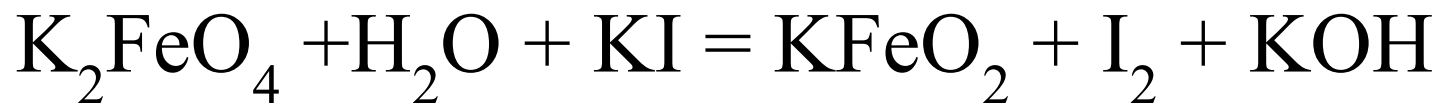


$$\varphi^0 = +0,90 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = +0,58 \text{ В}$$



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



C.O. +8

перферраты