

Железо, медь

24.10.2020

Железо. Общая информация

- Положение в Периодической системе: VIII B группа, 4-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ar}]4s^23d^6$
- Основные степени окисления: +2, +3. Менее устойчивая: +6.
- Известно с глубокой древности. Название "ghelgh" было в праиндоевропейском языке и, по всей видимости, не имеет слов-предшественников.
- Лат. "ferrum" - нет общепринятой версии происхождения.
- Англ. "iron" - во многих древних языках (напр. кельтском, греческом, санскрите) этот корень имел смысл "крепкий"/"сильный".

VIII B		
8	9	10
55,845 1,60 26 Fe ЖЕЛЕЗО 2 3 4 6	58,9332 1,64 27 Co КОБАЛЬТ 2 3 4 5	58,6934 1,69 28 Ni НИКЕЛЬ 2 3 4
101,07 1,63 44 Ru РУТЕНИЙ 2 3 4 5 6 7 8	102,906 1,68 45 Rh РОДИЙ 2 3 4 5 6	106,42 1,73 46 Pd ПАЛЛАДИЙ 2 4
190,23 1,67 76 Os ОСМИЙ 2 3 4 5 6 7 8	192,217 1,75 77 Ir ИРИДИЙ 2 3 4 5 6	195,084 1,84 78 Pt ПЛАТИНА 2 4 5 6

Железо. Применение

- Конструкционные материалы (сталь, чугун и другие сплавы; железобетон).
>90% от всей выплавки металлов в мире приходится на железо.
- Магнитные материалы (в т.ч. элементы памяти)
- Катализаторы:
 - Fe - производство аммиака по Габеру-Бошу; синтез алканов по Фишеру-Тропшу;
 - FeCl_3 - алкилирование и ацилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу)
- Аккумуляторы (напр. железо-никелевые) - невысокая эффективность, но высокая химическая стабильность и долговечность работы.

Железо. Получение

- 4-й по распространенности в земной коре (после O, Si и Al)
- Основные добывающие страны: Китай, Бразилия, Австралия, Индия.
- Производство стали: Китай - больше 50% от мирового.
- Добывают из минералов: Fe_2O_3 (гематит), Fe_3O_4 (магнетит), $\text{FeO}(\text{OH})$ (лимонит), FeCO_3 (сидерит). Из FeS_2 (пирит) получают серную кислоту.
- Основной путь выделения железа:
 - 1). $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow (t^\circ\text{C}) \quad 2\text{CO}\uparrow$
 - 2). $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightarrow (t^\circ\text{C}) \quad 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2\uparrow$
- Другие пути:
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow (t^\circ\text{C}) \quad 3\text{CO}\uparrow + \text{Fe} \text{ (загрязнено углеродом, серой и т.д.)}$$
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow (t^\circ\text{C}) \quad 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}\uparrow$$

Хим. свойства Fe⁰

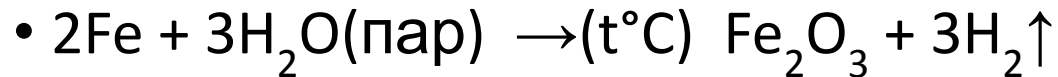
- Левее водорода в ряду напряжений. Похоже по свойствам на Mn.



На воздухе: $\text{FeCl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)Cl}_2$ (постепенно)

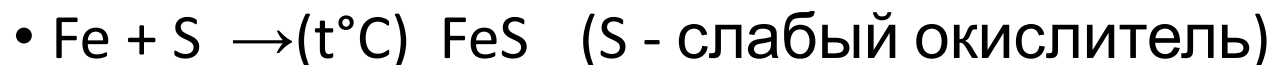
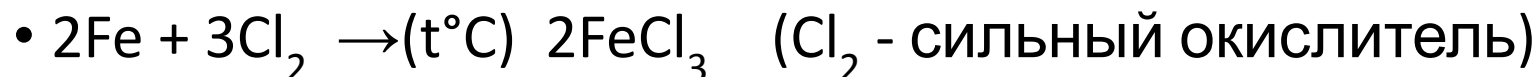
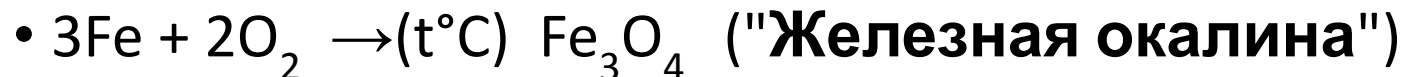


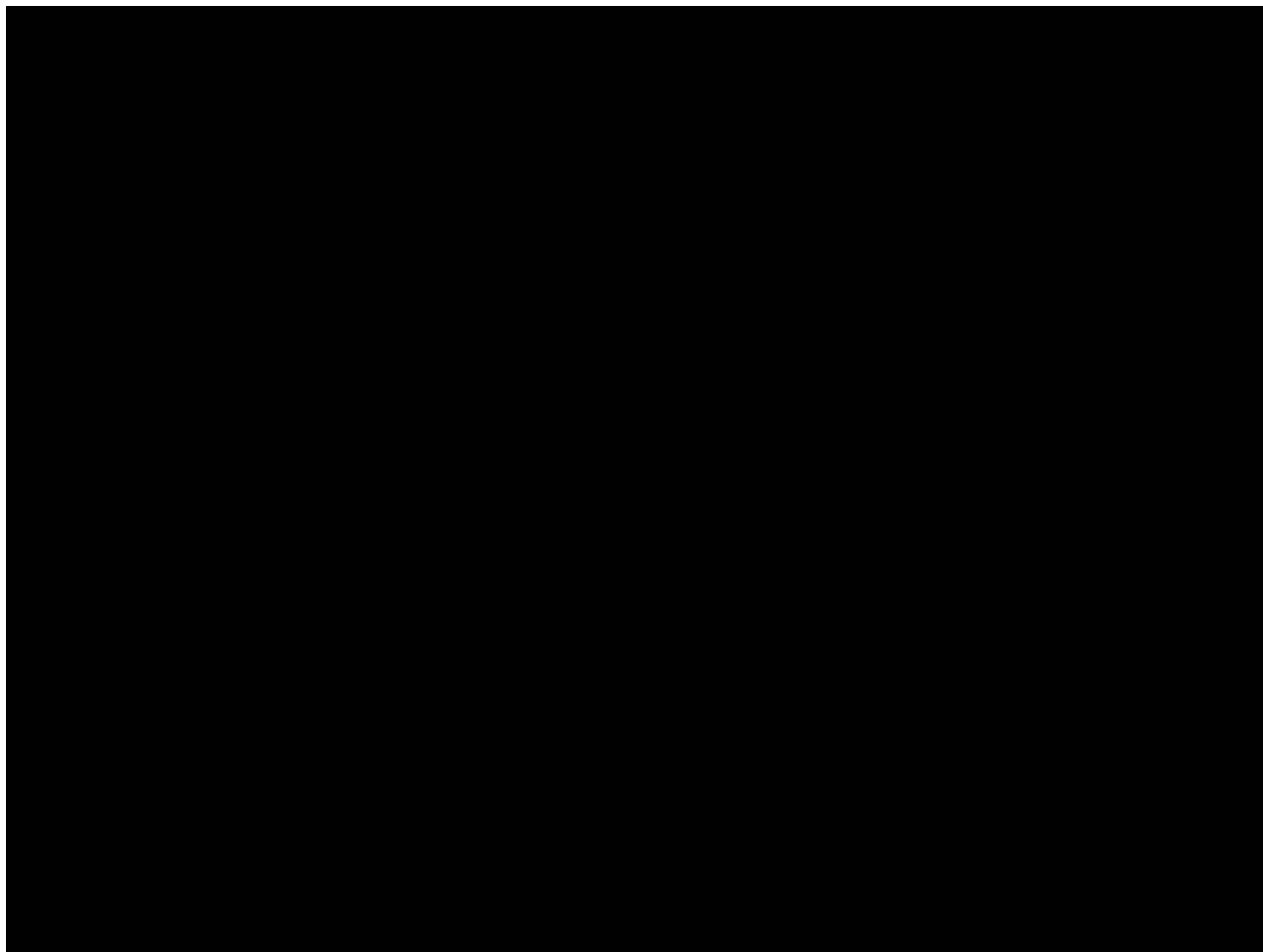
- Железо пассивируется H_2SO_4 (конц.) и HNO_3 (конц.) на холоду.



$\text{"Fe(OH)}_3\text{"} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (непостоянный состав). **"Ржавчина"**

Реакции с простыми веществами:





<http://files.school-collection.edu.ru/dlrstore/deb6e939-f8c8-fea7-fe24-7b2c80013fd7/index.htm>



<http://chemnet.ru/rus/teaching/zagorskii2/lesson0/v011.html>

Хим. свойства Fe^{+2}

- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – основной гидроксид, в воде нерастворим
- С растворами кислот реагирует, с р-рами щелочей – нет.
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}(\text{изб.}) = \text{не идёт}$
- Но! Идёт $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ (В щелочной среде - очень быстро)
- Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$:
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH}(\text{изб.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow (\text{грязно-зеленый}) + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{изб.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Пример комплекса Fe^{2+} :
 $\text{FeSO}_4 + 6\text{KCN} \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (гексацианоферрат(II) калия,
"желтая кровяная соль")



$\text{Fe}(\text{OH})_2$



$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

ХИМ. СВОЙСТВА Fe^{+2}

Осадки с катионом Fe^{2+} :

- 1. $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}\downarrow (\text{черный}) + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Сульфид железа(II) растворяется в сильноокислой среде:
 $\text{FeS} + 2\text{HCl}(20\% \text{ р-р}) \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
- 2. $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{FeCO}_3\downarrow (\text{зеленый}) + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$



FeCO_3

Примеры восстановительных свойств Fe^{+2} :

- $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{FeCl}_2 + \text{Br}_2(\text{водн.}) \rightarrow \text{FeBr}_3 + \text{FeCl}_3$

Задание на дом: самостоятельно уравнивать

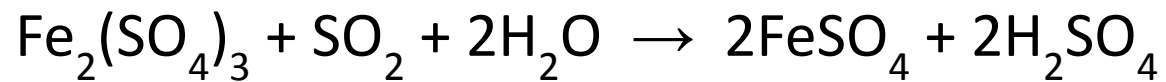
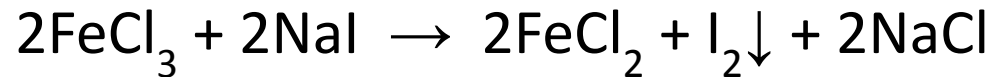
ХИМ. СВОЙСТВА Fe^{+3}

- Fe_2O_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – считаются амфотерными, но на деле ни оксид, ни гидроксид в щелочах не растворяются.
- Fe_2O_3 инертен из-за прочной кристаллической решетки (как Cr_2O_3)
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – из-за быстрого "старения" (его реальная формула - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
- **Старение** осадка – постепенная потеря осадком кристаллизационной воды. Обычно сопровождается снижением реакционной способности. Очень характерно для гидроксидов переходных металлов.
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3$ (желтая окраска) + $3\text{H}_2\text{O}$
 - $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
 - Осаждение гидроксида:
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{KOH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$$
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$
 - Fe^{3+} тоже не образует аммиачных комплексов!

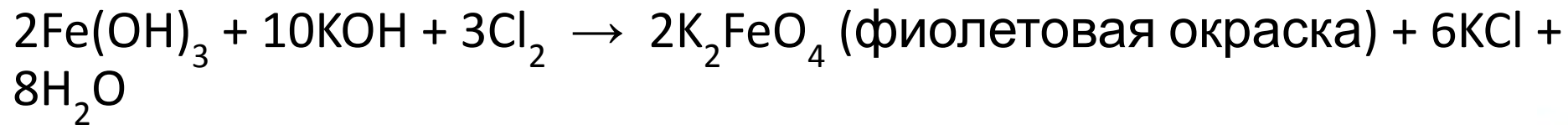


Хим. свойства Fe⁺³

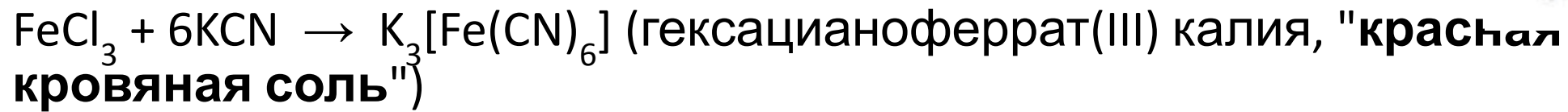
- Железо(+3) может быть окислителем:



- Может быть восстановителем (только в щелочной среде!):



- Пример комплекса Fe³⁺:



$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Хим. свойства Fe^{+6}

- H_2FeO_4 ("железная кислота") и оксид FeO_3 не существуют.

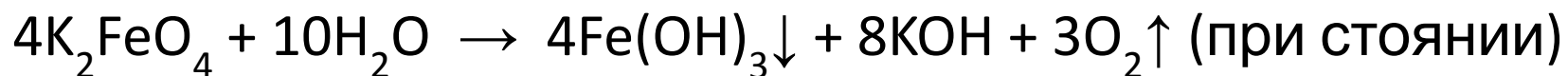
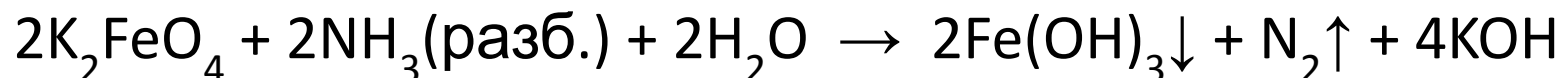
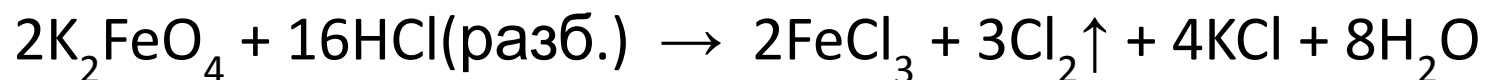
Соли FeO_4^{2-} (ферраты) устойчивы в сильнощелочных растворах, могут быть выделены в твердом виде

- Получение:



Окислительная щелочная плавка!

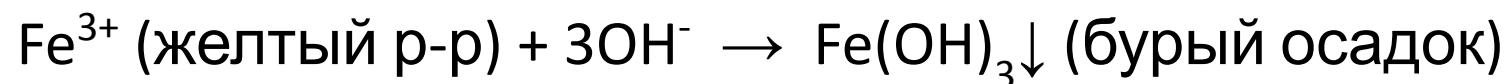
Очень сильный окислитель:



K_2FeO_4

Качественные реакции на Fe^{3+} :

- Самая неспецифичная:

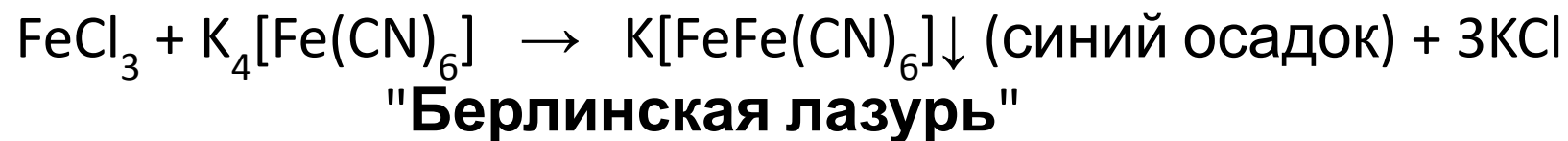


- С роданидом (тиоцианатом)



$\text{Fe}(\text{SCN})_3$

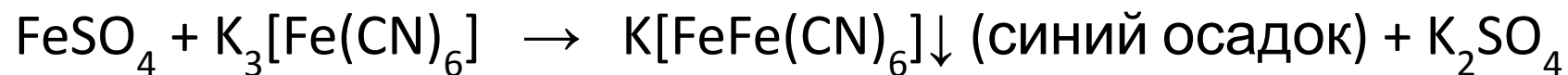
- С желтой кровяной солью:



Берлинская
лазурь

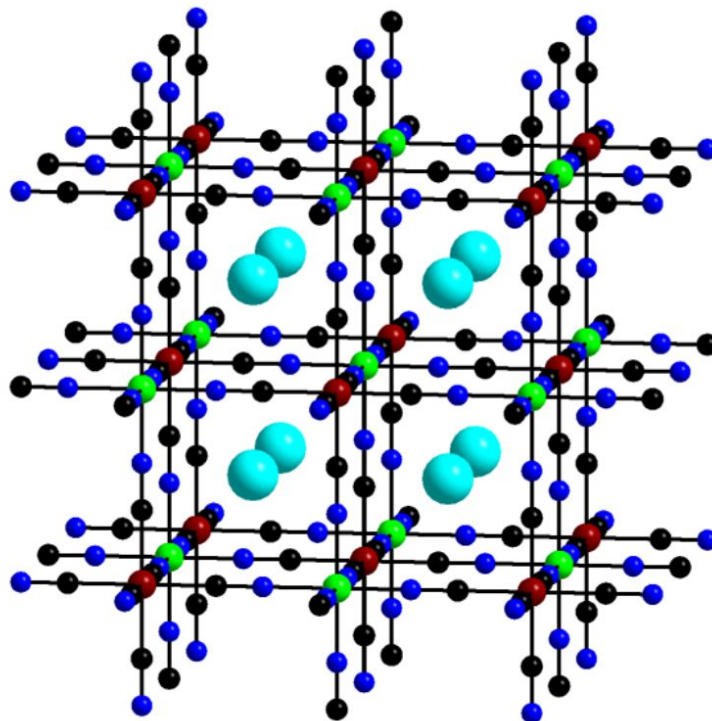
Качественная реакция на Fe^{2+} :

- С красной кровяной солью:



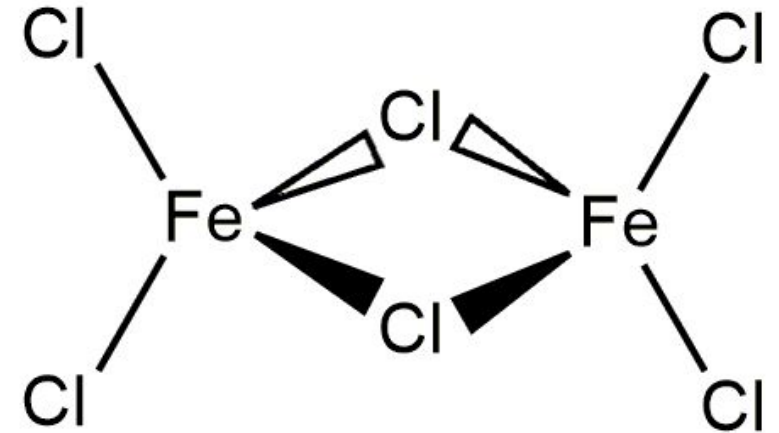
"Турнбулева синь"

- "Турнбулева синь" = "Берлинская лазурь" по составу и строению

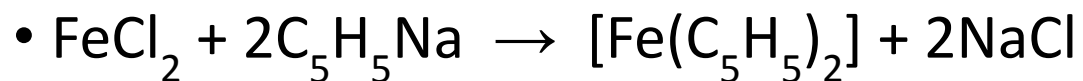


Железо. Необычные реакции

- $2\text{FeCl}_3(\text{тв.}, \text{бев.}) \xrightarrow{(300^\circ\text{C}, \text{вакуум})} \text{Fe}_2\text{Cl}_6\uparrow$
- Имеет молекулярное строение
- Fe^{3+} находится в тетраэдрическом окружении
- Аналог B_2H_6

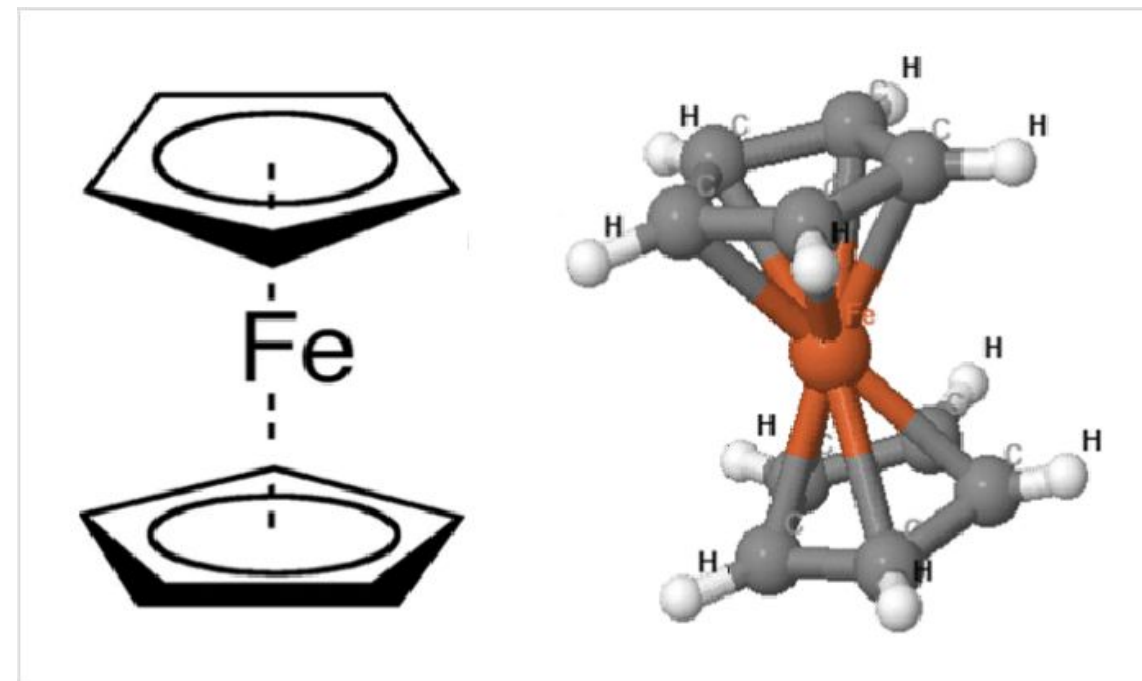


Железо. Необычные реакции



Ферроцен

- Комплекс вида «сэндвич»
- Устойчив на воздухе, в кислотах-неокислителях, в щелочах.



Ферроцен

- Использование: присадка к автомобильным топливам, стабилизирующая добавка к органическим полимерам
Его производные - катализаторы в органических реакциях

Медь. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: IB группа, 4-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ar}]4s^13d^{10}$ ("проскок" электрона!)
- Основные степени окисления: +1, +2. Очень неустойчива +3.
- Происхождение названия: лат. "Cuprum" произошло от названия острова Кипр. Происхождение славянского "Медь" неизвестно.

I B
11
63,546
1,77
29 Cu
МЕДЬ
1 2 3
107,868
1,79
47 Ag
СЕРЕБРО
1 2 3
196,967
1,93
79 Au
ЗОЛОТО
-1 1 3 5

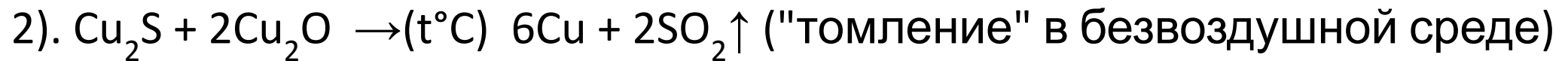
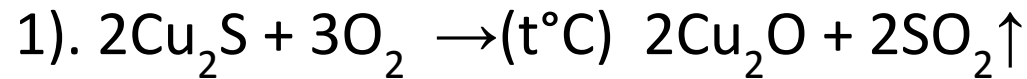
Медь. Применение

- Электропровода и электротехника; припой (латунь - сплав меди с цинком)
- Конструкционные материалы - водопроводные трубы; покрытие крыш и фасадов зданий; изделия из бронзы (бронза - сплав меди с оловом)
- Чеканка монет (медь, медно-никелевые сплавы)
- Катализаторы: $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ - димеризация ацетилена в винилацетилен; порошок Cu - синтез полиацетилена (проводящий полимер).

Есть перспектива замены платины и палладия медью в каталитических процессах.

Медь. Получение

- 25-я по распространенности в земной коре
- Основные добывающие страны: Чили, Китай, Перу, США.
- Добывают из сульфидных минералов: CuFeS_2 (халькопирит), Cu_2S (халькозин), Cu_5FeS_4 (борнит).
- Другие известные минералы: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (малахит), $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (азурит).
- Основной путь выделения:



3). Электролитическое рафинирование - очистка меди:



Хим. свойства Cu⁰

- Медь находится правее водорода в ряду напряжений металлов.
- Не растворяется в щелочах и кислотах-неокислителях, кроме HCl конц:



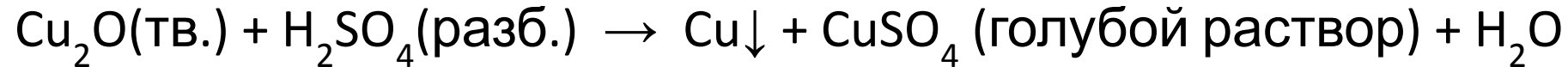
- С водой не реагирует даже при нагревании
- $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Реакции с простыми веществами:

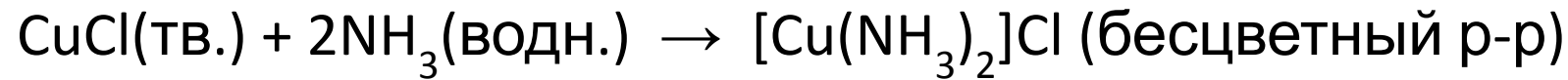
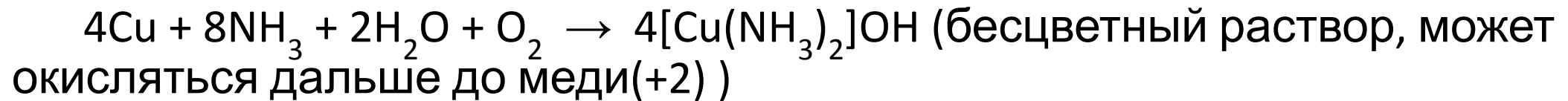
- $2\text{Cu} + \text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{CuO}$ (до 1000°C. Выше - Cu₂O)
- $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{CuCl}_2$ (В недостатке - CuCl)
- $2\text{Cu} + \text{S} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Cu}_2\text{S}$ (идёт медленно и плохо)

Хим. свойства Cu^{+1}

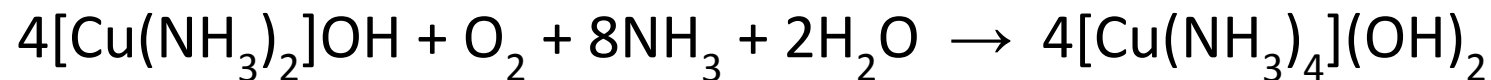
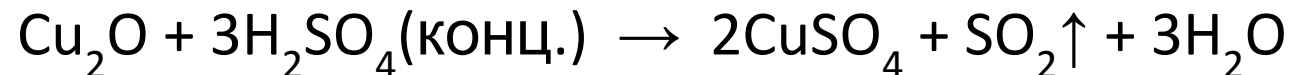
- Аквакомплекс Cu^{+} в водном растворе неустойчив, диспропорционирует:



- В растворе устойчив аммиачный комплекс:

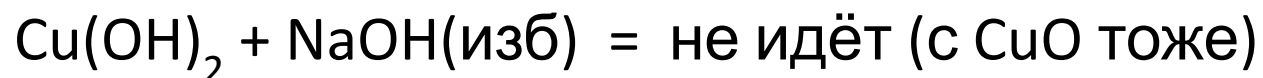
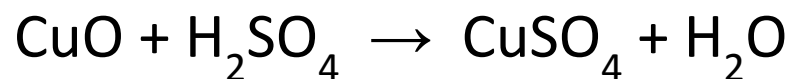
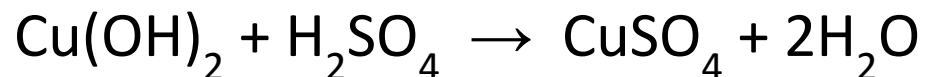


- Медь (+1) проявляет свойства восстановителя:



Хим. свойства Cu^{+2}

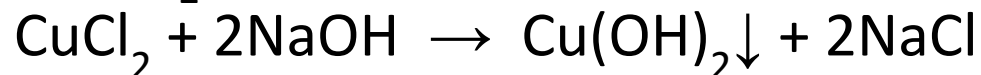
- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - голубой "объемный" осадок, растворяется в кислотах, не растворяется в щелочах:



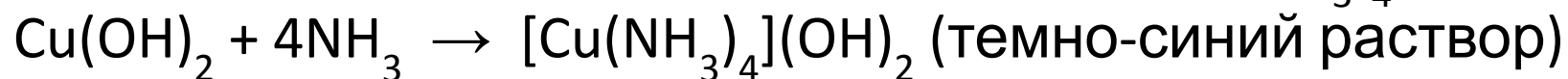
- При долгом стоянии или кипячении разлагается до оксида:



- $\text{Cu}(\text{OH})_2$ осаждается щелочами:



- Образует прочный аммиачный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$



CuO

Хим. свойства Cu^{2+}

Осадки с катионом Cu^{2+} :



Выпадает даже из H_2S и не растворяется даже в конц. HCl !

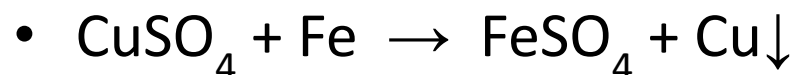


$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

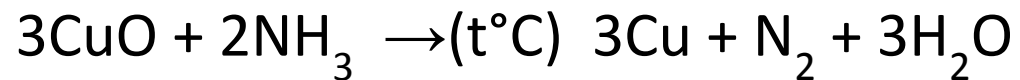


Средний карбонат CuCO_3 из водного раствора выпасть не может (гидролиз).

Окислительные свойства меди (+2) :

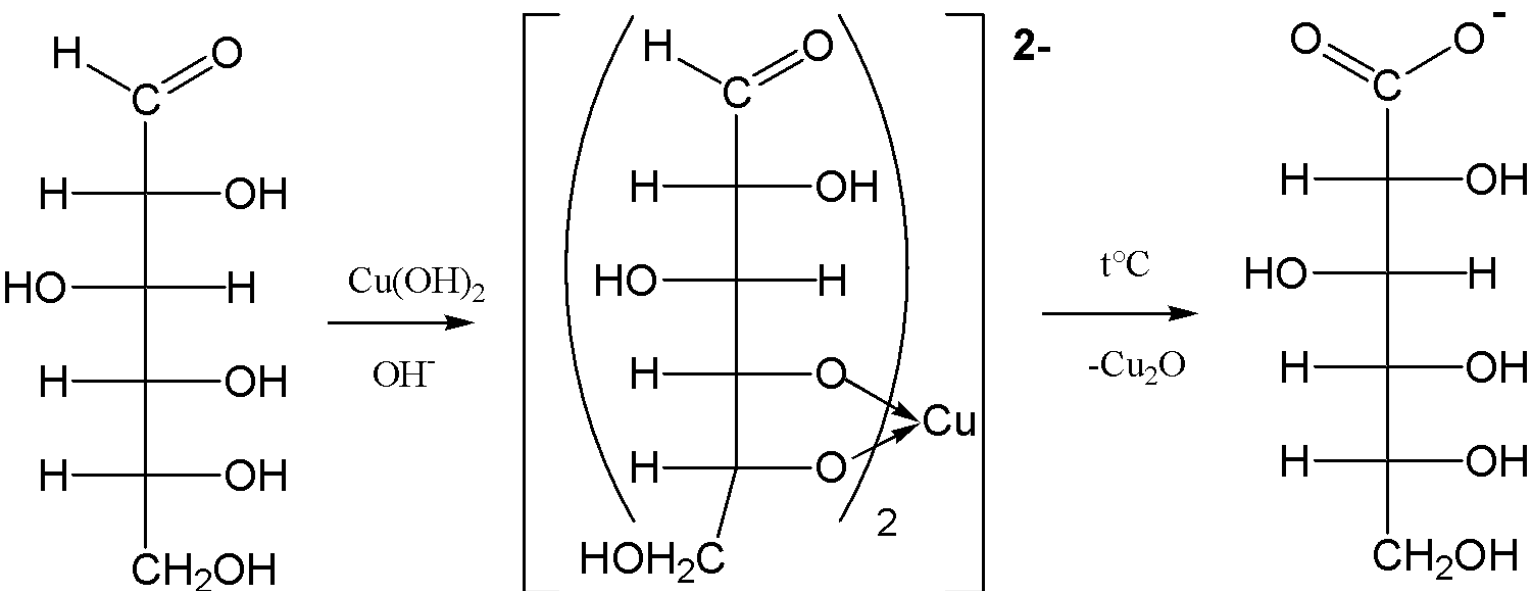


- CuO - окислитель при нагревании:



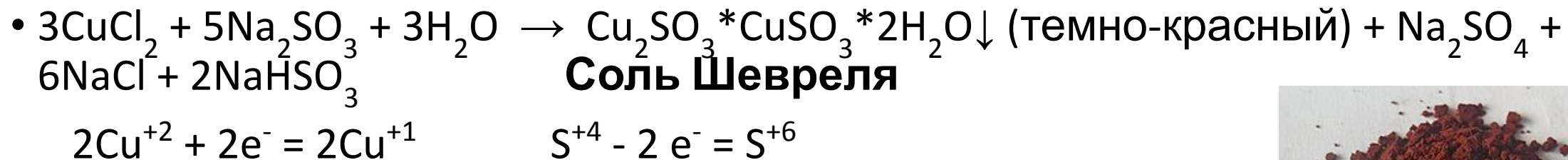
CuI

Медь. Необычные реакции

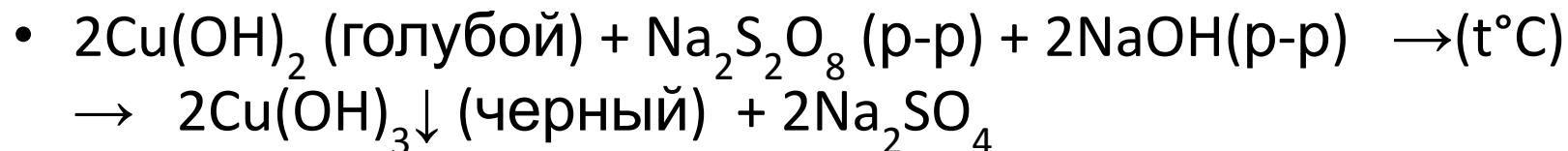


- Голубой осадок $\rightarrow$ синий раствор $\rightarrow (t^\circ\text{C})$ красный осадок
- Идёт через стадию образования хелатного комплекса!
- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{p-p}) + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}(\text{p-p}) \rightarrow (t^\circ\text{C}) \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}(\text{p-p}) + \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$

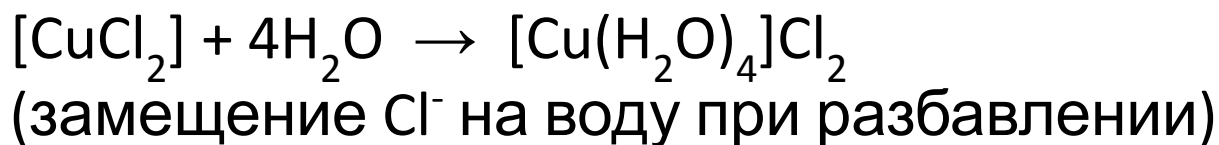
Медь. Необычные реакции



Соль
Шевреля



- Конц. раствор CuCl_2 - зеленый
Разб. раствор CuCl_2 - голубой



CuCl_2 (конц.)

Успехов!