



Общая характеристика элементов VIIIБ-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)

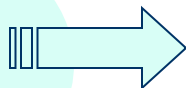
Рост устойчивости низших ст.ок.

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, °C								
1539	1495	1455	2607	1963	1554	3027	2443	1772



Железо



Кобальт



Никель



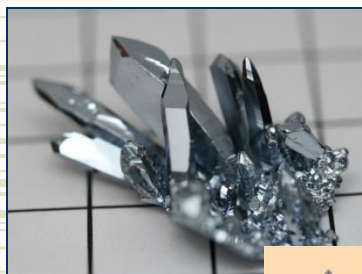
Платина

Рутений

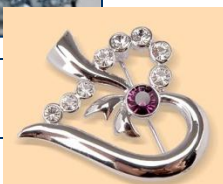


АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ

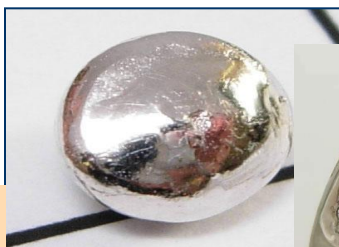
Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
В ЭХРН:								
$\phi^\circ, \text{В}$ M^{2+}/M			$\phi^\circ, \text{В}$ Ru^{2+}/Ru	$\phi^\circ, \text{В}$ Rh^{3+}/Rh	$\phi^\circ, \text{В}$ Pd^{2+}/Pd			
-0,41	-0,28	-0,23	+0,45	+0,86	+0,99	—	—	—
$\text{M} + 2\text{H}_3\text{O}^+ =$ $= \text{M}^{2+} + \text{H}_2\uparrow +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



Осмий



Родий



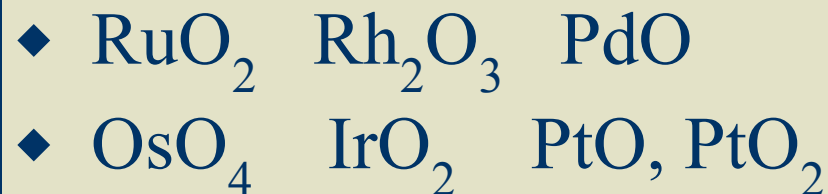
Палладий



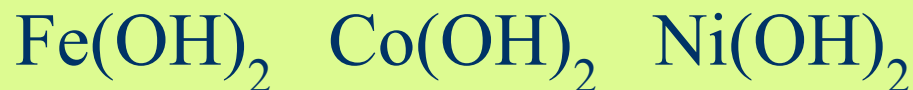
Иридий



Оксиды



Гидроксиды



белый

розовый

зеленый



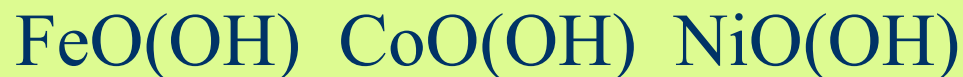
+воздух



+H₂O₂



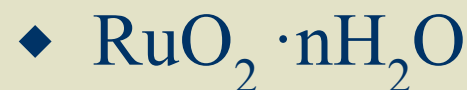
+Br₂



бурый

коричневый

черный



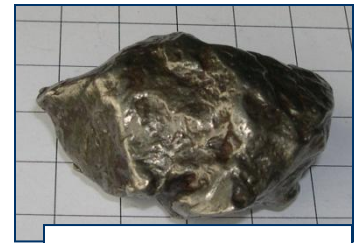
Комплексные соединения

	КЧ	Примеры		КЧ	Примеры
Fe^{II}	6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Ru^{IV}	6	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$
Fe^{III}	6	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Rh^{III}	6	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$
Co^{II}	4	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	Pd^{II}	4	$[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Co^{II}	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Os^{VIII}	6	$[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
Co^{III}	6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Ir^{IV}	6	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
Ni^{II}	4	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Pt^{II}	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
Ni^{II}	6	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	Pt^{IV}	6	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

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 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

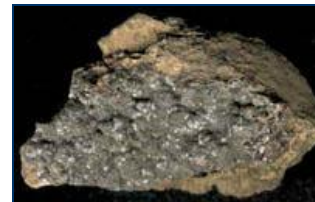


ЛИМОНИТ



Гематит

- ◆ Гематит Fe_2O_3
- ◆ Магнетит $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}})\text{O}_4$
- ◆ Гётит $\text{FeO}(\text{OH})$
- ◆ Сидерит FeCO_3
- ◆ Лимонит $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$



Сидерит



Гётит



Пирит



Пирротин



Пентландит



Эритрин

- ♦ *Пирротин* $\text{Fe}_{0,877}\text{S}$
- ♦ *Пирит* $\text{Fe}(\text{S}_2)$
- ♦ *Смальтин* $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$
- ♦ *Кобальтин* CoAsS
- ♦ *Арсенопирит* NiAsS
- ♦ *Никелин* NiAs
- ♦ *Хлоантит* $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$
- ♦ *Пентландит* $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$



Хлоантит



Гарниерит

- ♦ *Эритрин*
 $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- ♦ *Гарниерит*
 $(\text{Mg}, \text{Ni})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
- ♦ 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 O₂:

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

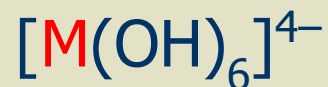
В ЭХРН: Ga, Fe, Cd ... Co, Ni ... Sn... H

Взаимодействие с кислотами-неокислителями:

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

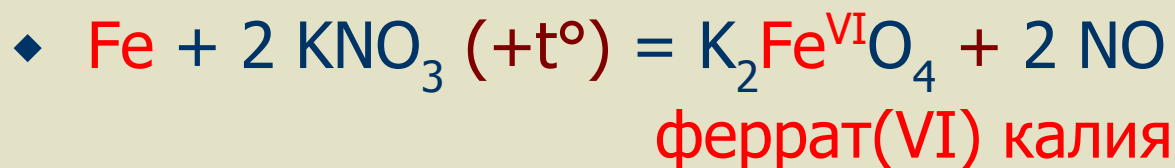
С конц. р-рами щелочей (Fe, Co):

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



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^{VIII} в недостатке, напр. FeO_{1+x} ; $x \approx 0,1$)

☐ $t^\circ, O_2(\text{возд.})$
 $t^\circ, O_2(\text{возд., } H_2O, \text{кат.})$

☐ $t^\circ, O_2(\text{возд.})$

☐

Fe_3O_4

Co_3O_4

$NiO(OH)$

☐ t°

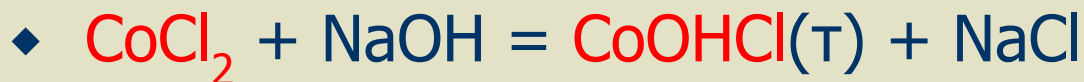
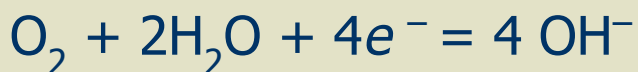
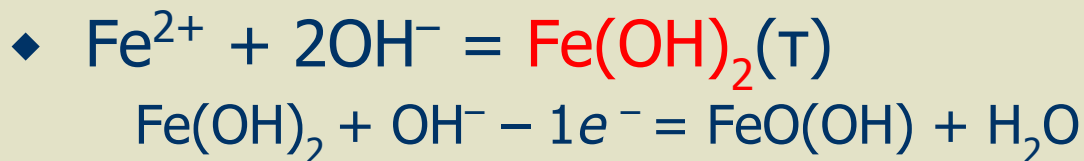
$NiO_2 \cdot nH_2O$

обращенные шпинели

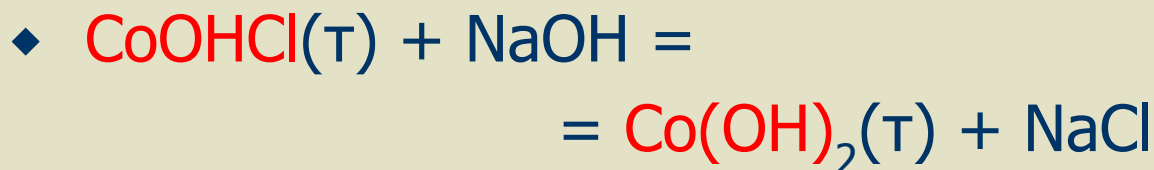
$(M^{II}M_2^{III})O_4$

$(M^{II}Fe_2^{III})O_4$; M – Mg, Zn, Mn, Ni...

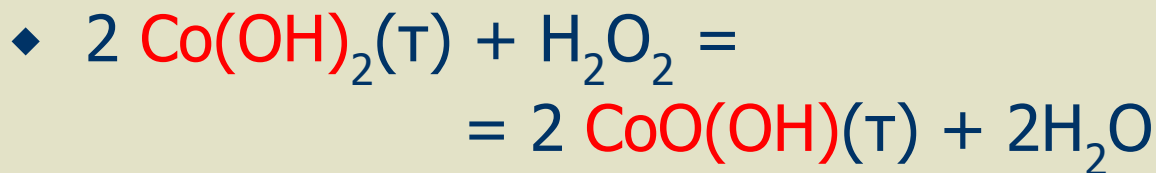
Гидроксиды



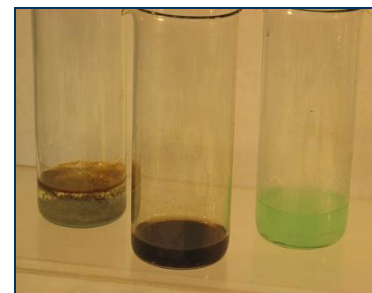
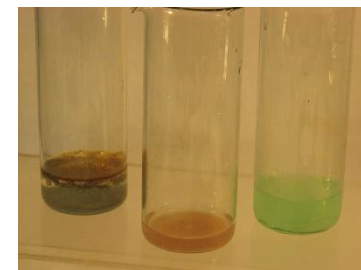
синий



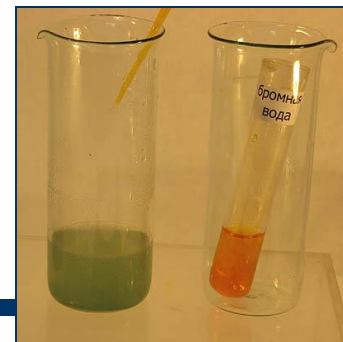
розовый



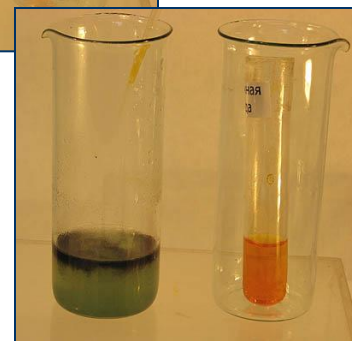
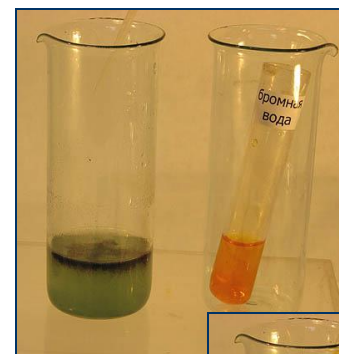
коричневый



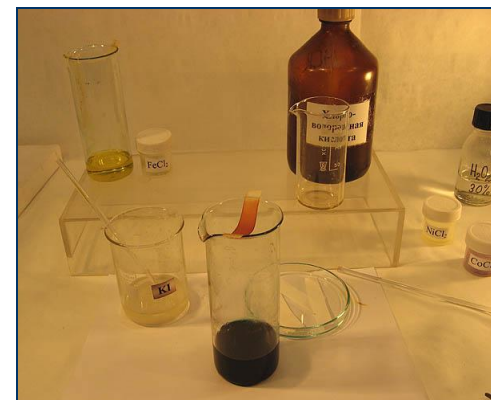
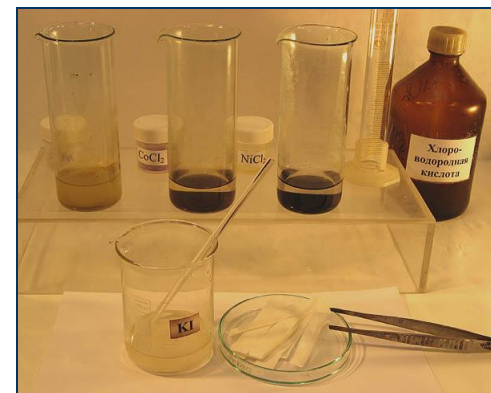
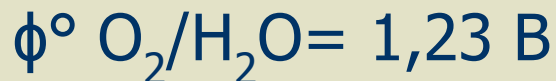
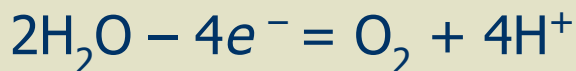
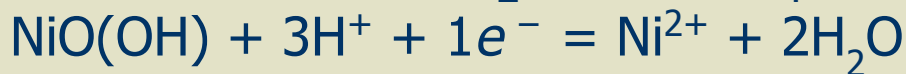
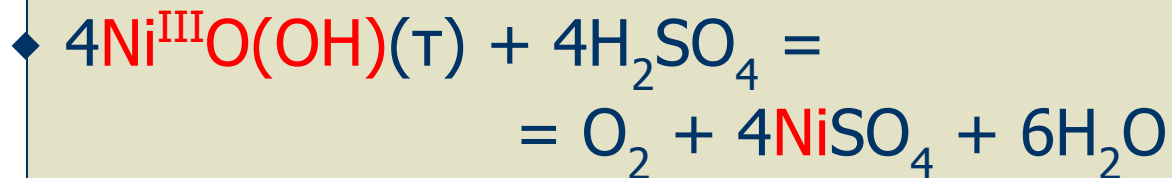
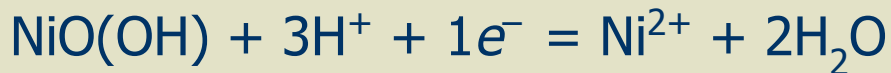
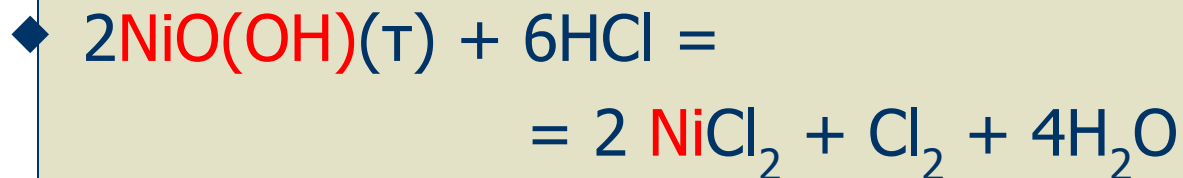
Гидроксиды никеля



- ◆ 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
- ◆ $\phi^\circ \text{NiO(OH)/Ni(OH)}_2 = 0,78 \text{ B}$
- ◆ $\phi^\circ \text{Br}_2/\text{Br}^- = 1,09 \text{ B}$

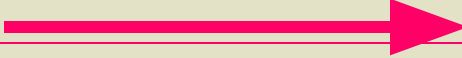


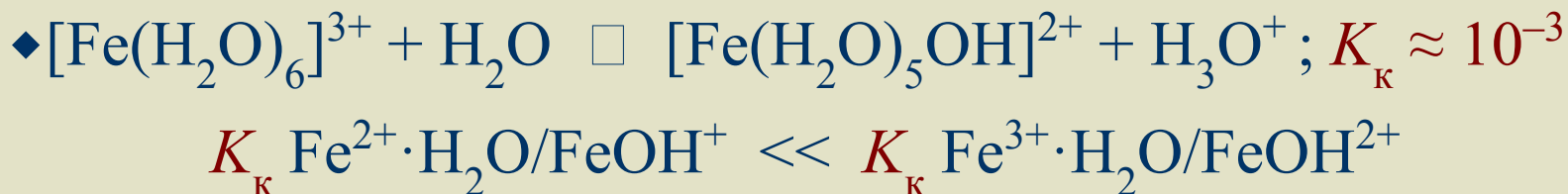
Окислительные свойства



Состояние ионов в растворе

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


рост основных свойств



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



2÷3

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

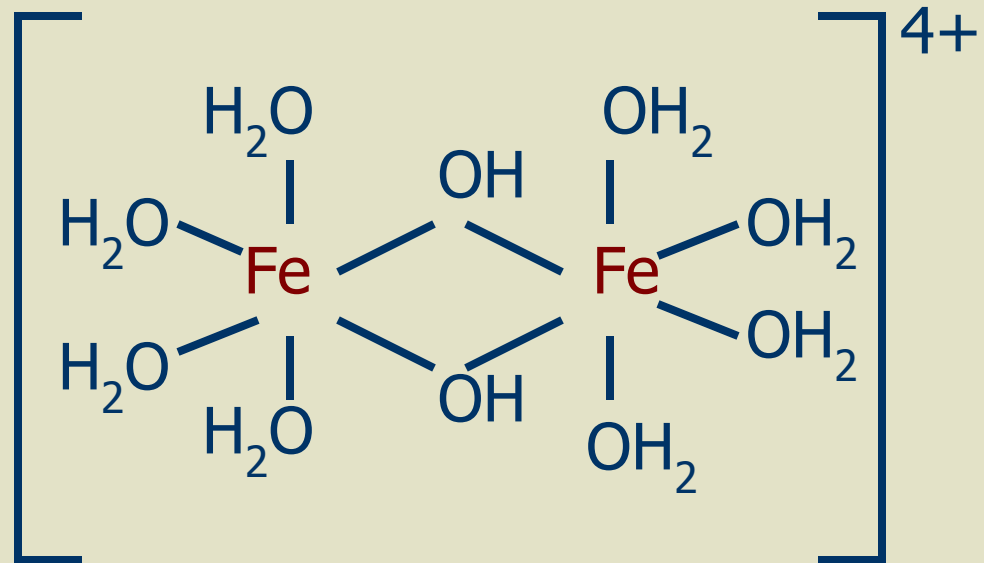


$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (многоядерный компл.; желт.)



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

pH > 3



Комплексные соединения железа



смесь комплексов 4-х видов

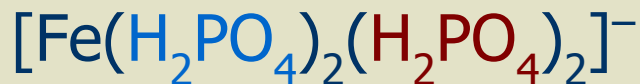
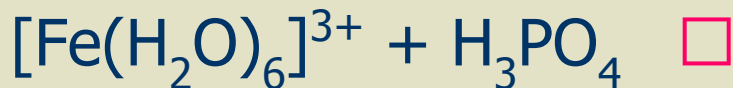
$$\beta_3 \approx 10^5$$



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

Получение и разрушение тиоцианатного к-са Fe(III)





бидент. и монодент.



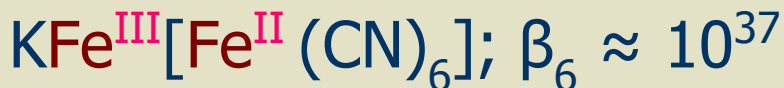
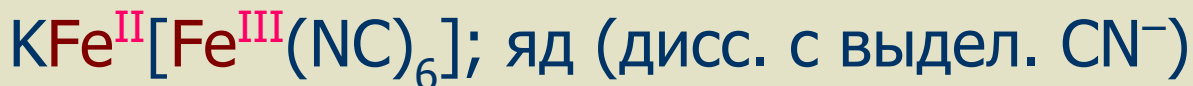
бидент.



бидент.



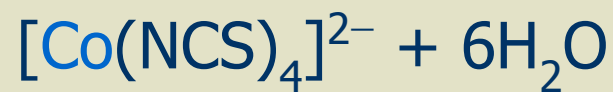
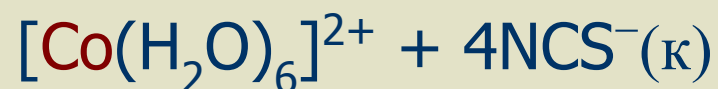
синий осадок (берлинская лазурь, турнбуллева синь)





Комплексные соединения кобальта

- ♦ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ d^2sp^3 розовый
□ + CaCl_2
- ♦ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ sp^3 фиолет.
□ + CaCl_2
- ♦ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ sp^3 синий
□ + CaCl_2
- ♦ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sp^3 темно-синий
- ♦ При нагревании $\text{Co}[\text{CoCl}_4]$

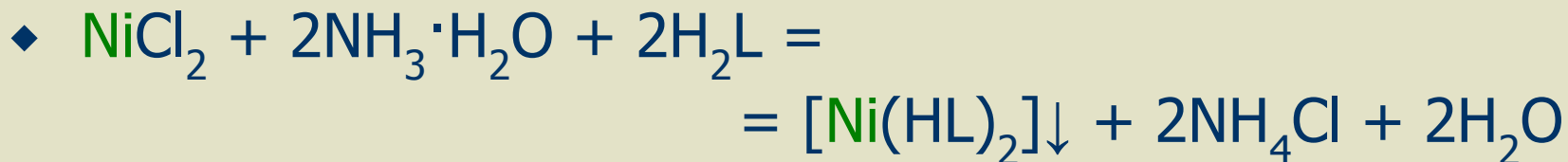
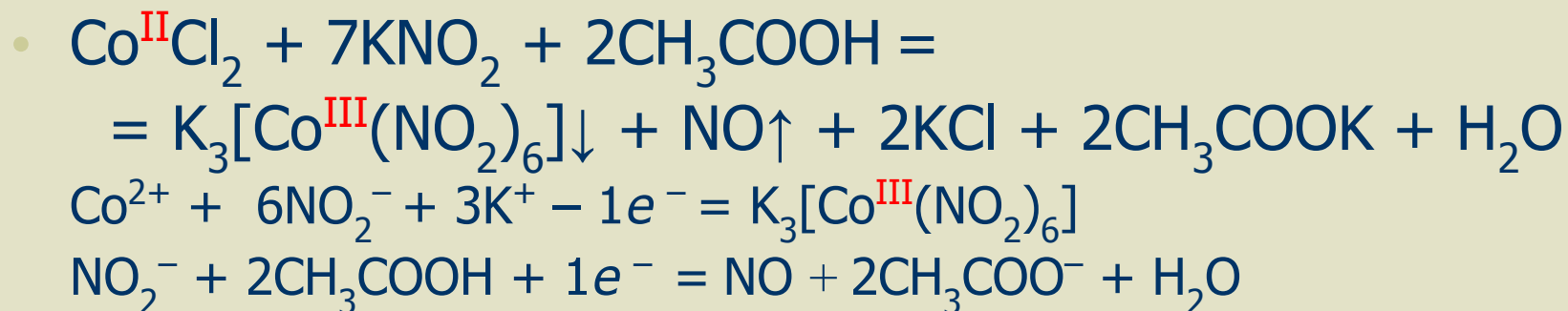


синий, sp^3 , $\beta_4 \approx 10^2$

Комплексы кобальта(III) более устойчивы

- ♦ $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ♦ $\beta_6 \approx 10^5 < \beta_6 \approx 10^{36}$
- ♦ $2\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 + 12 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 =$
 $= 2[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})\text{Cl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 1e^- = [\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- = 2\text{OH}^-$
- ♦ **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

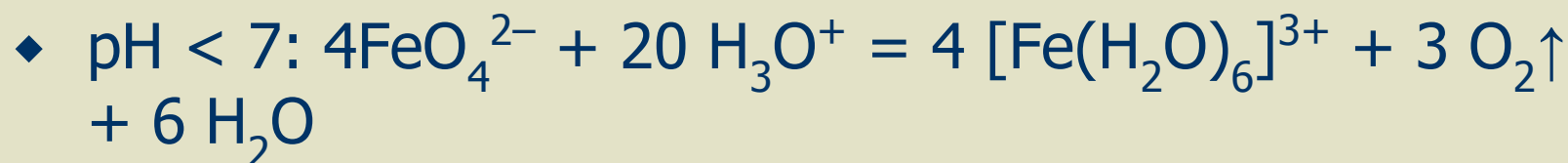


H_2L – диметилглиоксим $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$

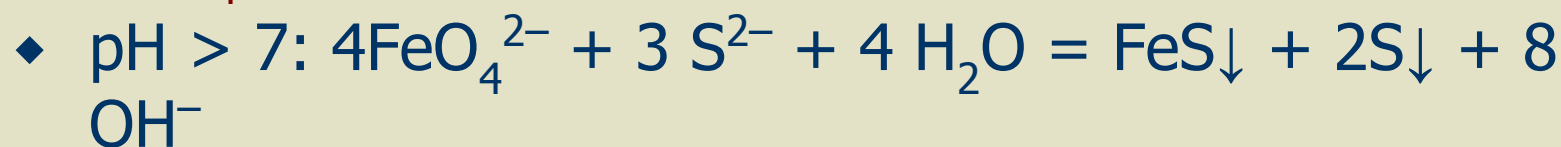
(см. «Компл.соединения. Хелаты»)

Окислительно-восстановительные свойства

Fe^{VI} – сильный окислитель



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



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

Fe^{III} – мягкий окислитель



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