

d – елементи VIII групи

Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення	Елемент	Валентні підрівні	Ступені окиснення
Fe	$3d^6 4s^2$	+2, +3, +6	Co	$3d^7 4s^2$	+2, +3	Ni	$3d^8 4s^2$	+2, +3
Ru	$4d^7 5s^1$	+4, +6, +8	Rh	$4d^8 5s^1$	+3	Pd	$4d^{10} 5s^0$	+2, +4
Os	$5d^6 6s^2$	+4, +6, +8	Ir	$5d^7 6s^2$	+3, +4	Pt	$5d^9 6s^1$	+2, +4

Fe

Co

Ni

	Fe	Co	Ni
ат. %	2,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
$r_{\text{ат.}}$, пм	126	125	124
$t_{\text{пл.}}$, °C	1539	1492	1455
ρ г/см ³	7,87	8,90	8,91
E^0 , В $\text{Me}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Me}$	-0,44	-0,29	-0,25

Fe за розповсюдженням займає 4 місце серед всіх елементів (після O, Si, Al) та 2 місце серед металів

Інколи зустрічається у вільному стані

Більша частина Fe знаходиться у різноманітних алюмосилікатах

Fe_3O_4 - магнетит (магнітний залізняк)

Fe_2O_3 - гематит (червоний залізняк)

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (FeOOH) - лимоніт (бурий залізняк)

FeCO_3 - сідерит

FeS_2 - пірит (залізний колчедан)

Організм людини – 3г Fe

CoAsS – кобальтин (кобальтовий блиск)

$(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ – кобальт-пентландит

$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ – залізо-нікелевий колчедан

NiAs - нікелін

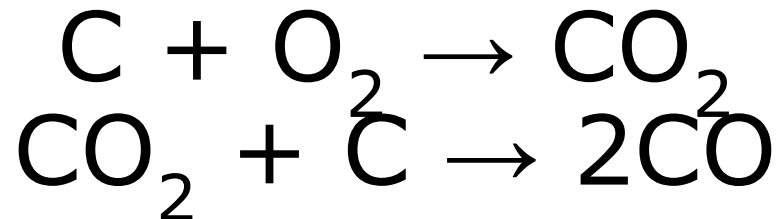
Добування

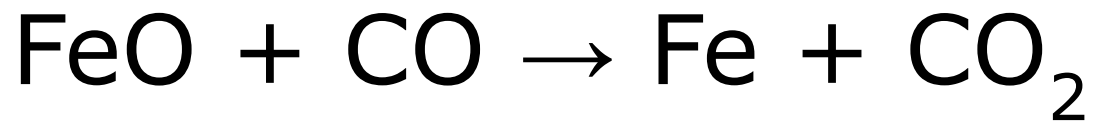
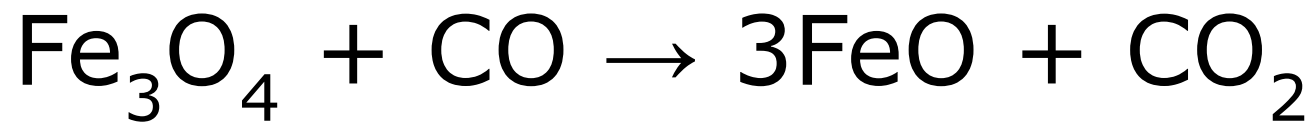
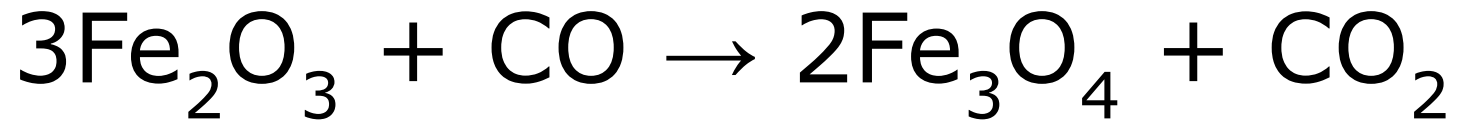
У техніці переважно використовують
сталь,
тобто Fe, що містить $\sim 1\%$ C (до $2,1\%$ C)

I етап

Відновлення залізної руди

руда + кокс + флюс(CaCO_3)





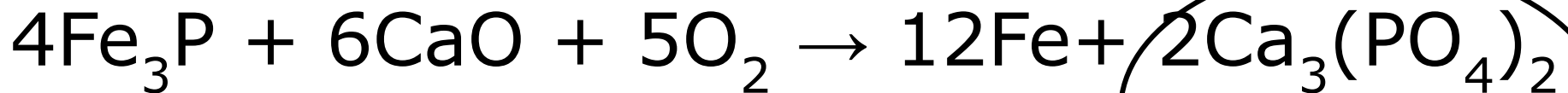
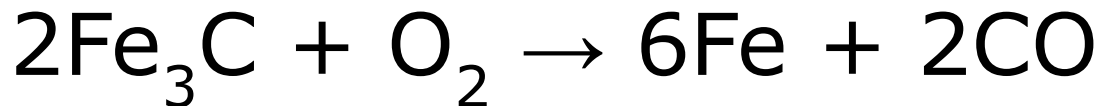
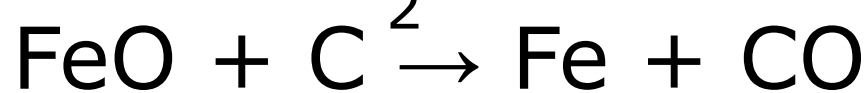
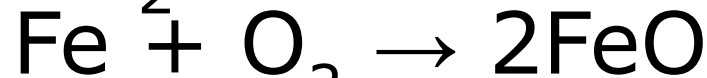
чавун (3 – 4% C)



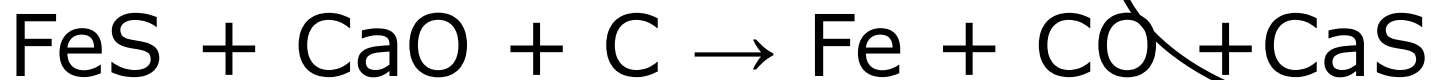
II етап

Переробка чавуна у сталь
Конверторний, мартенівський,
електрометалургійний

O_2 – окисник

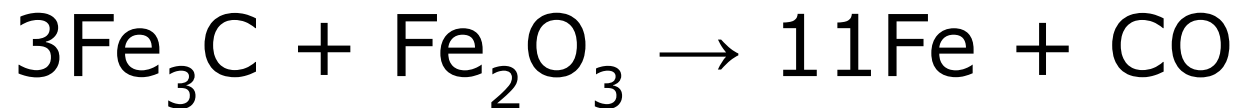


шлак



Більшість сучасних спеціальних сталей виплавляються у електричних печах або мартенівським способом

чавун + металічний лом + легуючі добавки + руда

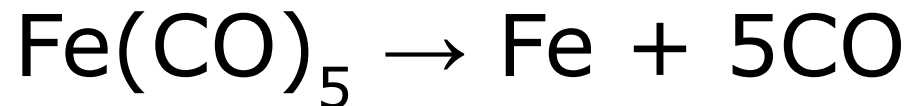
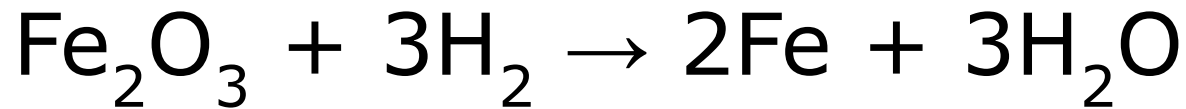


Легуючі добавки Cr, Ni, Mn, Si, V, Mo

Пряме відновлення



Чисте Fe



електроліз водних розчинів солей

Co і Ni зазвичай у рудах разом

На кінцевому етапі утворюються



Co і Ni відновлюють карбоном в електрופечах

Потім очищують електролізом з водних розчинів CoSO_4 і NiSO_4

Чисті Co і Ni – отримують розкладом карбонілів $\text{Ni}(\text{CO})_4$ і $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Властивості

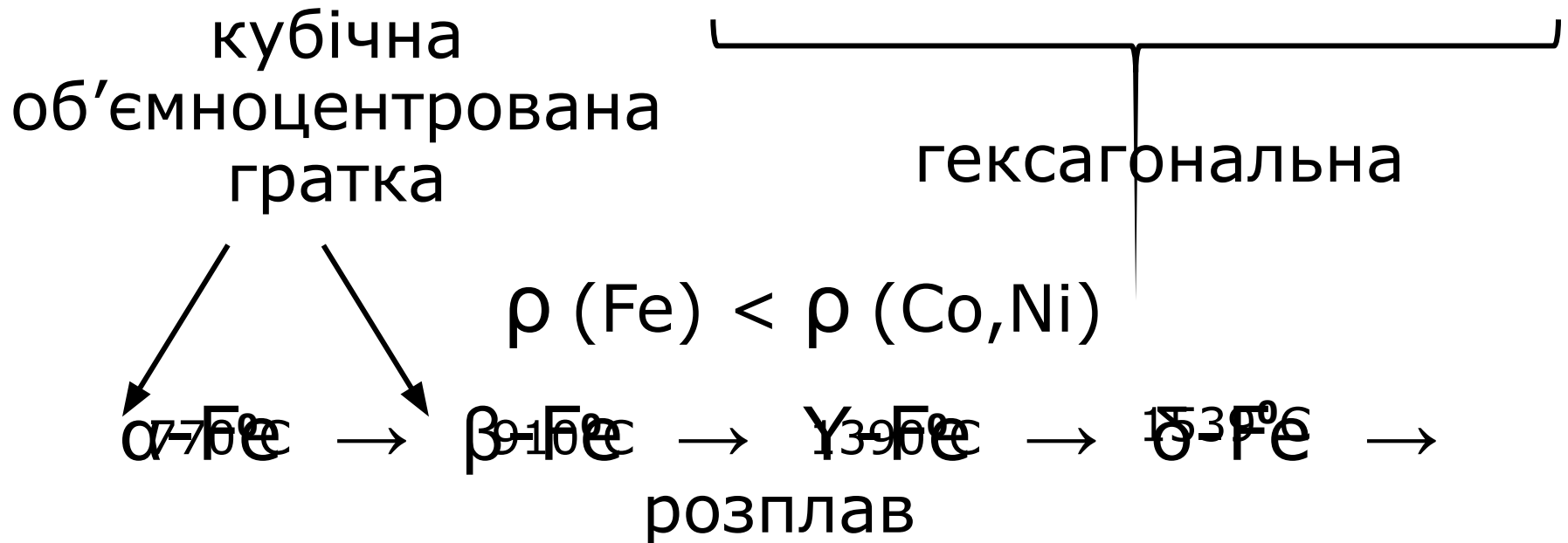
Fe

Co

Ni

Сріблясто-білі тверді метали, стійкі на повітрі до 400-700⁰С, завдяки утворенню захисних оксидних плівок

Мають феромагнітні властивості



Fe

$3d^6 4s^2$
+2, +3, +6

Co

$3d^7 4s^2$
+2, +3

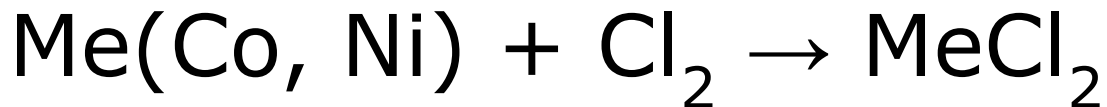
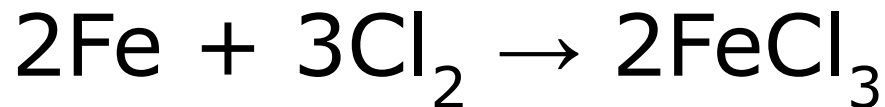
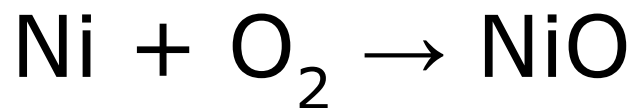
Ni

$3d^8 4s^2$
+2, +3



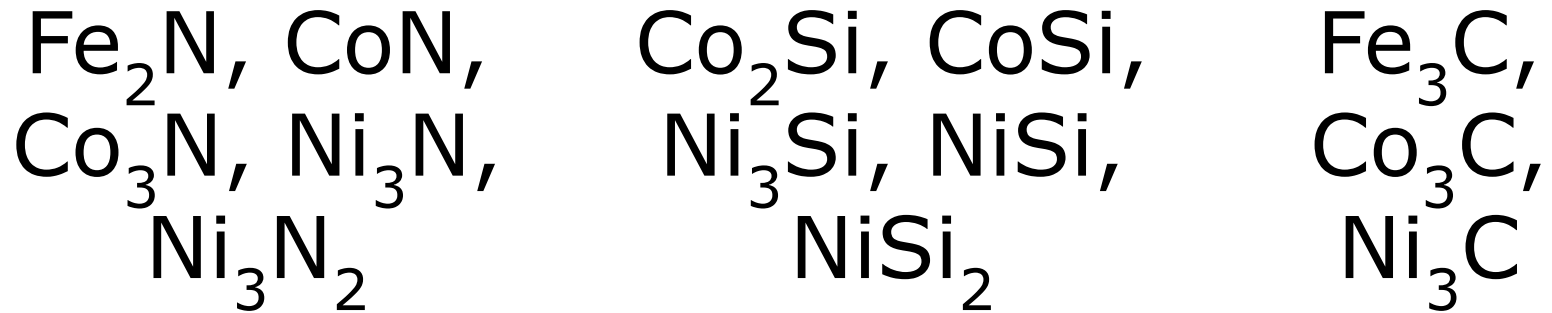
Зростання Z посилює притягання
d-електронів до ядра,
що обумовлює стабілізацію ступеня
окислення +2

Fe, Co, Ni за високих температур
реагують з O₂, F₂, S, N₂ та ін.



Горение железа в кислороде





У водному середовищі Co і Ni мало
 піддаються корозії,
 Fe – у залежності від чистоти

Чисте Fe не іржавіє

У вологому повітрі і у воді Fe іржавіє

$$\text{Fe} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$$

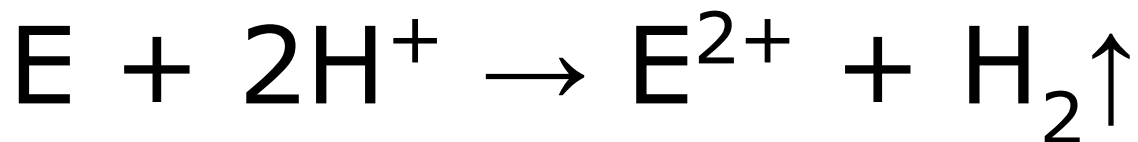
Fe

Co

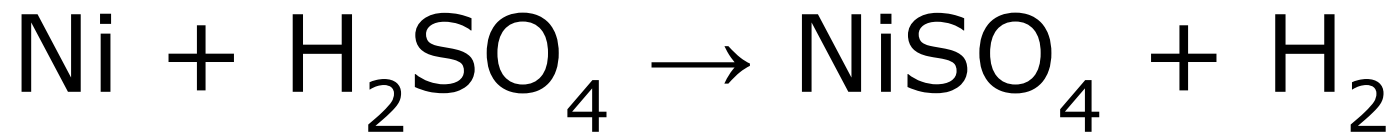
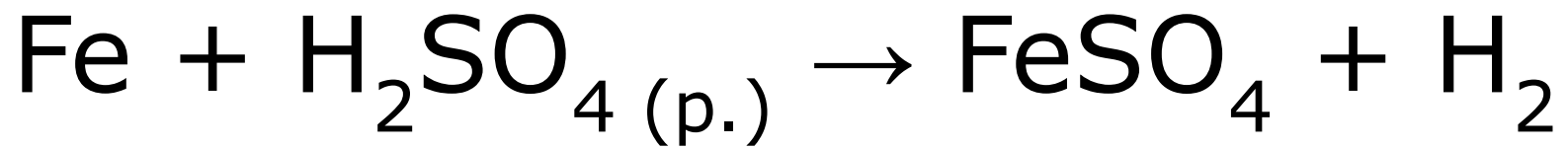
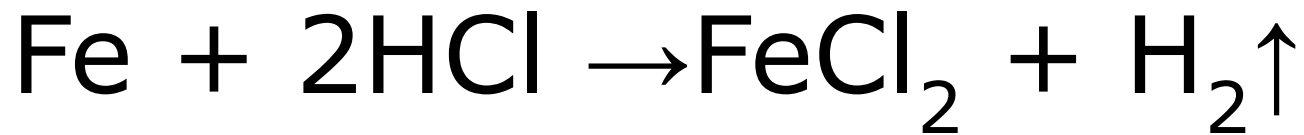
Ni



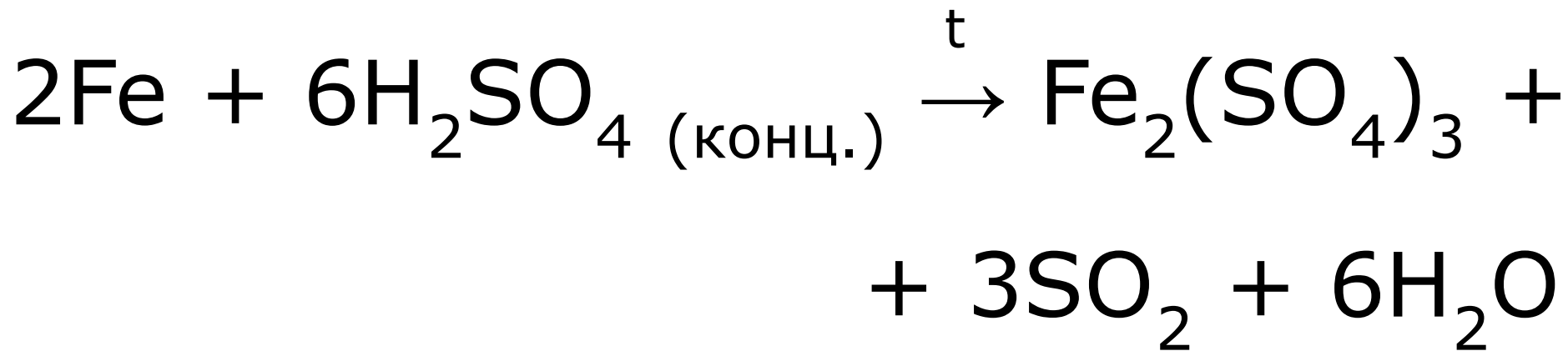
СТІЙКІСТЬ ДО ДІЇ ОКИСНИКІВ (КРІМ HNO_3)
ЗРОСТАЄ



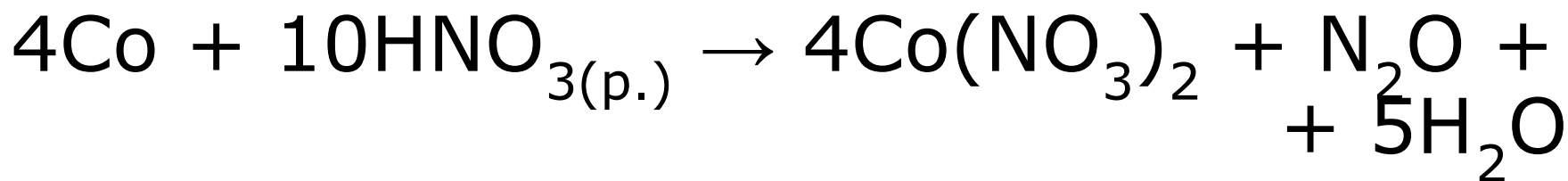
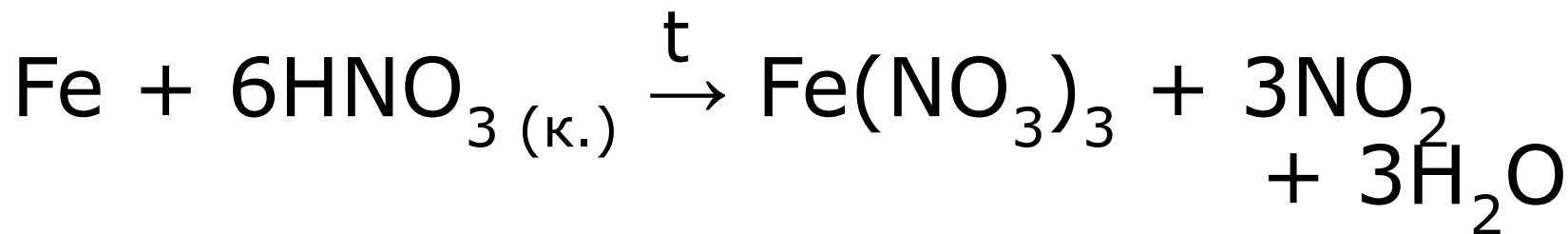
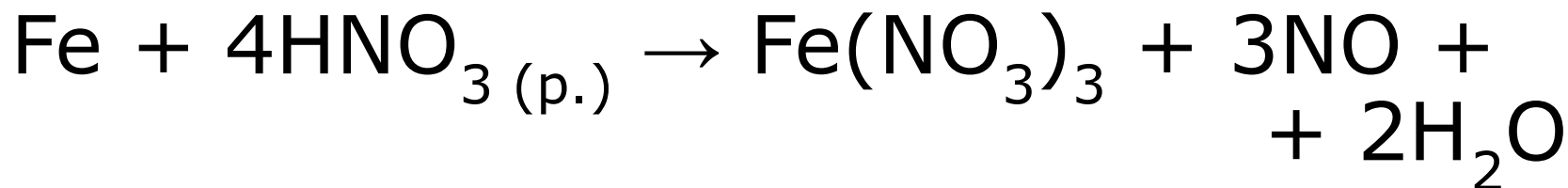
Fe – реагує легше, Ni – важче



100% H_2SO_4 пасивує Fe



Концентрована HNO_3 також пасивує залізо

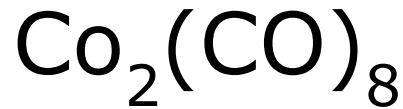


Всі метали за підвищеного тиску (10МПа (Fe) і 25 МПа(Сo)) і нагрівання ($t=150-200^{\circ}\text{C}$) реагують з СО, утворюючи карбоніли

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ утворюється навіть за $t=50-80^{\circ}\text{C}$ і атмосферного тиску



жовта
рідина



помаранчеві
кристали



безбарвна
рідина

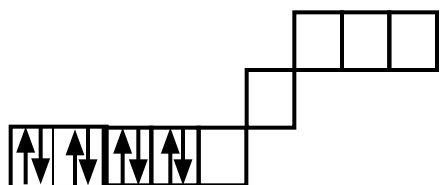
дуже отруйні

$$\text{C.O.}(\text{Me}) = 0$$

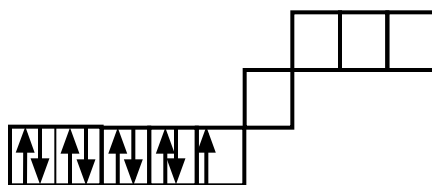
Fe

Co

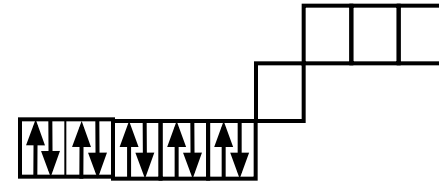
Ni



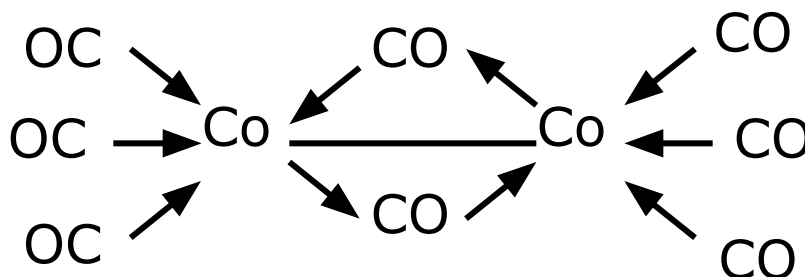
dsp^3



d^2sp^3

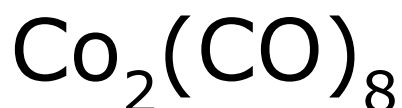


sp^3



Зв'язки CO з металами дуже міцні
(донорно-акцепторний + дативна π -
взаємодія)

Карбоніли легко розкладаються при цьому утворюються метали високого ступеня чистоти



$t_{\text{розкладу}}$

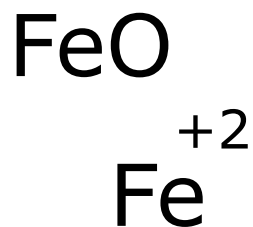
140°C

50°C

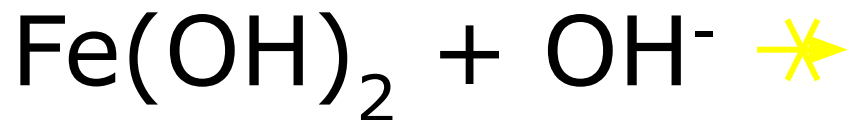
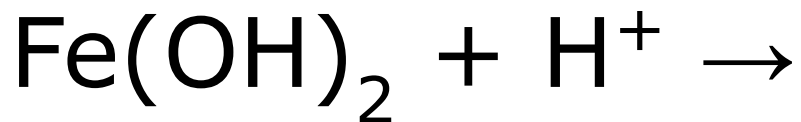
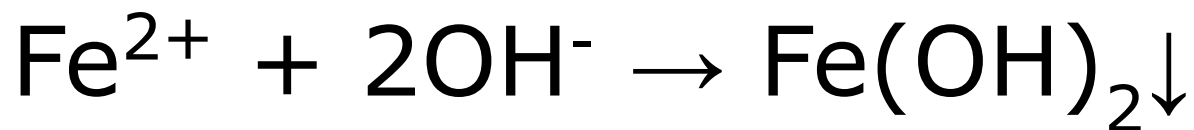
180°C

Карбоніли не розчиняються у воді, розчиняються в органічних розчинниках, горючі, на повітрі займаються з утворенням відповідного оксиду металу та CO_2

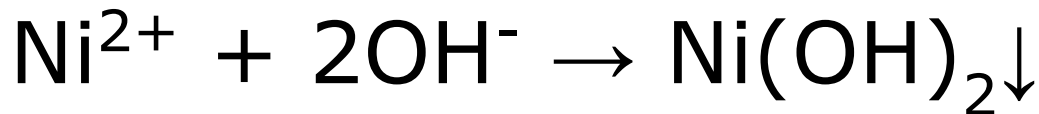
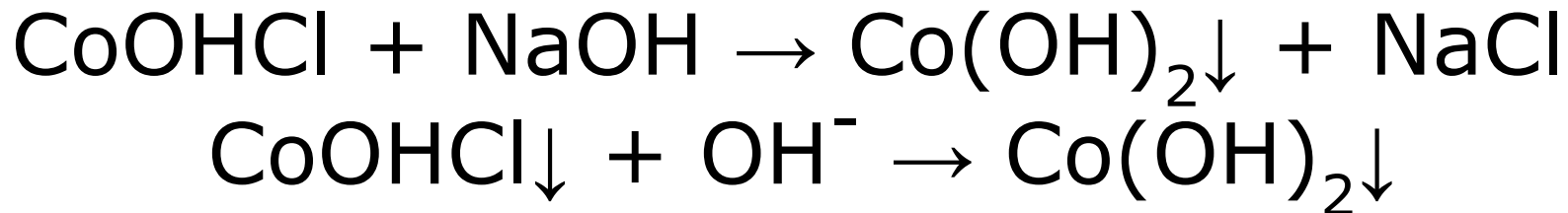
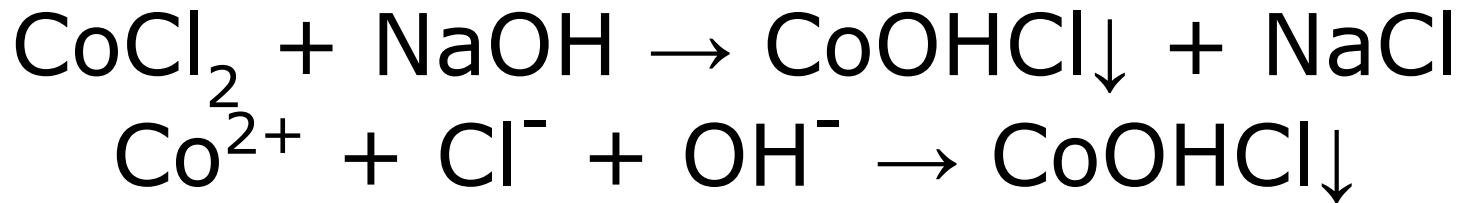
+2



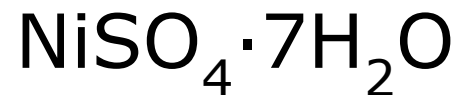
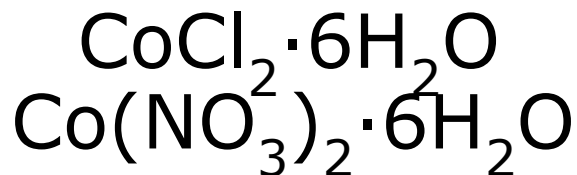
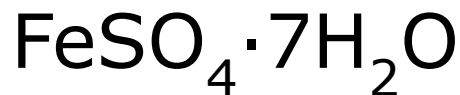
утворюється при розчиненні Fe у
кислотах

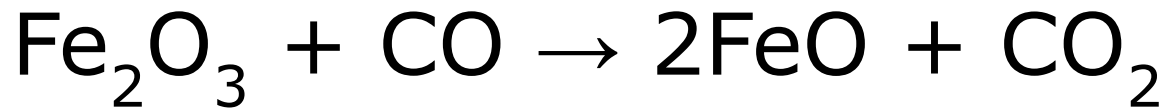
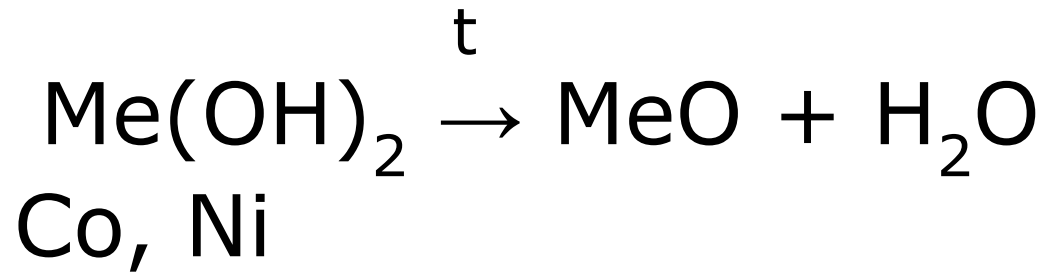






У водних розчинах
 $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$





FeO

CoO

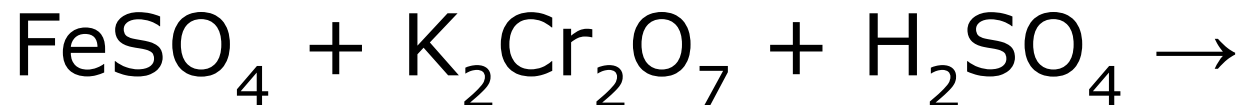
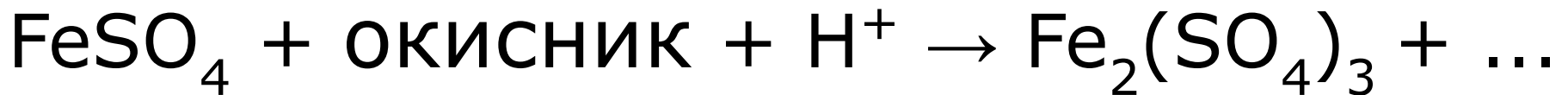
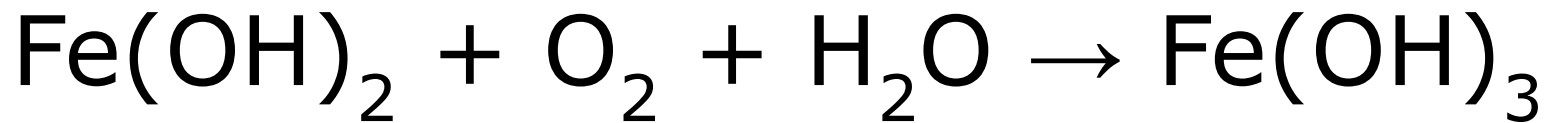
NiO

чорний

сіро-зелені

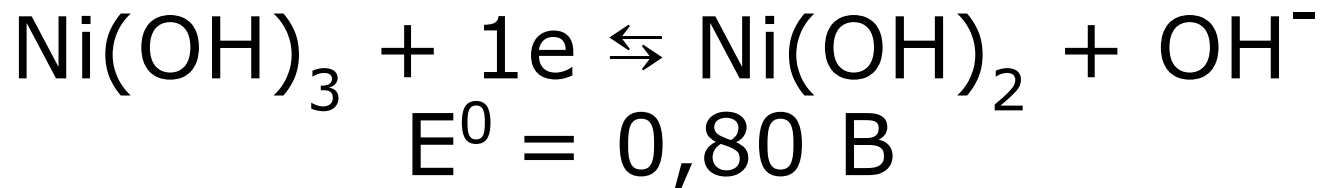
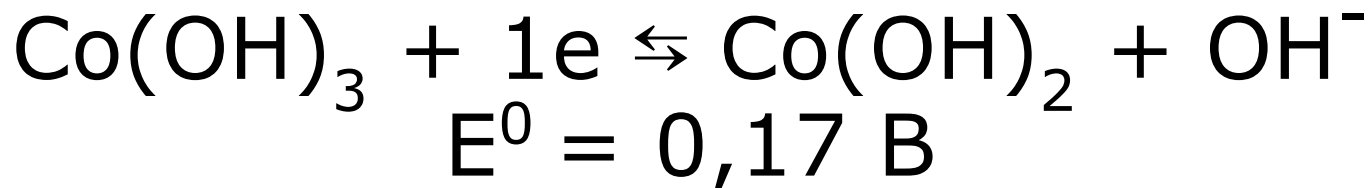
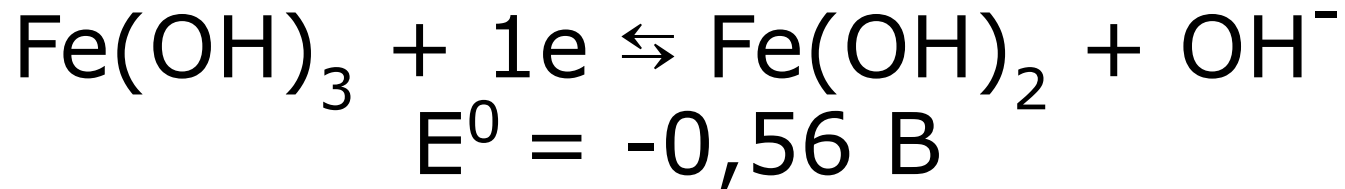
$$E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77$$

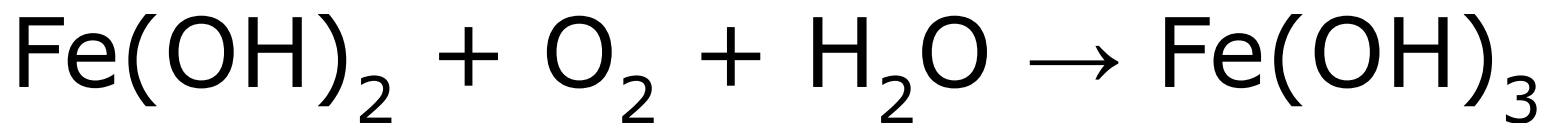
Fe^{+2} може проявляти відновні властивості



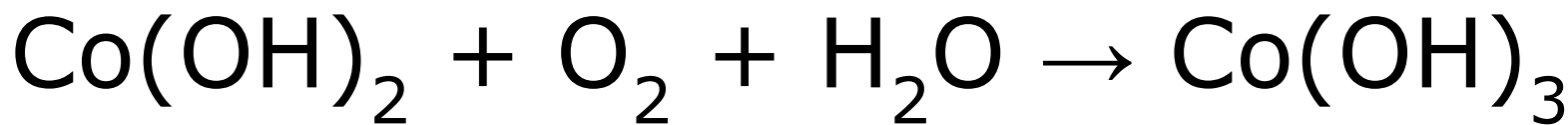
Fe⁺²**Co⁺²****Ni⁺²**

Відновні властивості послаблюються

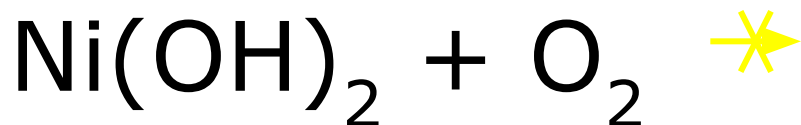


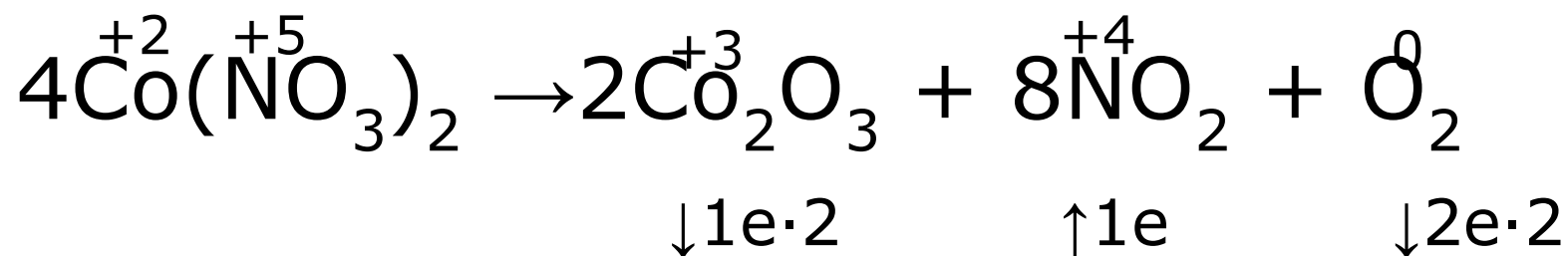
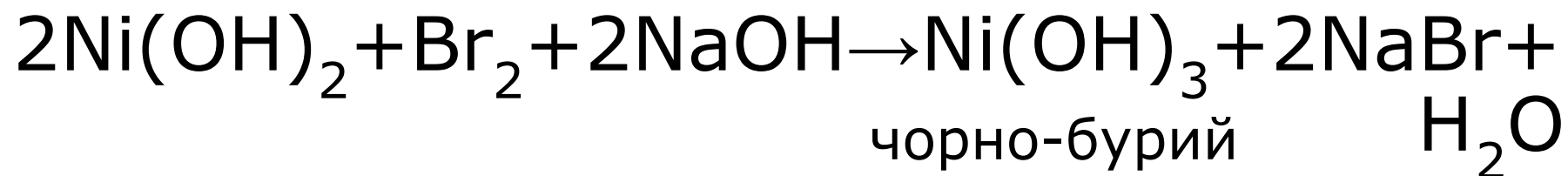
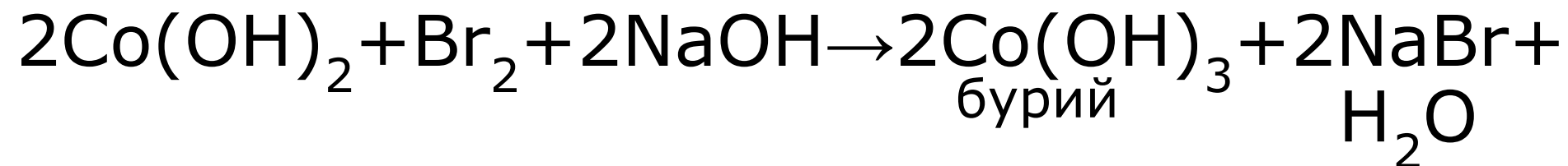


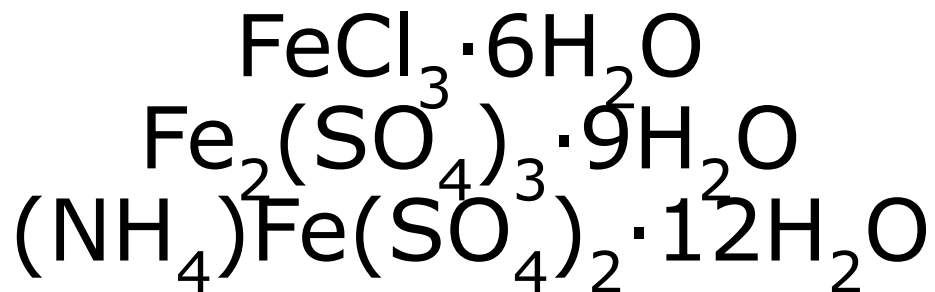
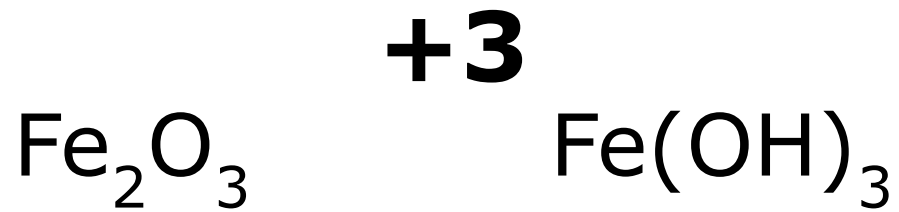
ШВИДКО



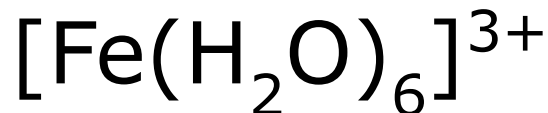
ПОВІЛЬНО

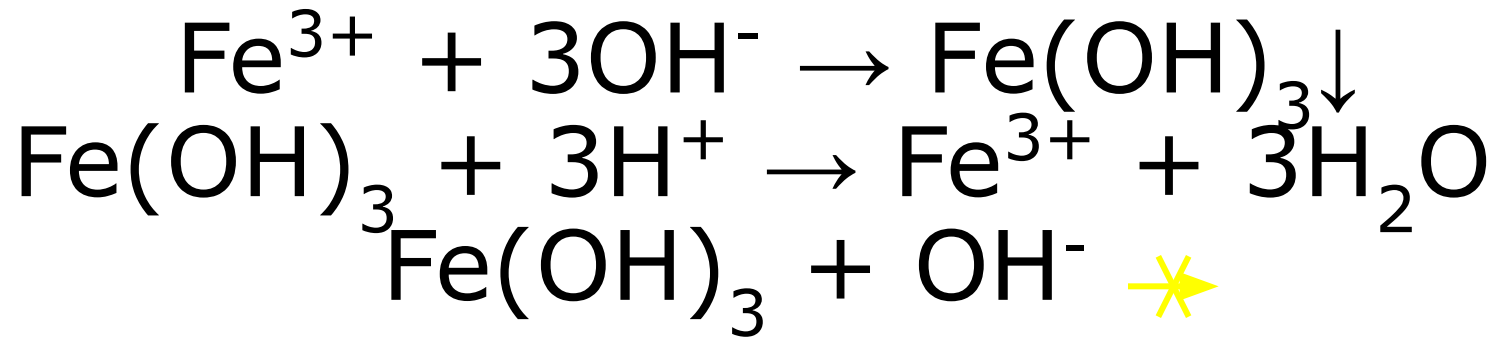




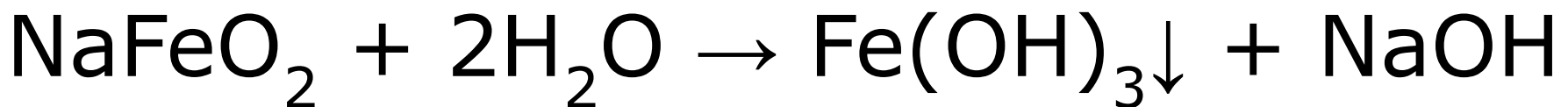
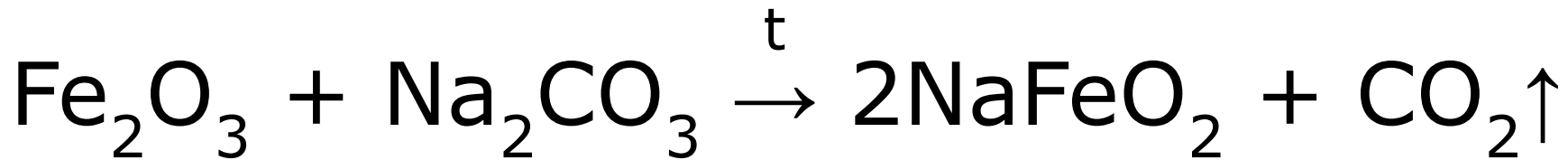


Fe^{3+} у водних розчинах існує у вигляді

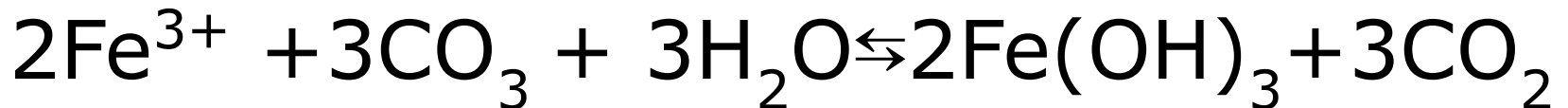
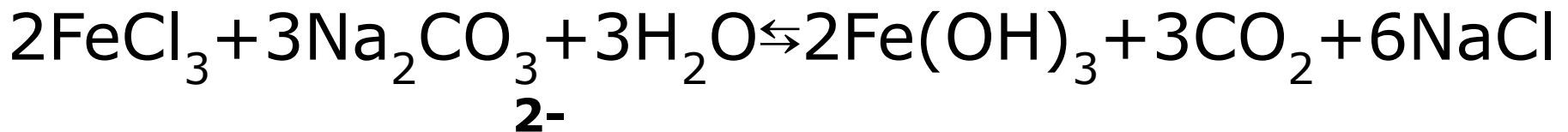
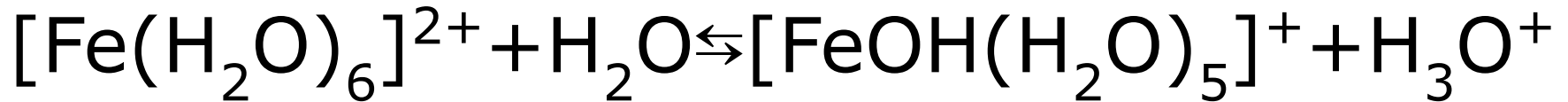
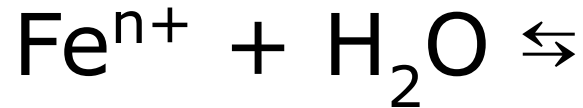




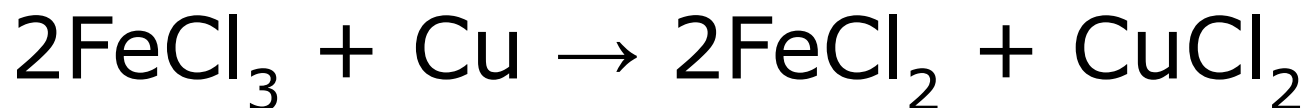
**амфотерні(кислотні) властивості
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ у розчині не проявляються,
 тільки за високої температури**



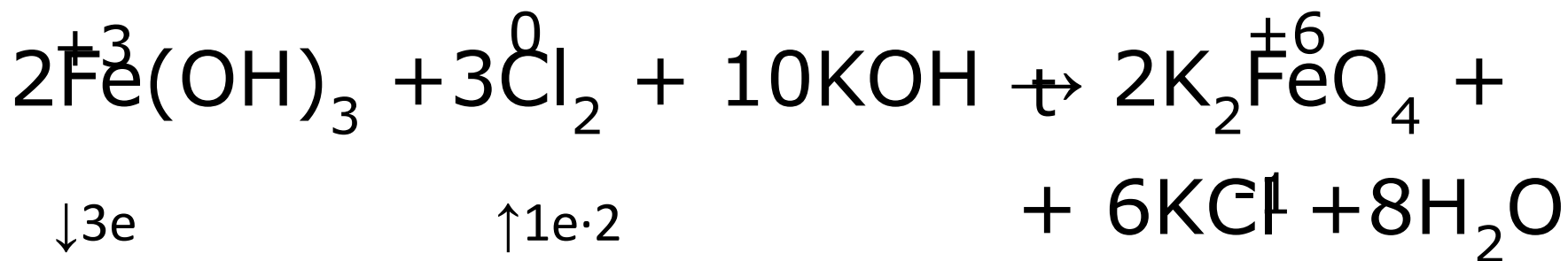
Солі Fe^{2+} та Fe^{3+} гідролізують



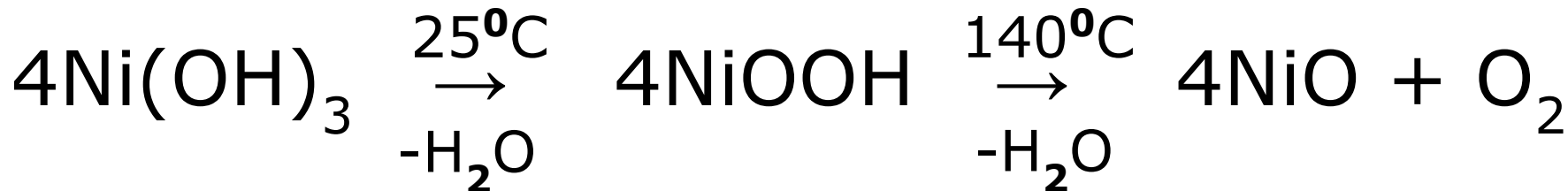
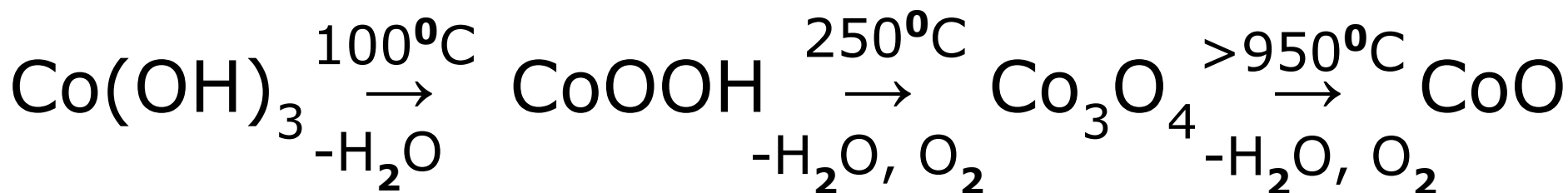
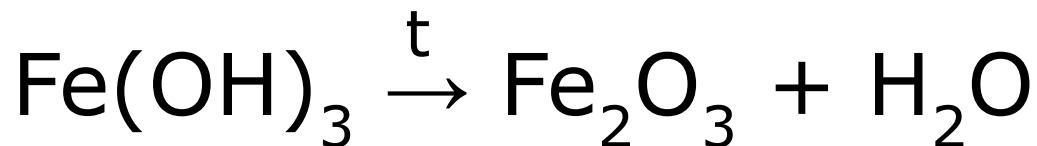
Fe⁺³ має слабо виражені окислювальні властивості

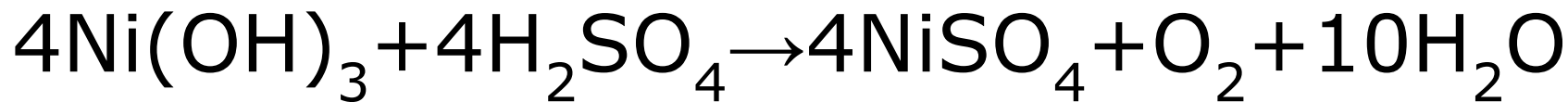
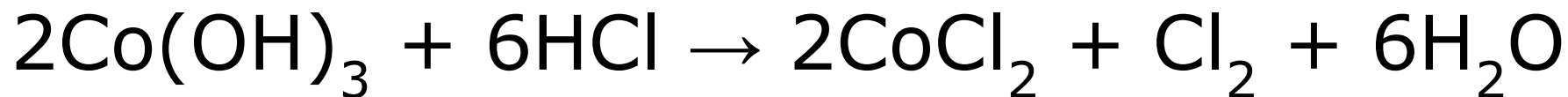
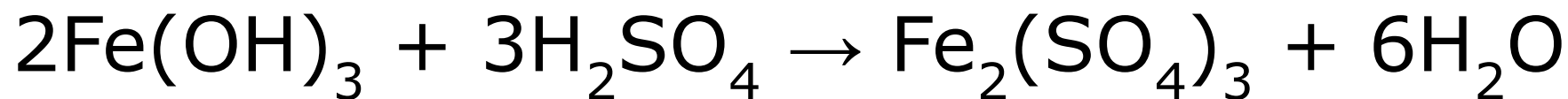
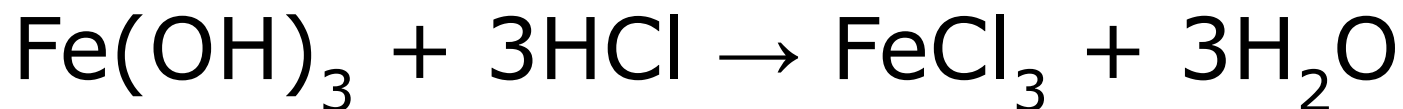


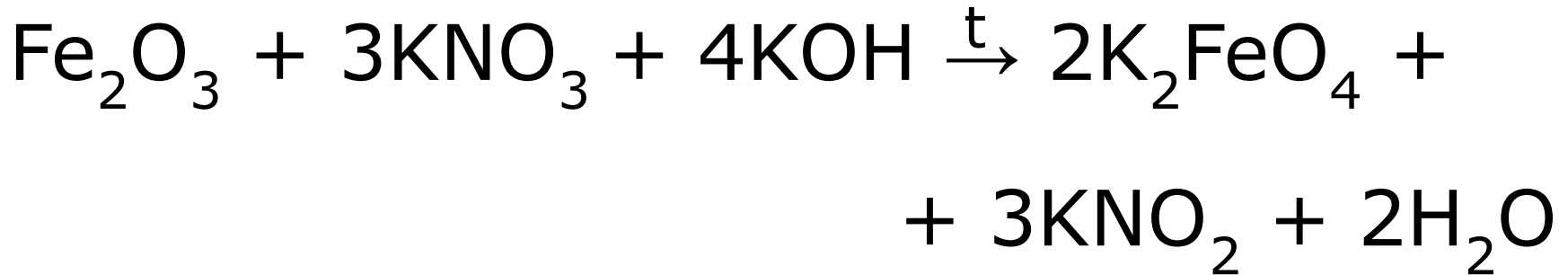
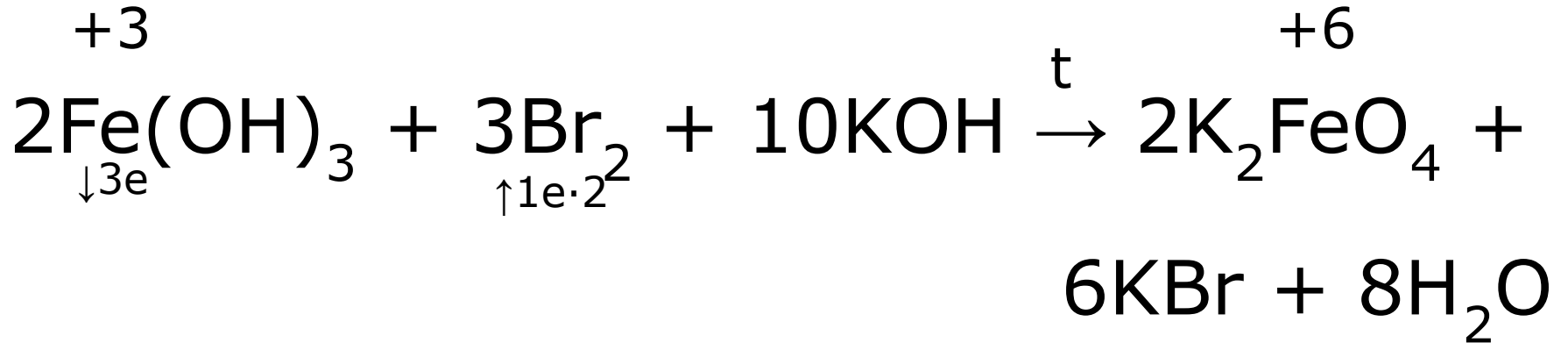
Під дією сильних окисників Fe⁺³ проявляє відновні властивості



Fe^{+3} Co^{+3} Ni^{+3}
 _____→
 окисні властивості зростають

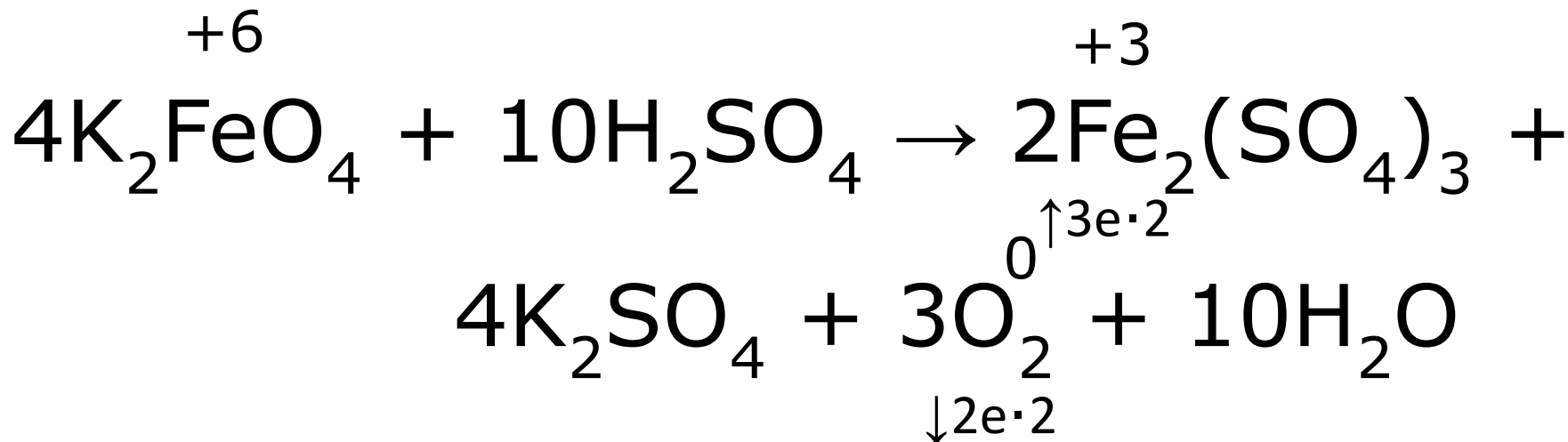
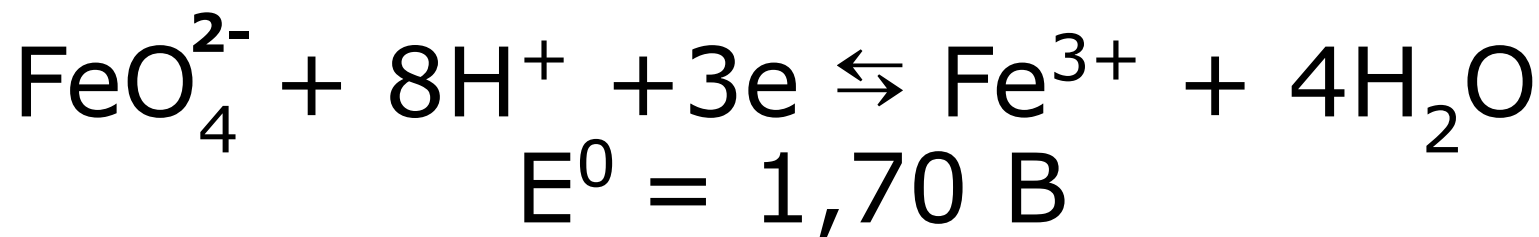


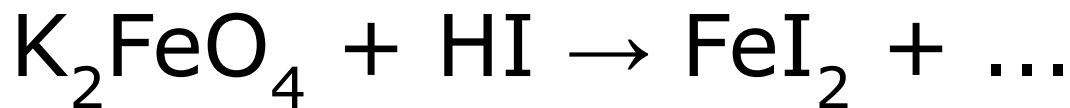
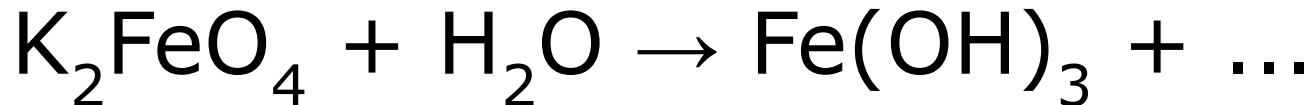
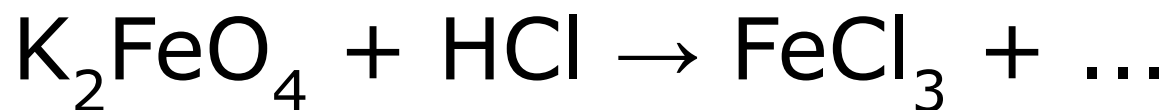




K_2FeO_4 - феррат калію

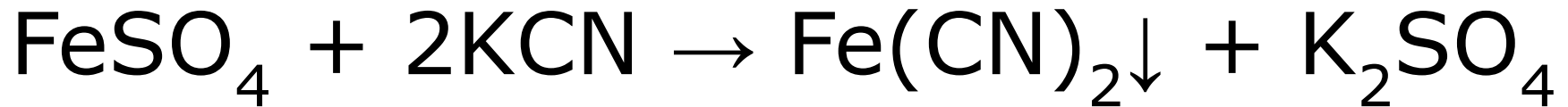
Fe^{+6} має яскраво виражені окислювальні властивості



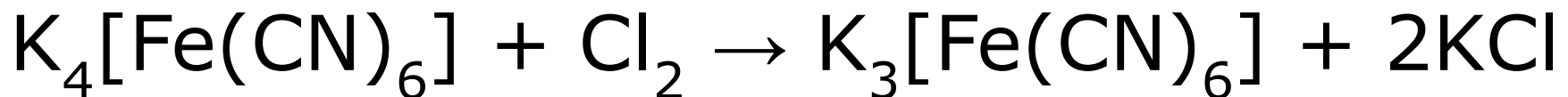


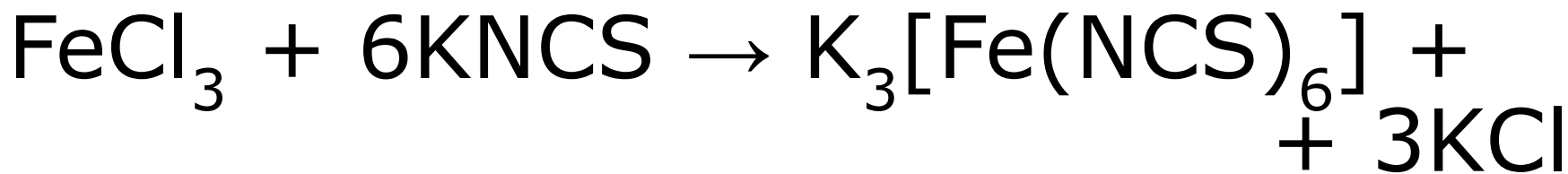
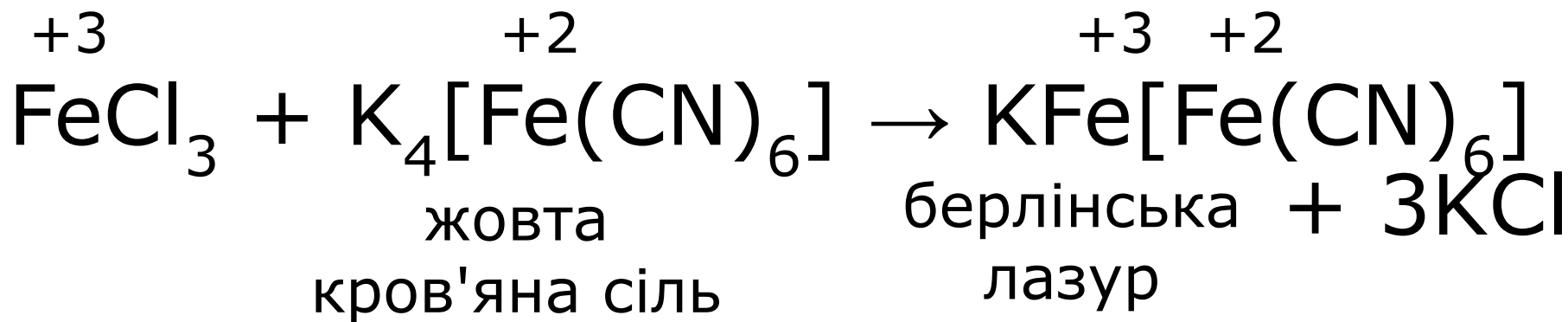
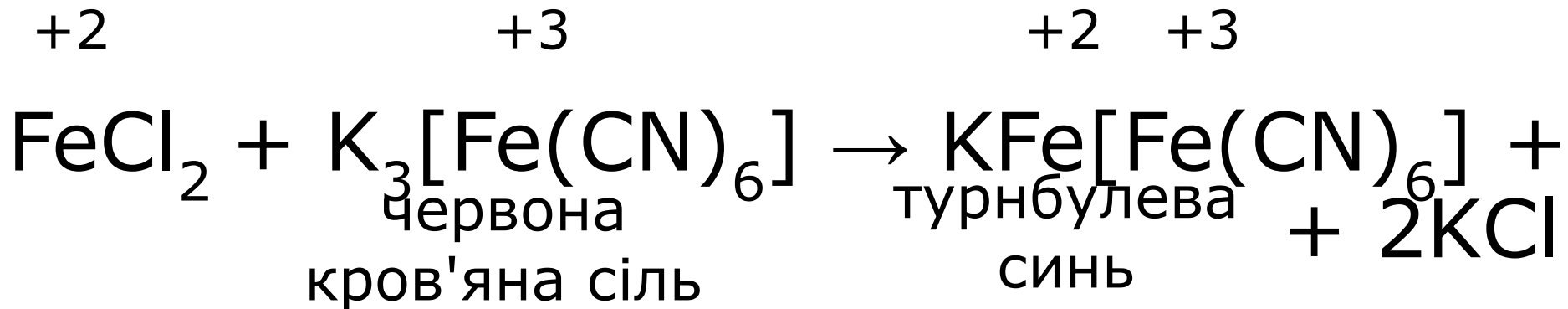
Ці реакції потрібно завершити самостійно

Комплексні сполуки



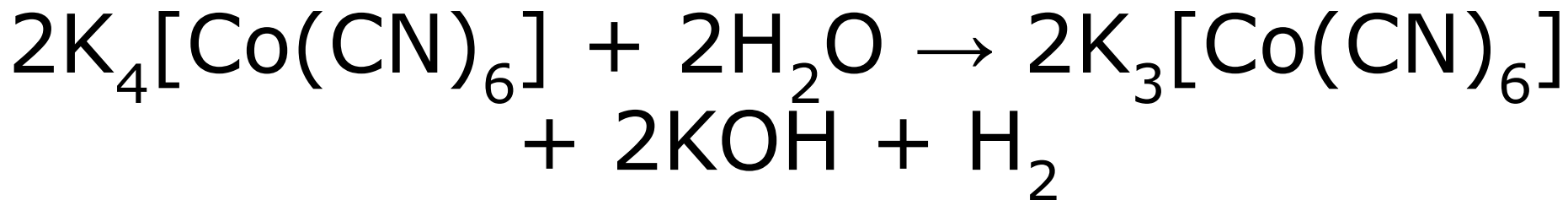
$$K_{\text{ст}} \sim 10^{37}$$



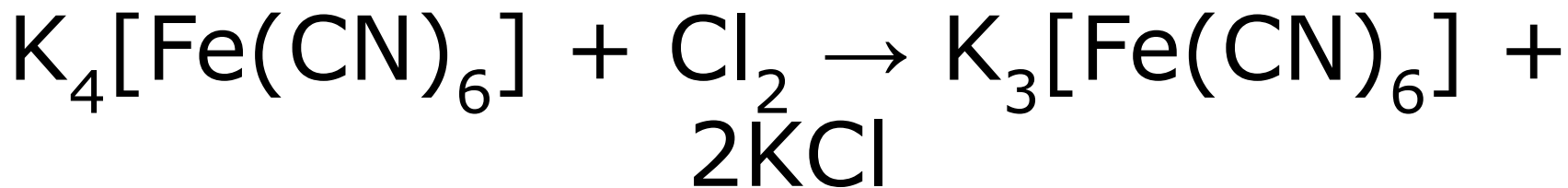


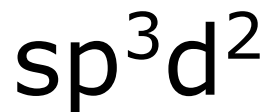
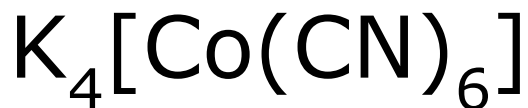
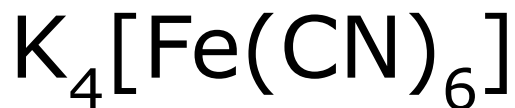
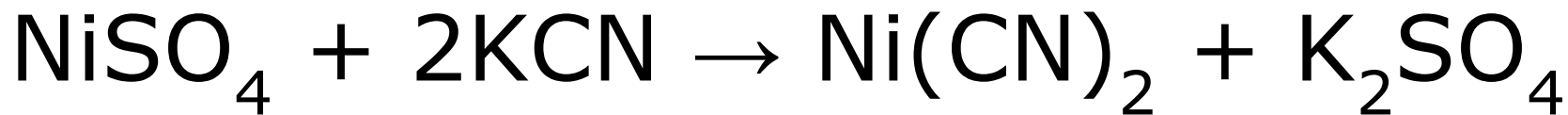


$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ окиснюється легко

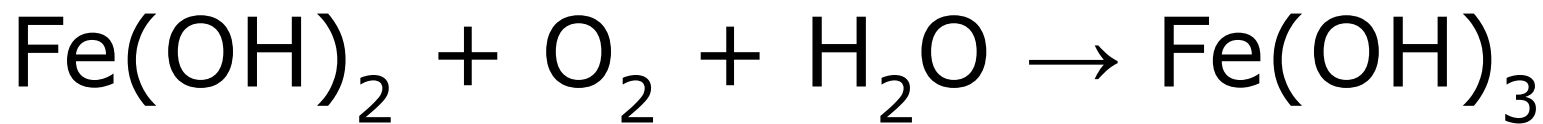
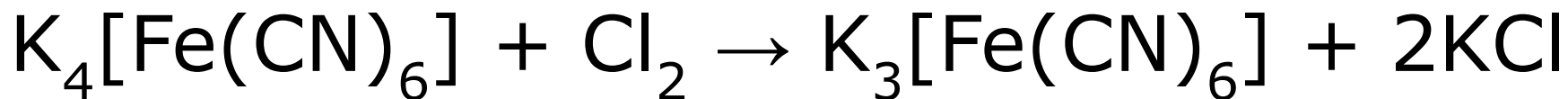
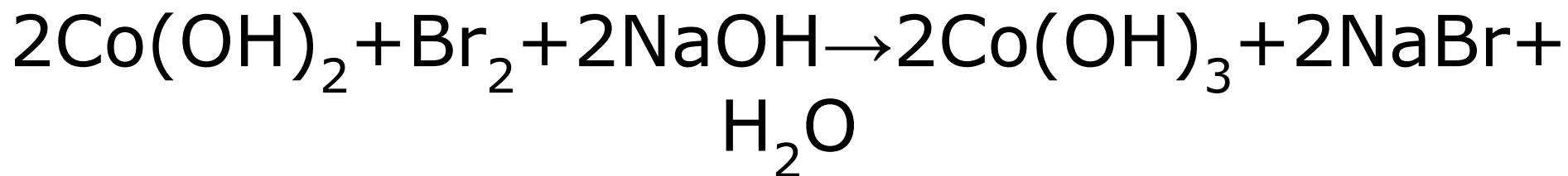
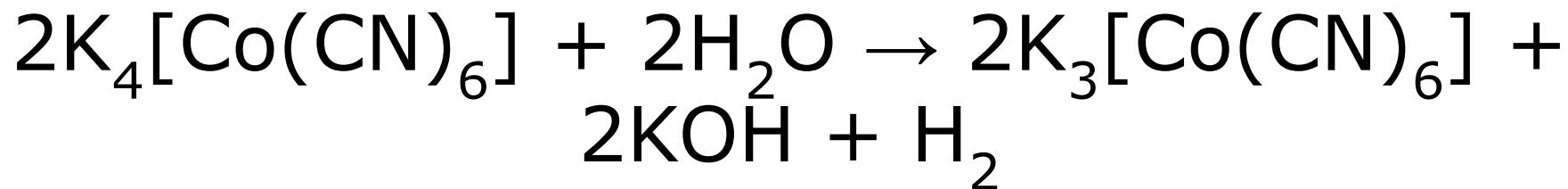


на відміну від

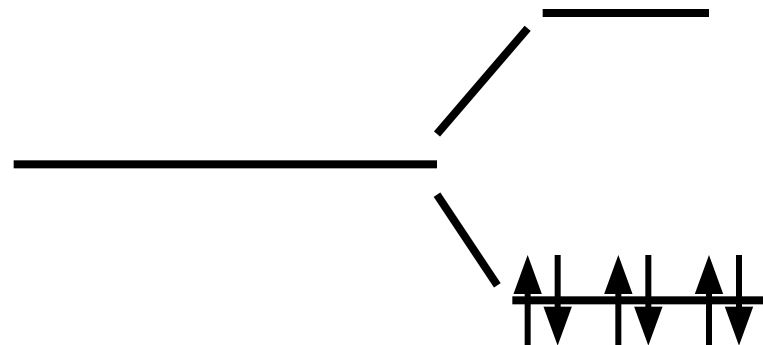
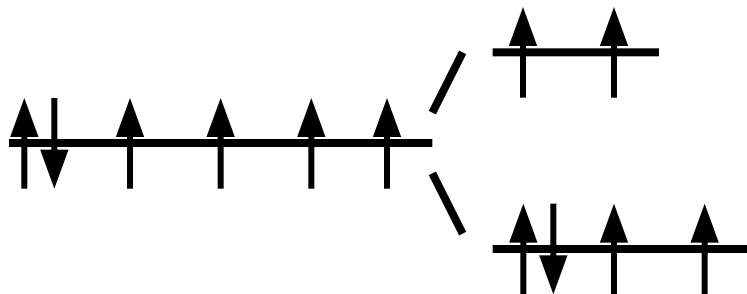




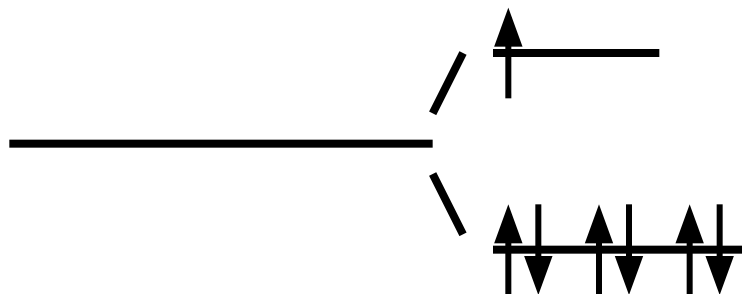
квадратно –
плоский
комплекс



Fe²⁺



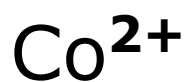
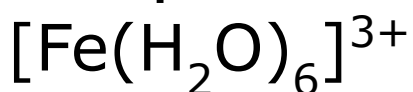
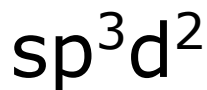
Co²⁺



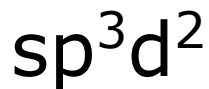


к. ч. 6

парамагнітні
діамагнітні



к. ч. 4, 6



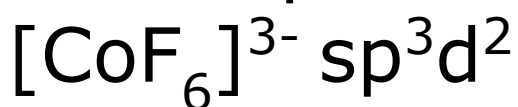
$\Delta_{\text{тетр}} < \Delta_{\text{октаедр}}$

Забарвлення
рожеве (к.ч.4)
яскраво-синє (к.ч.6)

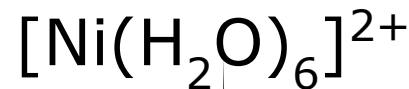
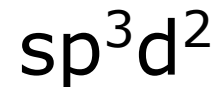


к. ч. 6

переважно
діамагнітні



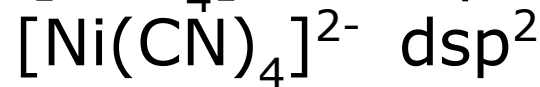
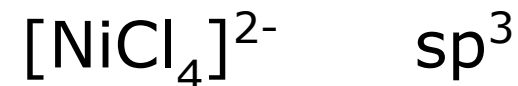
к. ч. 6



к. ч. 4

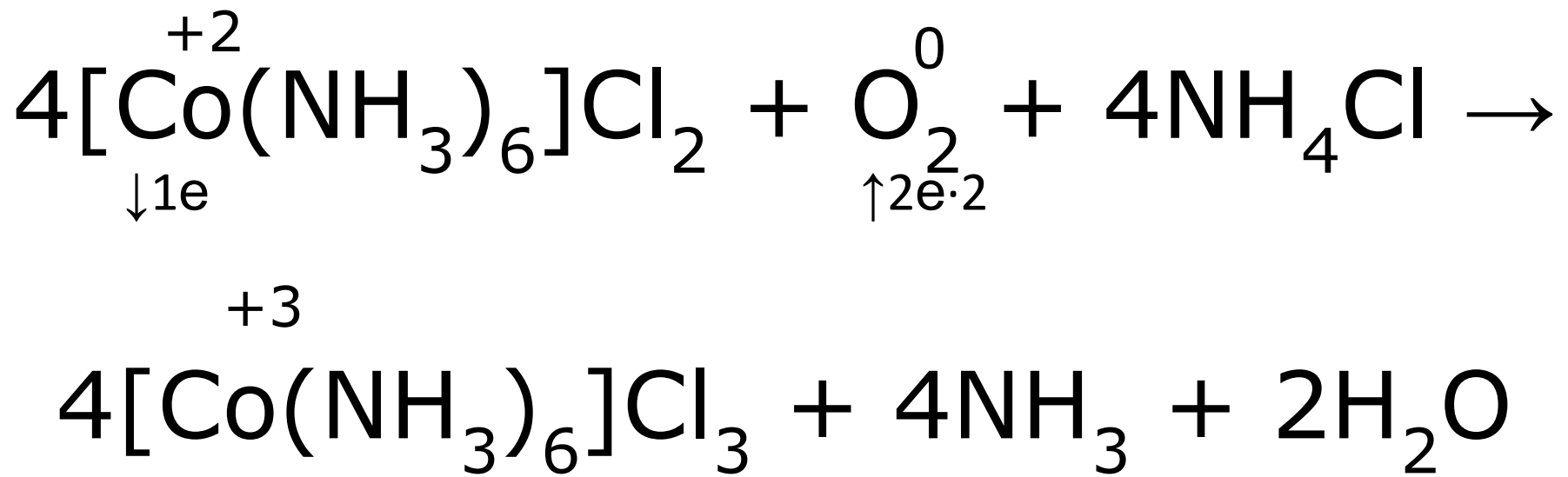


(з лігандами
сильного
поля)



Комплексів Ni^{3+}
мало

Для Co відомо дуже багато комплексів Co^{+2} і Co^{+3}
 Комплекси Co^{+3} отримують окисненням комплексів Co^{+2}



Застосування

Fe і його сплави – основа сучасної
техніки

Co, Ni – легуючі компоненти сплавів

Сплав Co з W *побідит*,
зберігає міцність за 1000⁰C

80% Ni + 20% Cr ніхром

Ni – конструкційний матеріал хімічної апаратури, ядерних реакторів, покриття Ni - захист від корозії

Ni – мікроелемент (в організмі людини 5-13,5 мг Ni)

Fe, Co, Ni та їх сполуки – каталізатори

Губчасте залізо з добавками –

Kat синтезу NH_3

Високодисперсний Ni (нікель Ренея) –активний
Kat гідрування органічних речовин

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ застосовується як
коагулянт при очищенні води

FeCl_3 – коагулянт, протрава перед
фарбуванням тканин, Кат та реагент в
органічному синтезі, реагент в
аналітичній хімії,

компонент розчинів травлення друкованих плат

Оксиди Fe – мінеральні пігменти,
компоненти кольорових цементів,
футеровочної кераміки

Сполуки Co – пігменти, компоненти скла
та кераміки, мікродобрива



^{60}Co – у медицині як джерело
γ-випромінювання