

Химия d-элементов

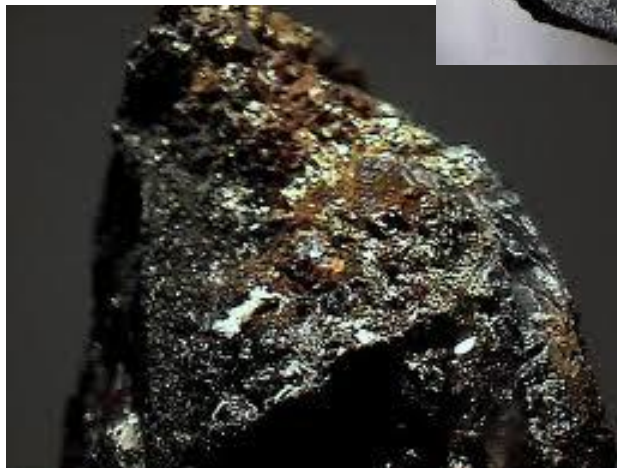
Побочная подгруппа VIII группы



Побочная подгруппа 8 группы периодической системы охватывает три триады d – элементов.

Первую триаду образуют элементы:

Fe,
Co,
Ni.



**Вторую триаду
образуют элементы:**

Ru (рутений),

Rh (родий),

Rd (палладий).



Третью триаду:

Os (осмий),

Ir (иридий),

Pt (платина).



Общая электронная формула:



VIII B 1	VIII B 2	VIII B 3
Fe [Ar] $4s^2 3d^6$	Co [Ar] $4s^2 3d^7$	Ni [Ar] $4s^2 3d^8$
Ru [Kr] $5s^1 4d^7$	Rh [Kr] $5s^1 4d^8$	Pd [Kr] $5s^0 4d^{10}$
Os [Xe, $4f^{14}$] $6s^2 5d^6$	Ir [Xe, $4f^{14}$] $6s^2 5d^7$	Pt [Xe, $4f^{14}$] $6s^1 5d^9$

Степени окисления

Рост уст. высш. ст.ок.



VIII B 1	VIII B 2	VIII B 3
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.



Простые вещества

Fe	Co	Ni	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Семейство железа			Семейство платины					
Температуры плавления, °С								
1539	1495	1455	2607	1963	1554	3027	2443	1772



Железо



Кобальт



Никель



Платина

Распространение в природе и важнейшие минералы



Железо
самородное

- ◆ 4. Fe – 4,65%
- ◆ 22. Ni – 0,015%
- ◆ 30. Co – 0,0037%
- ◆ 71. Ru
- ◆ 72. Os
- ◆ 73. Pd
- ◆ 76. Pt
- ◆ 79. Ir
- ◆ 80. Rh

Редкие рассеянные
элементы

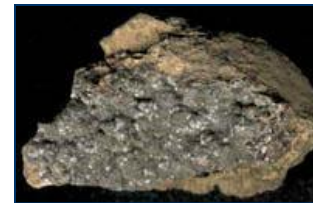


ЛИМОНИТ



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 $Fe_{0,877}S$
- ◆ Пирит FeS_2
- ◆ Смальтин $(Ni,Co,Fe)As_2$
- ◆ Кобальтин $CoAsS$
- ◆ Арсенопирит $NiAsS$
- ◆ Никелин $NiAs$
- ◆ Хлоантит $(Co,Ni)As_2$
- ◆ Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$



Хлоантит



Гарниерит

- ◆ Эритрин $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$
- ◆ Гарниерит $(Mg,Ni)_6(Si_4O_{10})(OH)_8$
- ◆ Платиновые металлы: самородные сплавы.



Арсенопирит



Никелин

Семейство железа: Fe, Co и Ni

Простые в-ва:

- ◆ пиррофорность высокодисперсн. порошков, получаемых по р-ции (способность твёрдого материала в мелкораздробленном состоянии к самовоспламенению на воздухе при отсутствии нагрева.):



- ◆ В кислотах-окисл. на холоду Fe, Co и Ni пассивируются.
- ◆ Склонность к коррозии (только железо):



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:

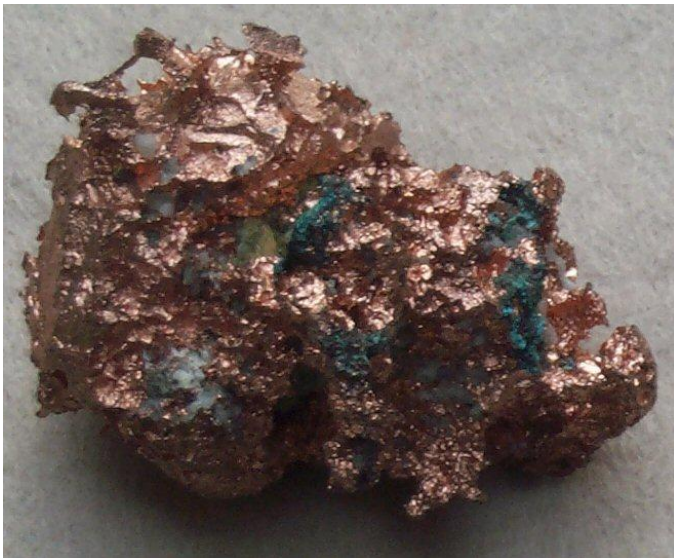
- ◆ $\text{M} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\uparrow$
С конц. р-рами щелочей (Fe, Co):
- ◆ $\text{M} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2\uparrow$



Семейство железа :

- ◆ $\text{Fe} [\text{Ar}] 4 s^2 3d^6 \Rightarrow$ Максимальное число валентных электронов 6
- ◆ $\text{Co} [\text{Ar}] 4 s^2 3d^7 \Rightarrow$ Максимальное число валентных электронов 5
- ◆ $\text{Ni} [\text{Ar}] 4 s^2 3d^8 \Rightarrow$ Максимальное число валентных электронов 4

Железо один из наиболее распространенных элементов в земной коре (4,65%). Встречается в виде скоплений железных руд, и очень редко встречается самородное железо. Находится в природе в свободном состоянии только в метеоритах.



Железо входит в состав следующих минералов:

- ◆ Fe_2O_3 ⇒ красный железняк
- ◆ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⇒ бурый железняк
- ◆ Fe_3O_4 ⇒ магнитный железняк
- ◆ FeCO_3 ⇒ шпатовый железняк
- ◆ FeS_2 ⇒ железный колчедан
(пирит)

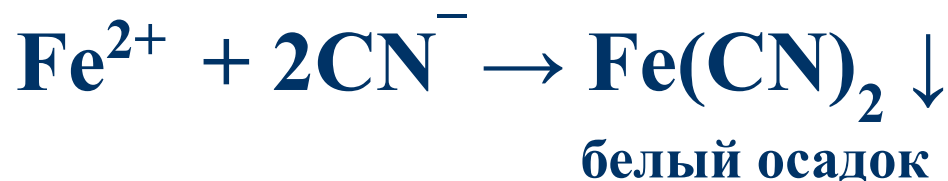


Fe(II) может образовывать комплексные соединения.

Координационное число для Fe (II) = 6.

При растворении в воде солей Fe (II) образуется $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - октаэдрический комплексный катион.

При взаимодействии :



который в избытке CN^- растворяется:



Наиболее широко применяется

$K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – желтая кровяная соль.

Она служит реактивом для качественного обнаружения Fe^{3+} .



интенсивно синего цвета осадок, мало растворим,

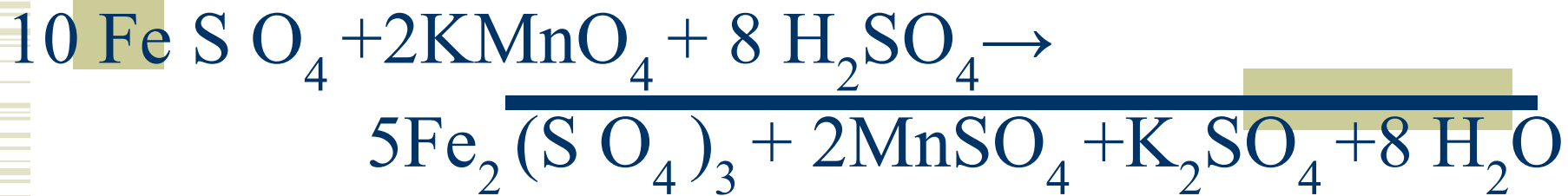
берлинская лазурь



Известно комплексное соединение

$[Fe(NH_3)_6] Cl_2$ устойчивое в твердом состоянии.

Соли Fe(II) – восстановители.



Эта реакция лежит в основе количественного определения солей Fe²⁺ методом перманганатометрии.

Fe (II) образует соли почти со всеми анионами.

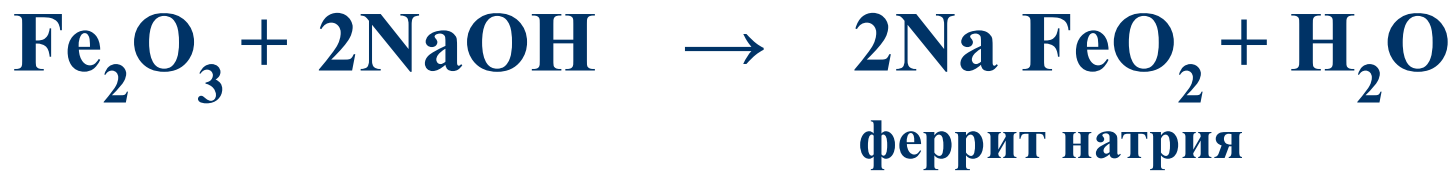
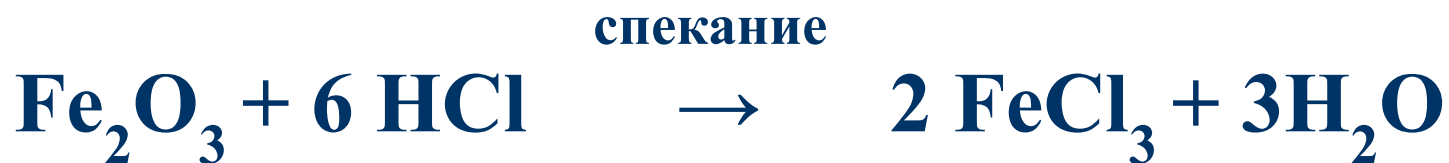
Распространенной солью является

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – соль Мора, она более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем соль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Соединения Fe (III)



Fe_2O_3 - красно-бурый порошок, нерастворимый в воде, входит в состав краски охры, амфотерный.



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ – очень слабое основание, обладает аморфными свойствами. Доказать аморфные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно:

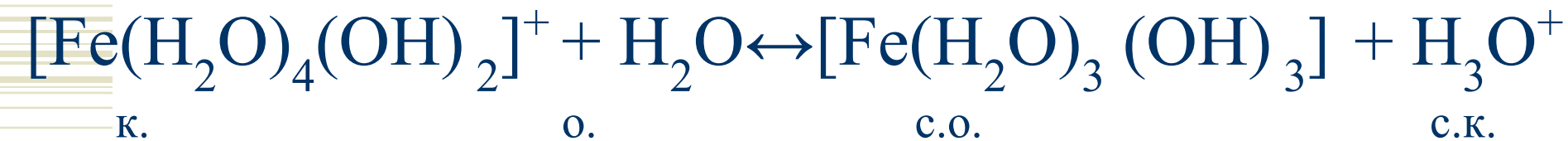
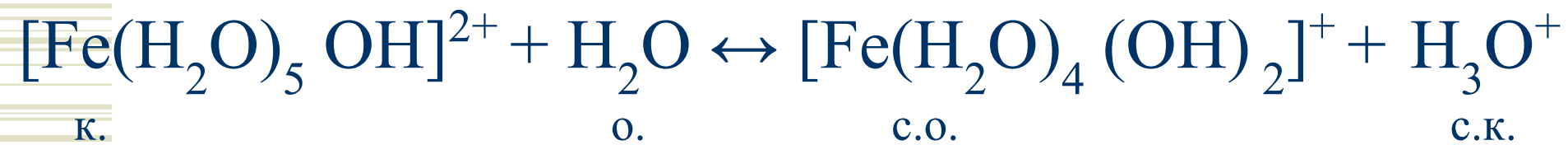


H_3FeO_3 – ортожелезистая кислота

HFeO_2 – метажелезистая кислота

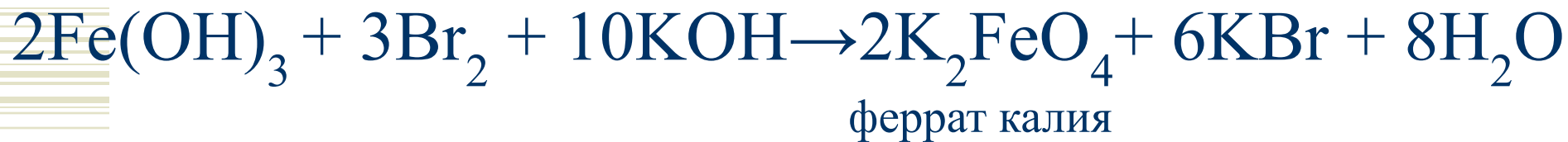


Соли Fe(III) гидролизуются сильнее, чем соли Fe (II), при этом окраска растворов становится желто-коричневой. Например, гидролиз соли FeCl₃:

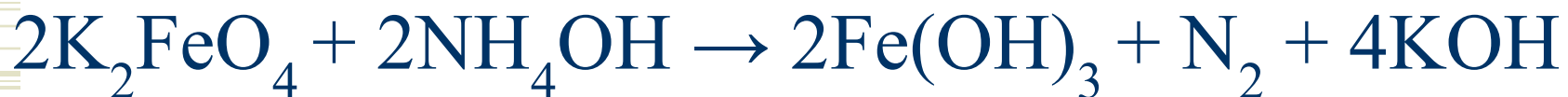


Соединения Fe (VI)

Для соединений Fe (VI) известна H_2FeO_4 – железная кислота, но она не может быть выделена, так как мгновенно разлагается с выделением O_2 . Устойчивые соли ее – ферраты. Они образуются при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в щелочной среде сильными окислителями:



Ферраты, кристаллические вещества, имеют окраску от пурпурно-красной до фиолетовой, при нагревании разлагаются. Ферраты – сильные окислители, сильнее, чем KMnO_4 :

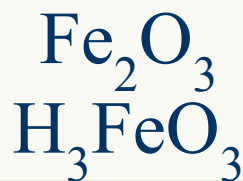


+2



Основные
свойства,
восстановитель

+3



Амфотерные
свойства,
окислитель,
восстановитель

+6



Кислотные
свойства,
окислитель

КОБАЛЬТ

Кобальтин



Был получен в 1735 году шведским химиком Брандтом. В природе чисто кобальтовые руды встречаются редко. Распространенным является CoAsS – кобальтовый блеск (кобальтин) минерал. Степени окисления - +2, +3, +5.

Блестящий белый с сероватым оттенком металл. По сравнению с Fe более тверд и хрупок. В обычных условиях он довольно устойчив. При нагревании взаимодействует почти со всеми неметаллами. К кислотам кобальт несколько устойчивее железа, HNO_3 – пассивирует, с водой, со щелочами практически не взаимодействует.

Соединения кобальта (II)

CoO (II) – серо-зеленые кристаллы. Получают термическим разложением $\text{CoCO}_3 \rightarrow \text{CoO} + \text{CO}_2$

При действии: $\text{CoCl}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{ХОЛОД}} \text{CoOHCl} \downarrow + \text{NaCl}$
синий осадок
основной соли

а при нагревании:

$\text{CoOHCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Co(OH)}_2 \downarrow + \text{NaCl}$
розовый цвет

$4\text{Co(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Co(OH)}_3 \downarrow$
бурый осадок

Co(OH)_2 - в воде не растворим.

При действии соли Co^{2+} и избытка NH_4OH в присутствии NH_4Cl образуются :



легко окисляется в аммиакат Co(III) .

Для Co^{2+} характерно координационные числа 6 и 4.

В водном растворе Co^{2+} образует высокоспиновые катионные октаэдрические комплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Аквакомплексы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ розового цвета.

Эта же окраска характерна для кристаллогидратов $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, но безводная соль CoCl_2 – синего цвета.

Анионные комплексы Co^{2+} обычно имеют тетраэдрическую структуру $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, которые имеют синюю и фиолетовую окраску.

Аналитической качественной реакцией на ионы Co^{2+} :



тетратиоцианокобальтат (II) аммония

Соединения кобальта(III)

Известно ограниченное число простых соединений Co^{3+} . Они не устойчивы, обладают окислительными свойствами и легко гидролизуются.

- Co_2O_3 – черные кристаллы, окисляют HCl до Cl_2 :



- $\text{Co}(\text{OH})_3$ образуется при окислении $\text{Co}(\text{OH})_2$:



Амфотерные свойства $\text{Co}(\text{OH})_3$ выражены гораздо слабее, чем у $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При действии на $\text{Co}(\text{OH})_3$ кислород содержащих кислот, соли Co^{3+} не образуются, а выделяется O_2 и соль Co^{2+} :



При обезвоживании $\text{Co}(\text{OH})_3$ нагреванием не получается Co_2O_3 , а образуется Co_3O_4 – это смешанный оксид CoCo_2O_4 . Этот оксид сильный окислитель.

Для Co^{3+} характерны многочисленные комплексные соединения:

- ◆ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – катионные
- ◆ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – анионные
- ◆ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ – нейтральные

Строение:

- ◆ $\text{Co} - [\text{Ar}] 4\text{S}^2 3\text{d}^7$
- ◆ $\text{Co}^{3+} - [\text{Ar}] 4\text{S}^0 3\text{d}^6$

sp^3d^2 – гибридизация, если лигандом является H_2O , то образуется внешнеорбитальный высокоспиновый комплекс.

d^2sp^3 – гибридизация, если лигандом является CN^- , то образуется внутримолекулярный низкоспиновый комплекс.

Многочисленность комплексных соединений Co^{3+} обусловлены наличием изомерии к. с. кобальта.

Например:

■ гидратная



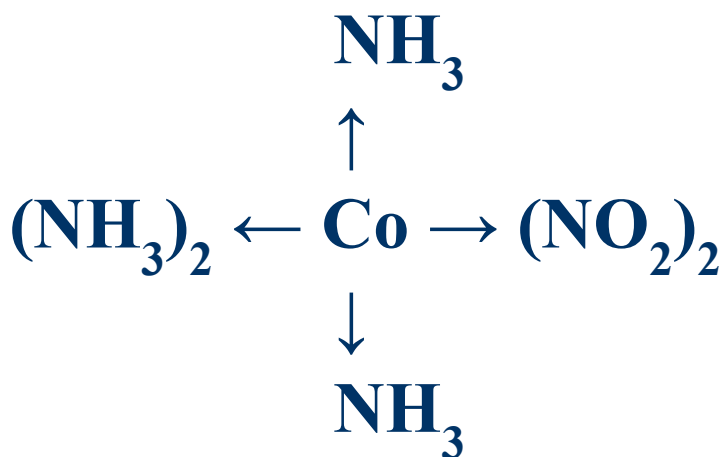
коричневый

■ ионизационная

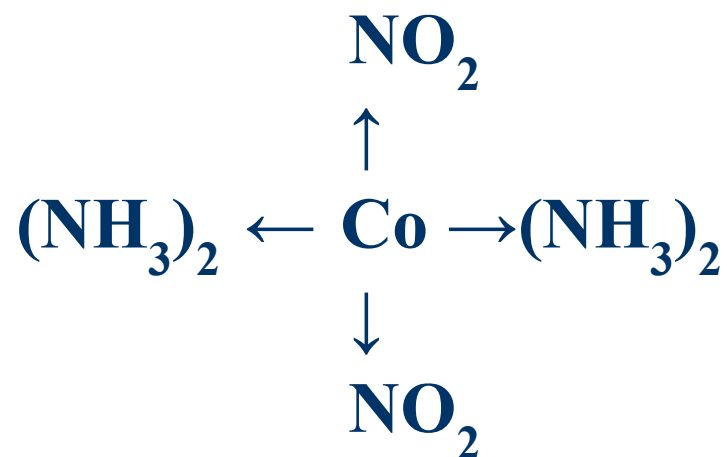


фиолетовый

■ геометрическая (пространственная)



транс-изомер, коричневый



цис-изомер, желтый

НИКЕЛЬ

Медно-никелевая руда



Впервые был получен в 1751г. Кронштадтом.

Никель довольно распространен на земле.

Содержится обычно в сульфидных медно-никелевых рудах, но встречается и в самородном состоянии NiS.

Ni – блестящий белый с серебристым оттенком металл. По химической активности уступает Fe и Co.

С кислородом начинает взаимодействовать при 500°C . при нагревании легко взаимодействует с галогенами, S, P, N. По отношению к кислотам и щелочам ведет себя подобно Fe и Co.

Степень окисления - +2, +3, +4 (не характерна).

Соединения Ni (II)

NiO (II) – оксид, зеленые кристаллы, нерастворимые в воде, образуются при термическом разложении карбоната никеля



NiO применяется в качестве катализатора и зеленого пигмента в керамической промышленности.



Ni(OH)₂ плохо растворяется в воде и концентрированных растворах щелочей, растворяется в NH₄OH:



Из катионных комплексов Ni^{2+} устойчивы октаэдрические аква и аминокомплексы. Аквакомплекс $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ имеет ярко-зеленую окраску, образуется при растворении в воде солей Ni^{2+} . Такая же окраска характерна для шестиводных кристаллогидратов солей никеля - $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Безводные соли Ni^{2+} обычно желтого цвета, например: NiCl_2 , NiSO_4 . Аминоккомплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску. Известно также много комплексов Ni^{2+} с кратным числом = 4. Причем комплексы со слабыми взаимодействующими лигандами имеет форму тетраэдра $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, а с сильным – плоского квадрата $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Соединения Ni (III)

Ni(OH)₂ зеленого цвета, проявляет основные свойства, не окисляется кислородом воздуха, поэтому получить Ni(OH)₃ можно только действием очень сильных окислителей:



Соединения Ni (IV)

Соединений Ni^{4+} известно немного. Это неустойчивые соединения, окислители. Из соединений Ni^{4+} наиболее распространены никелаты – Na_2NiO_3 .