Химия d-элементов

Побочная подгруппа VIII группы

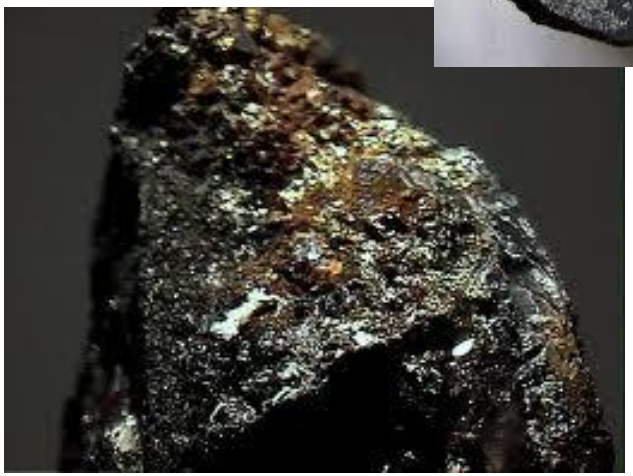
Побочная подгруппа 8 группы периодической системы охватывает три триады d – элементов.

Первую триаду образуют элементы:

Fe,

Co,

Ni.



Вторую триаду образуют элементы:

Ru (рутений),

Rh (родий),

Pd (палладий).

Третью триаду:

Os (осмий),

Ir (иридий),

Pt (платина).

Общая электронная формула:

[...] $ns^{0\div2}(n-1)d^{6\div10}$

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

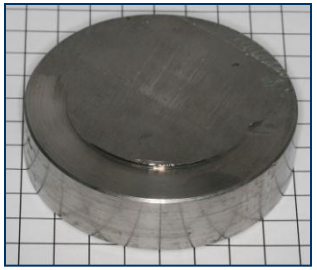
Рост уст. высш. ст.ок.

VIII B 1	VIII B 2	VIII B3
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)

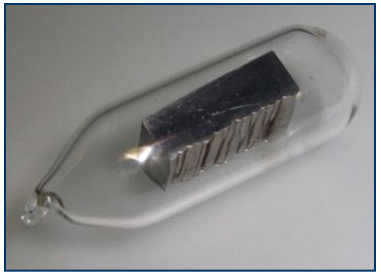
Рост устойчивости низших ст.ок.

Простые вещества

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



Железо



Кобальт

Никель

Платина

Распространение в природе и важнейшие минералы

Железо самородное

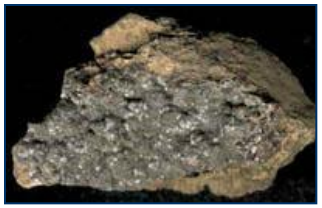
- 4. Fe – 4,65%
- 22. Ni – 0,015%
- 30. Co – 0,0037%
- 71. Ru
- 72. Os
- 73. Pd
- 76. Pt
- 79. Ir
- 80. Rh

Редкие рассеянные элементы

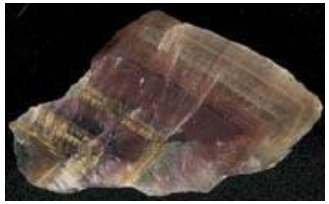
Лимонит

- *Гематит* Fe_2O_3
- *Магнетит* $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$
- *Гётит* $FeO(OH)$
- *Сидерит* $FeCO_3$
- *Лимонит* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

Гематит

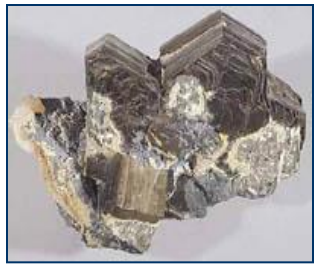


Сидерит



Гётит

Пирит



Пирротин

Пентландит

Эритрин

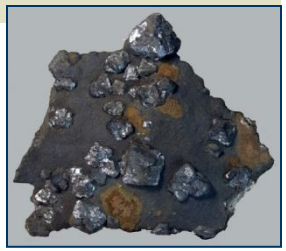
- *Пирротин* $Fe_{0,877}S$
- *Пирит* FeS_2
- *Смальтин* $(Ni,Co,Fe)As_2$
- *Кобальтин* CoAsS
- *Арсенопирит* NiAsS
- *Никелин* NiAs
- *Хлоантит* $(Co,Ni)As_2$
- *Пентландит* $(Fe,Ni)_9S_8$

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:

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

$$FeC_2O_4 = Fe + 2CO_2$$

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

$$4Fe + 2O_2 + 3H_2O = 4FeO(OH)$$

Химические свойства Fe, Co и Ni

восст.св-ва падают

Взаимодействие с O_2:

- $Fe + O_2$ (150 °C) → «Fe_3O_4» ≡ $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$
- $Co + O_2$ (900 °C) → «Co_3O_4» ≡ $(Co^{II}Co_2^{III})O_4$
- $Ni + O_2 \rightarrow NiO$

В ЭХРН: Ga, Fe, Cd … Co, Ni … Sn… H

Взаимодействие с кислотами-неокислителями:

- $M + 2\,H_3O^+ + 4\,H_2O \rightarrow [M(H_2O)_6]^{2+} + H_2\uparrow$

С конц. р-рами щелочей (Fe, Co):

- $M + 2\,OH^- + 4\,H_2O \rightarrow [M(OH)_4]^{2-} + H_2\uparrow$

□

$[M(OH)_6]^{4-}$

Семейство железа :

- **Fe [Ar] 4 s^2 3d^6** ⇨ Максимальное число валентных электронов 6
- **Co [Ar] 4 s^2 3d^7** ⇨ Максимальное число валентных электронов 5
- **Ni [Ar] 4 s^2 3d^8** ⇨ 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
- $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ⇨ 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 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ - октаэдрический комплексный катион.

При взаимодействии :

$$Fe^{2+} + 2CN^{-} \rightarrow Fe(CN)_2 \downarrow$$

белый осадок

который в избытке CN^{-} растворяется:

$$Fe(CN)_2 + 4\,CN^{-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Наиболее широко применяется

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ – желтая кровяная соль. Она служит реактивом для качественного обнаружения Fe^{3+}.

$$4\,Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

интенсивно синего цвета осадок, мало растворим,

берлинская лазурь

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] \downarrow + 3KCl$$

Известно комплексное соединение

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

Соли Fe(II) – восстановители.

$$10\,FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O$$

Эта реакция лежит в основе количественного определения солей Fe^{2+} методом перманганатометрии.

Fe (II) образует соли почти со всеми анионами. Распространенной солью является $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ – соль Мора, она более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем соль $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Соединения Fe (III)

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

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl \xrightarrow{\text{спекание}} 2\,FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{феррит натрия}}{2Na\,FeO_2} + H_2O$$

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

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

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \rightarrow FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Fe(OH)_6]$$

H_3FeO_3 – ортожелезистая кислота

$HFeO_2$ – метажелезистая кислота

$$Fe(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_3$$

Соли Fe(III) гидролизируются сильнее, чем соли Fe (II), при этом окраска растворов становится желто-коричневой. Например, гидролиз соли $FeCl_3$:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5\,OH]^{2+} + H_3O^+$$

к. о. с.о. с.к.

$$[Fe(H_2O)_5\,OH]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_4\,(OH)_2]^{+} + H_3O^+$$

к. о. с.о. с.к.

$$[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(H_2O)_3\,(OH)_3] + H_3O^+$$

к. о. с.о. с.к.

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 $Fe(OH)_3$ в щелочной среде сильными окислителями:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

феррат калия

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

$$2K_2FeO_4 + 2NH_4OH \rightarrow 2Fe(OH)_3 + N_2 + 4KOH$$

+2	**+3**	**+6**
FeO $Fe(OH)_2$	Fe_2O_3 H_3FeO_3	H_2FeO_4
Основные свойства, восстановитель	Амфотерные свойства, окислитель, восстановитель	Кислотные свойства, окислитель

КОБАЛЬТ

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 практическими не взаимодействует.

Соединения кобальта (II)

CoO (II) – серо-зеленые кристаллы. Получают термическим разложением $CoCO_3 \rightarrow CoO + CO_2$

При действии: $CoCl_2 + NaOH \xrightarrow{\text{холод}} CoOHCl\downarrow + NaCl$

синий осадок

основной соли

а при нагревании:

$$CoOHCl + NaOH \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + NaCl$$

розовый цвет

$$4Co(OH)_2 + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

бурый осадок

$Co(OH)_2$ - в воде не растворим.

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

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

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 $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

Аквакомплексы $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ розового цвета. Эта же окраска характерна для кристаллогидратов $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$, $CoSO_4 \cdot 6\ H_2O$, но безводная соль $CoCl_2$ – синего цвета.

Анионные комплексы Co^{2+} обычно имеют тетраэдрическую структуру $[Co\ Cl_4]^{2-}$, которые имеют синюю и фиолетовую окраску.

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

$$CoCl_2 + 4\ NH_4SCN \rightarrow (NH_4)_2[Co(SCN)_4] + 2NH_4Cl$$

ярко-синего цвета

тетратиоциоцианокобальтат (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:

$$Co_2O_3 + 6HCl \rightarrow CoCl_2 + Cl_2 + 3H_2O$$

- $Co(OH)_3$ образуется при окислении $Co(OH)_2$:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3$$

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl$$

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

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2\uparrow$$

При обезвоживании $Co(OH)_3$ 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:

- $[Co(H_2O)_6]Cl_3$ – катионные
- $Na_3[Co(NO_2)_6]$ – анионные
- $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ – нейтральные

Строение:

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

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** $[Co(NH_3)_4\,Cl_2]\,Cl \cdot H_2O$ – розовый
  $[Co(NH_3)_4\,Cl \cdot H_2O]\,Cl_2$ – коричневый

- **ионизационная** $[Co(NH_3)_5\,SO_4]\,Br$ – красный
  $[Co(NH_3)_5\,Br]\,SO_4$ – красно-фиолетовый

- **геометрическая (пространственная)**

$$\begin{array}{ccc} & NH_3 & \\ & \uparrow & \\ (NH_3)_2 \leftarrow & Co & \rightarrow (NO_2)_2 \\ & \downarrow & \\ & NH_3 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & NO_2 & \\ & \uparrow & \\ (NH_3)_2 \leftarrow & Co & \rightarrow (NH_3)_2 \\ & \downarrow & \\ & NO_2 & \end{array}$$

транс-изомер, коричневый **цис-изомер, желтый**

НИКЕЛЬ

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 500^0 С. 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

$$NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2$$

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

$$NiCl_2 + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{зелёный}}{Ni(OH)_2\downarrow} + 2NaCl$$

$Ni(OH)_2$ плохо растворяется в воде и концентрированных растворах щелочей, растворяется в NH_4OH:

$$Ni(OH)_2 + 6NH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

Из катионных комплексов Ni^{2+} устойчивы октаэдрические аква и аминокомплексы. Аквакомплекс $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ имеет ярко-зеленую окраску, образуется при растворении в воде солей Ni^{2+}. Такая же окраска характерна для шестиводных кристаллогидратов солей никеля - $NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$. Безводные соли Ni^{2+} обычно желтого цвета, например: $NiCl_2$, $NiSO_4$. Аминокомплекс $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску. Известно также много комплексов Ni^{2+} с кратным числом = 4. Причем комплексы со слабовзаимодействующими лигандами имеет форму тетраэдра $[NiCl_4]^{2-}$, а с сильным – плоского квадрата $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

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:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH \rightarrow 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

черный

Соединения Ni (IV)

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