МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 8,9,10 (VIIIБ) групп

Лектор: доц., к.х.н. Дорохов Андрей Викторович

ЛЕКЦИЯ №25

Химия элементов VIIIБ-группы.

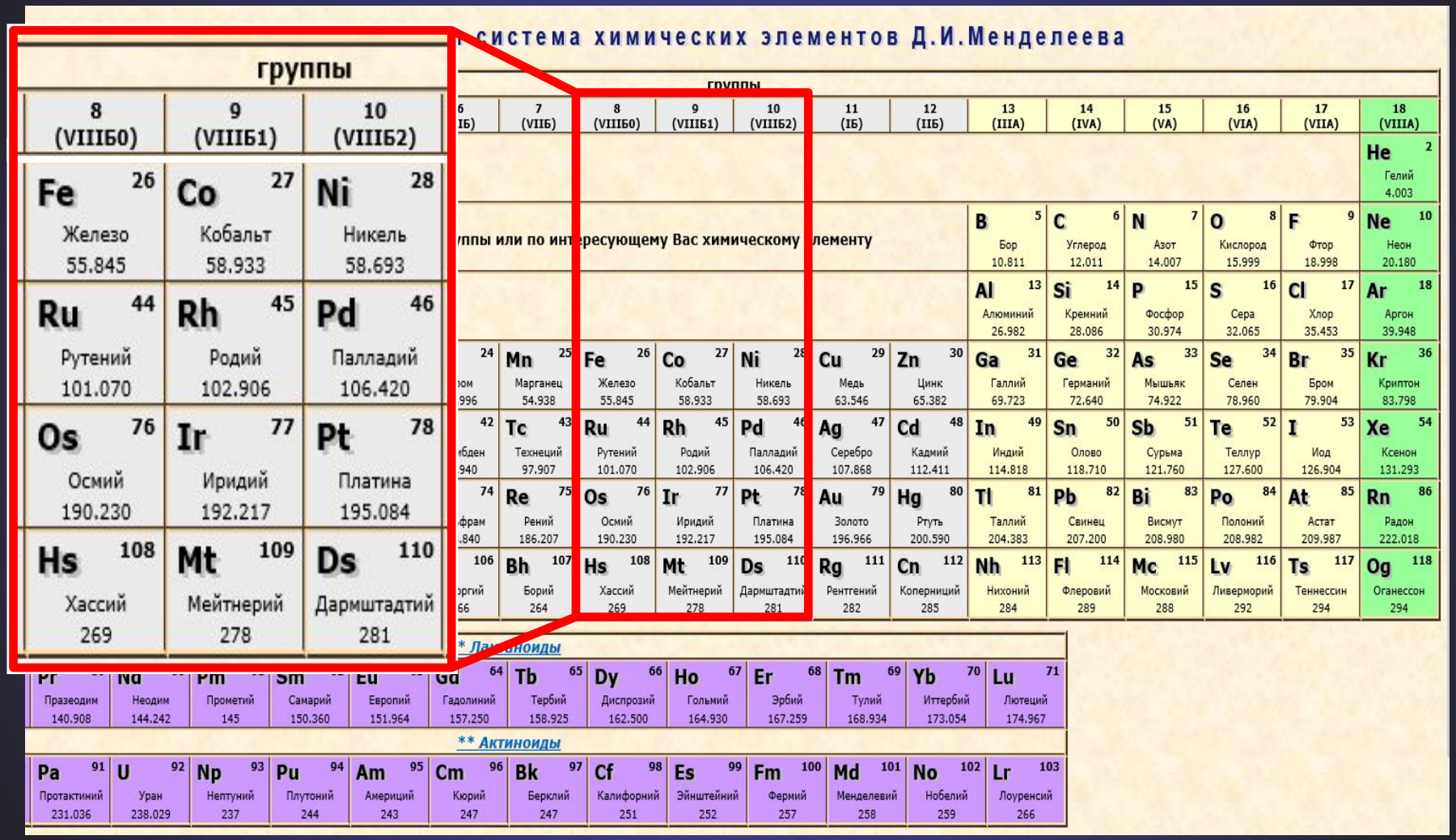
I. Общая характеристика элементов VIIIБ группы. Свойства простых веществ.

II. Оксиды и гидроксиды.

III. Катионы металлов. Протолиз. Окислительно-восстановительные свойства.

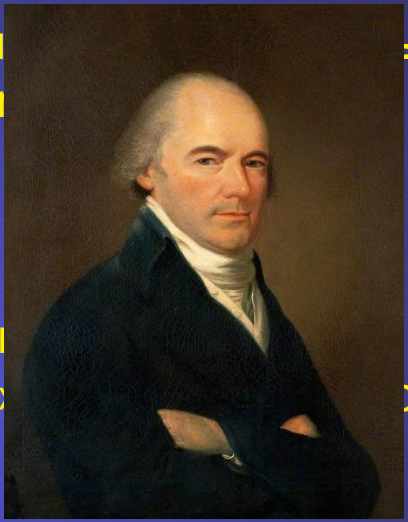
IV. Комплексные соединения.

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.



I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

История открытия.

- **Fe Извест** **древности**  **ыс. лет до н.э.)**
  Этимо ıезо» и «fer
- **Co 1735 г (Швеция)**
  Kobol дух
- **Ni 1751 г. едт (Швец**
  Kupfer ьская руда оной маленький дух»,
  «обма ник»)»
- **<u>Ru</u> <u>1844 г. Карл Клаус (Россия)</u>**
  Ruthenia (лат.) – Россия, Русь
- **Rh 1803 г. Уильям Волластон (Англия)**
  Ρόδον (др.-греч.) – «роза» (по цвету соединений элемента).
- **Pd 1803 г. Уильям Волластон (Англия)**
  Назван по имени астероида Паллада, открытого в 1802 г.

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

История открытия.

- **Os** **1803 г. Смитсон Теннант, Уильям Волластон**
  Οσμή (др.-греч.) – «запах» (по резкому запаху оксида OsO_4)
- **Ir** **1803 г. Смитсон Теннант (Англия)**
  Ἶρις (др.-греч.) – «радуга» (из-за разнообразной окраски соединений)
- **Pt** **В Европе известна с XVI в., в Америке – с древних времён.**
  Plata (исп.) – «серебришко». (1803 г., Волластон)
- **Hs** **1984 г. Центр исследования тяжёлых ионов (Дармштадт, Германия)**
  В честь немецкой земли Гессен (лат. *Hassia)*
- **Mt** **1982 г. Центр исследования тяжёлых ионов (Дармштадт, Германия)**
  В честь австрийского физика Лизы Мейтнер.
- **Ds** **1994 г. Центр исследования тяжёлых ионов (Дармштадт, Германия)**
  В честь немецкого города Дармштадт (*Darmstadt).*

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.1. Строение атома (валентные подуровни).

Общая электронная формула:

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

8 (VIII Б0)	9 (VIII Б1)	10 (VIII Б2)
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 $4f^{14}$] $5d^9 6s^1$

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.2. Степени окисления

Рост уст. высш. с.о.

VIII Б0	VIII Б1	VIII Б2
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 с.о.

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.3. Свойства простых веществ

А). Физико-химические свойства

Fe

$t_{пл}$ = 1539 °C
d = 7.87 г/см^3

Co

$t_{пл}$ = 1495 °C
d = 8.90 г/см^3

Ni

$t_{пл}$ = 1453 °C
d = 8.90 г/см^3

Fe, Co, Ni – ферромагнетики!

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

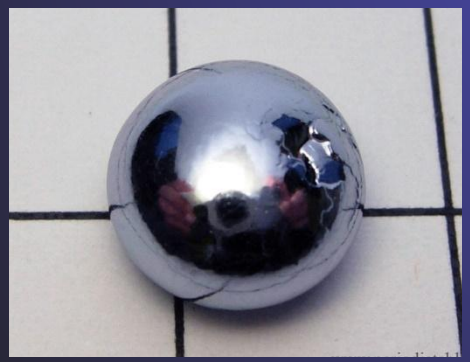
1.3. Свойства простых веществ

А). Физико-химические свойства

Ru
$t_{пл}$ = 2334 °C
d = 12.4 г/см^3

Rh
$t_{пл}$ = 1966 °C
d = 12.4 г/см^3

Pd
$t_{пл}$ = 1554 °C
d = 12.0 г/см^3



Os
$t_{пл}$ = 3033 °C
d = 22.6 г/см^3

Ir
$t_{пл}$ = 2466 °C
d = 22.6 г/см^3

Pt
$t_{пл}$ = 1768 °C
d = 21.1 г/см^3

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.3. Свойства простых веществ

Б). Химические свойства

ϕ^o, В		
Fe^{2+}/Fe -0.44	Co^{2+}/Co -0.28	Ni^{2+}/Ni -0.23
Ru^{2+}/Ru +0.45	Rh^{3+}/Rh +0.8	Pd^{2+}/Pd +0.98
Os^{2+}/Os +0.85	Ir^{3+}/Ir +1.15	Pt^{2+}/Pt +1.2

$$M + 2H_3O^+ = M^{2+} + H_2 + 2H_2O \quad (M = Fe, Co, Ni)$$

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.3. Свойства простых веществ

Б). Химические свойства

$$3Fe + 2O_2 \overset{t^o}{=} Fe_3O_4$$

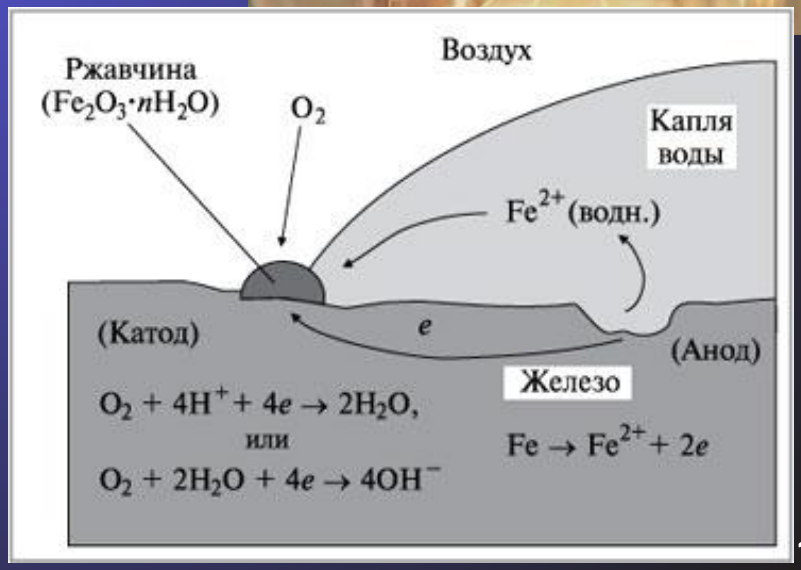
$$2Ni + O_2 \overset{t^o}{=} 2NiO$$ только в порошке

$$2Co + O_2 \overset{t^o}{=} 2CoO$$

Электрохимическая коррозия

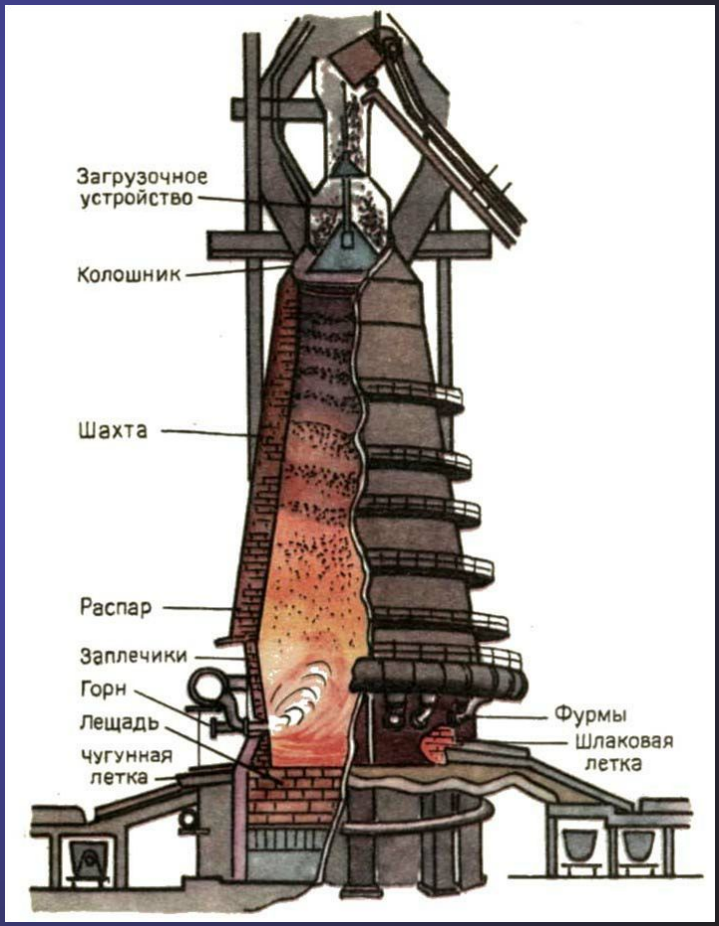
$$2Fe + O_2 + H_2O = 2FeO(OH)$$

$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$



I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

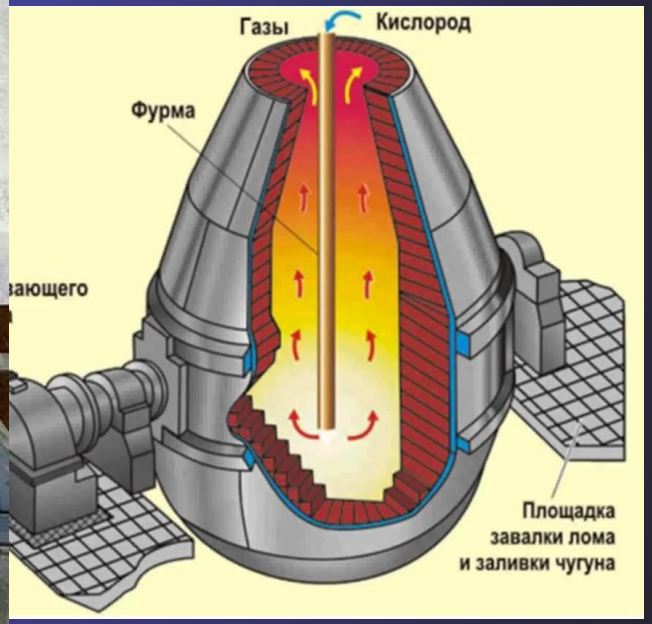
1.4. Получение. Выплавка чугуна и стали.



Чугун – сплав железа с углеродом (от 2.14 до 6.67%)

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.4. Получение. Выплавка чугуна и стали.



Сталь – сплав железа с углеродом (от 0.10 до 2.14%)

I. Химия VIIIБ группы. Общая характеристика.

1.4. Получение.

Очистка железа карбонильным способом

$$Fe_{(т)} + 5CO_{(г)} \overset{p}{=} [Fe(CO)_5]_{(ж)}$$

пентакарбонилжелезо

$$[Fe(CO)_5] \overset{t^o}{=} Fe + 5CO\uparrow$$

Получение железа в лаборатории

$$Fe_3\{C_3H_5(O)(COO)_3\}_2 \cdot H_2O_{(т)} \overset{t^o}{=} 3Fe + 9CO + 3C + 6H_2O$$

цитрат железа (II)

пирофорное железо

II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(+II)

А). Получение

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$ **в инертной атмосфере!**

белый

$$CoCl_2 + NaOH = Co(OH)Cl\downarrow + NaCl$$

синий

$$Co(OH)Cl_{(т)} + NaOH = Co(OH)_{2\,(т)} + NaCl$$

розовый

$$NiSO_4 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

светло-зелёный

II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(+II)

А). Получение

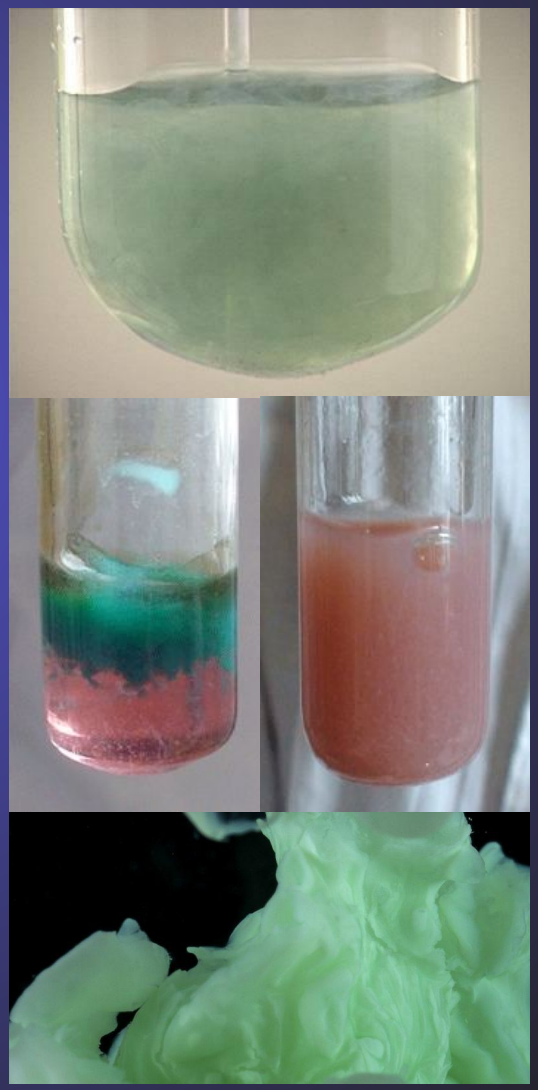
$$2M + O_2 \overset{t^o}{=} 2MO$$

$$MCO_3 \overset{t^o}{=} MO + CO_2$$

Б). Термическое разложение

$$M(OH)_2 \overset{t^o}{=} MO + H_2O$$

$$MO \overset{t^o}{\neq}$$



II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(II+)

Б). Окислительно-восстановительные свойства

ϕ^o (MO(OH) / $M(OH)_2$), В

восст. св-ва

Fe -0.67

Co +0.19

Ni +0.78

$$4Fe(OH)_2 + O_2 = 4FeO(OH) + 2H_2O$$

$xFe(OH)_2 \cdot yFeO(OH)$

$$Ni(OH)_2 + O_2 \neq$$

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2CoO(OH) + 2H_2O$$

$$Ni(OH)_2 + H_2O_2 \neq$$

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = 2NiO(OH) + 2NaBr + 2H_2O$$

II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(II+)

Г). Кислотно-основные свойства

$M(OH)_2 + 2H_3O^+ = M^{2+} + 4H_2O$ **растворяются в кислотах**

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

$Fe(OH)_2 + 2NH_4^+ = Fe^{2+} + 2NH_3 \cdot H_2O$

$M(OH)_2 + OH^- \neq$ **в разбавленных щелочах не растворяются!**

$M(OH)_2 + 2NaOH \overset{t^o}{=} Na_2[M(OH)_4]$ **в сильно концентрированных щелочах**

(M = Fe, Co)

$MO + 2NaOH_{(т)} \overset{t^o}{=} Na_3MO_4$ **сплавление со щелочами**

Na_2NiO_2

II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(+III)

А). Получение

$$FeCl_3 + 3NaOH = FeO(OH)\downarrow + H_2O + 3NaCl$$

$$FeCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = FeO(OH)\downarrow + H_2O + 3NH_4Cl$$

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2CoO(OH) + 2H_2O$$

$$2Ni(OH)_2 + Br_{2\,(aq)} + 2NaOH = 2NiO(OH) + 2NaBr + 2H_2O$$

II. Химия VIIIБ группы. Оксиды и гидроксиды

2.1. Оксиды и гидроксиды Э(+III)

Б). Окислительные свойства

окисл. св-ва MO(OH)

ϕ^o (MO(OH) / M^{2+}), В

Fe ~ –0,3

Co ~ +0.8

Ni ~ +1.2

(2,25 В в справочнике - ???)

окисл. св-ва M^{3+}

ϕ^o (M^{3+} / M^{2+}), В

Fe +0.77

Co +1.38/1.8/1.9

Ni <u>+2.25</u>

$$2NiO(OH) + 6HCl(к) = 2NiCl_2 + 4H_2O + Cl_2\uparrow$$

$$4NiO(OH) + 4H_2SO_4(к) = 4NiSO_4 + 6H_2O + O_2\uparrow$$

III. Химия VIIIБ группы. Катионы металлов

3.1. Протолитические свойства

$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+}$ $K_к = 1.8 \cdot 10^{-7}$

$[Co(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+}$ $K_к = 1.3 \cdot 10^{-9}$

$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Ni(H_2O)_5(OH)]^{+} + H_3O^{+}$ $K_к = 1.2 \cdot 10^{-11}$

Fe^{2+} Co^{2+} Ni^{2+}

$\longrightarrow$

усиление основных свойств

$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^{+}$ $K_к = 6.8 \cdot 10^{-3}$

III. Химия VIIIБ группы. Катионы металлов

3.2. Окислительно-восстановительные свойства

восст. св-ва M^{2+}

	ϕ^o (M^{3+} / M^{2+}), В
Fe	+0.77
Co	+1,8
Ni	+2.25

Fe^{2+} - слабый восстановитель,
Fe^{3+} - слабый окислитель

Ni^{2+}, Co^{2+} - не являются ВС или ОК (в кислотной среде)

III. Химия VIIIБ группы. Катионы металлов

3.2. Окислительно-восстановительные свойства

А). Окислительные свойства Fe^{3+}

$$2FeCl_3 + 3KI = 2FeCl_2 + K[I(I)_2] + 2KCl$$

$$2FeCl_3 + 3H_2S = FeS\downarrow + S\downarrow + 6HCl$$

$$2FeCl_3 + Na_2SO_3 + H_2O = 2FeCl_2 + Na_2SO_4 + 2HCl$$

Б). Восстановительные свойства Fe^{2+}

$$2FeSO_4 + H_2SO_{4\ (разб.)} + Br_2 + = Fe_2(SO_4)_3 + 2HBr$$

$$6FeSO_4 + 7H_2SO_{4\ (разб.)} + K_2Cr_2O_7 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$10FeSO_4 + 8H_2SO_{4\ (разб.)} + 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

IV. Химия VIIIБ группы. Комплексы

4.1. Комплексные соединения железа

А). Комплексы Fe^{3+}

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-} + 6H_2O$$

$$[Fe(SCN)_6]^{3-} + 4F^- + 2H_2O = [Fe(H_2O)_2F_4]^- + 6SCN^-$$

$$[Fe(H_2O)_6]Cl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

жёлтая кровяная соль

берлинская лазурь

$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3\downarrow$

Б). Комплексы Fe^{2+}

$$[Fe(H_2O)_6]Cl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

красная кровяная соль

турнбулева синь

IV. Химия VIIIБ группы. Комплексы

4.1. Комплексные соединения кобальта и никеля

В). Комплексы Ni^{2+} и Co^{2+}

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \cdot H_2O = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 12H_2O$$

$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 = 2[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2OH^-$$

$$[(NH_3)_5Co\text{-}O_2\text{-}Co(NH_3)_5]^{4+}$$

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \cdot H_2O = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 12H_2O$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 \neq$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2dmg = [Ni(Hdmg)_2]\downarrow + 2NH_4^+ + 4NH_3$$

диметилглиоксим
(реактив Чугаева)

IV. Химия VIIIБ группы. Комплексы

4.1. Комплексные соединения кобальта и никеля

В). Комплексы Co^{3+}

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH =$$

$$= K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2KCl + 2CH_3COOK + H_2O$$

гексанитрокобальтат(III) калия

V. Химия VIIIБ группы. Малорастворимые соединения

5.1. Малорастворимые соединения

А). Сульфиды

$FeSO_4 + H_2S \neq$

$FeSO_4 + Na_2S = FeS\downarrow + Na_2SO_4$

$CoSO_4 + H_2S = CoS\downarrow + H_2SO_4$

$NiSO_4 + H_2S = NiS\downarrow + H_2SO_4$

$ПР_{FeS} = 5 \cdot 10^{-18}$

$ПР_{CoS} = 2 \cdot 10^{-25}$

$ПР_{NiS} = 1 \cdot 10^{-24}$

$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S\downarrow + 2HCl$ ОВР!

$2FeCl_3 + 2Na_2S = 2FeS\downarrow + S\downarrow + 4NaCl$ ОВР!

Мир, жрать, спать!