

VIII группа периодической системы

Главная подгруппа – инертные газы

He,
 $1s^2$

Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
 ns^2np^6

Побочная подгруппа – 3 триады

Fe, Co, Ni – семейство железа

Ru, Rh, Pd

Os, Ir, Pt

}

платиновые
металлы

Fe Co Ni

	Fe	Co	Ni
В-ные эл.	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$
$E^0_{M^{2+}/M}$, Вольт	- 0,44	- 0,28	- 0,23
Степени окисления	0,+2,+3, (+4), +6	0,+2, +3, (+4)	0,+2,(+3), (+4)

Распространенность и минералы

- **Fe – 4 место;** Fe_2O_3 (гематит, красный железняк), Fe_3O_4 (магнетит, магнитный железняк), FeS_2 (пирит), FeCO_3 (сидерит)
- **Co – 34 место;**
 CoAs_2 (смальтин),
 CoAsS (кобальтин),
 Co_3S_4 (линнеит)
- **Ni – 27 место;**
 $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ (пентландит)

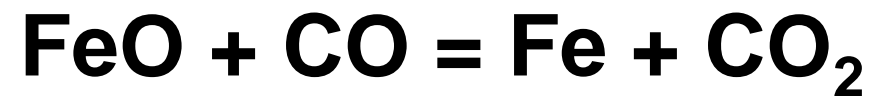
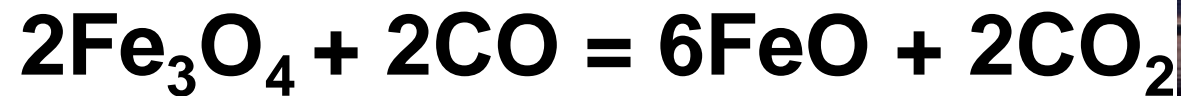
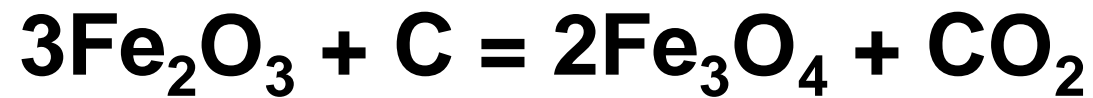
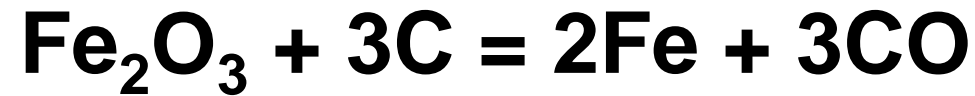


Открытие элементов

- **Fe** – известно с древнейших времен, происхождение названия неясно.
- **Co** – 1735, Г. Брандт, от нем. «кобольд» - имя злого горного духа.
- **Ni** — 1751, А. Кронстедт, от нем. «ник» - имя насмешливого гнома.

Получение

В промышленности железо в основном (95%) выплавляют из руд в виде чугунов и сталей:



ДОМЕННАЯ ПЕЧЬ В
Авилесе (Испания).

Получение



Bethlehem Steel

РАЗЛИВКА СТАЛИ (сталеплавильный завод в Бетлехеме, шт. Пенсильвания).

**Мировое производство чугуна ~ 1 000 000 000 тонн!
~ 10^{12} кг или ~ 100 кг/чел. в год!**

- Чуг.
- Сер.
- Ков.
- Бел.
- Ков.
- Ста.

**Зака
ау
расп
мет:**

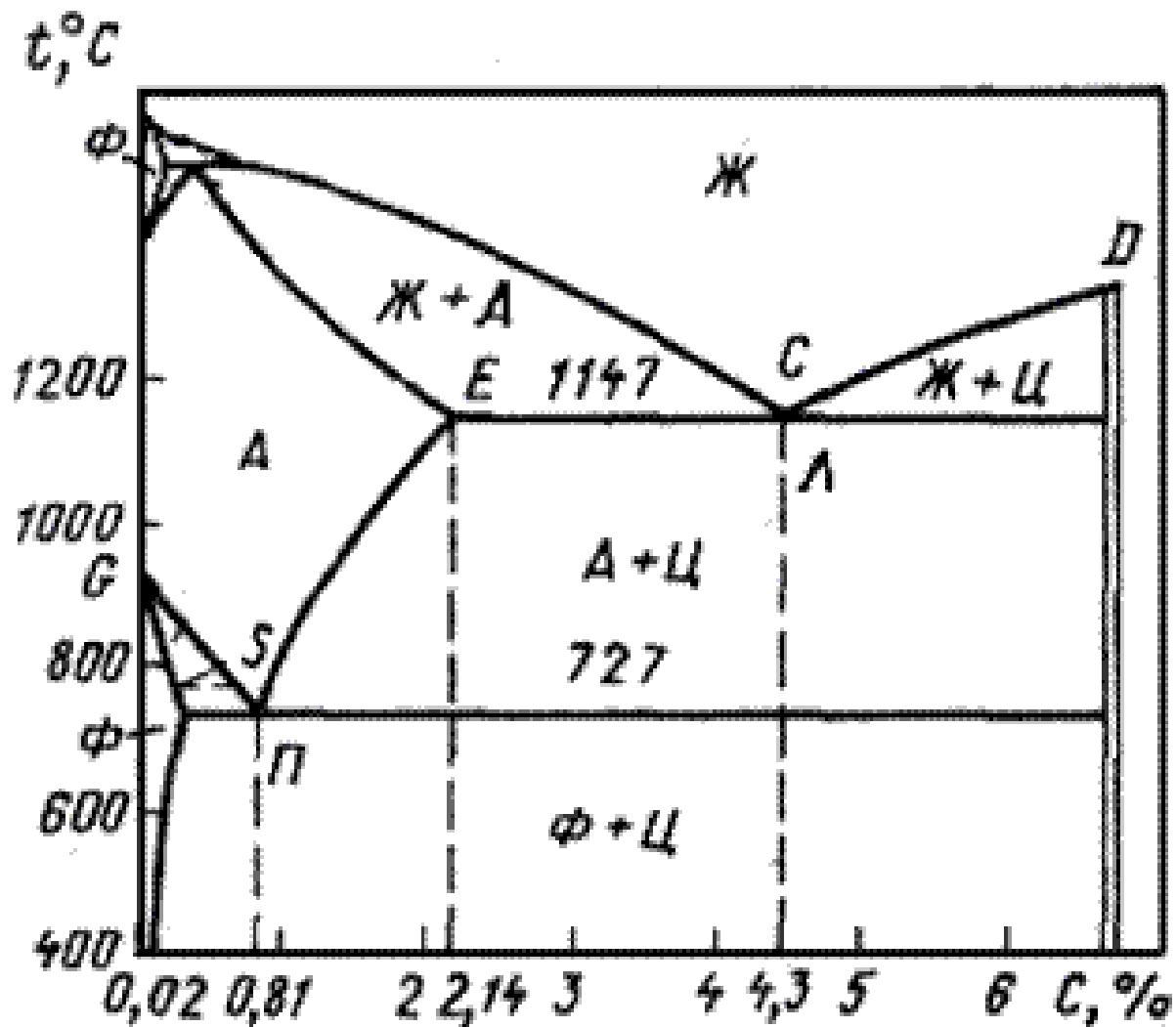
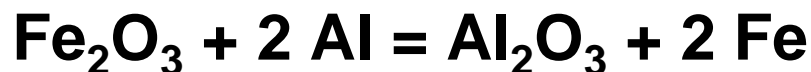


Рис.52. Диаграмма состояний сплавов железо-углерод.

Получение железа алюминотермией

Алюминий используется для получения некоторых металлов. Этот метод называется алюминотермией. Метод основан на том, что порошкообразный алюминий при воспламенении восстанавливает оксиды многих металлов. При этом образуется очень чистый, свободный от углерода металл. Смесь порошкообразного алюминия и оксидов железа называется термитом. При горении термита алюминий восстанавливает железо из его оксида.



Железо образуется на дне тигля в виде отдельных застывших капель.

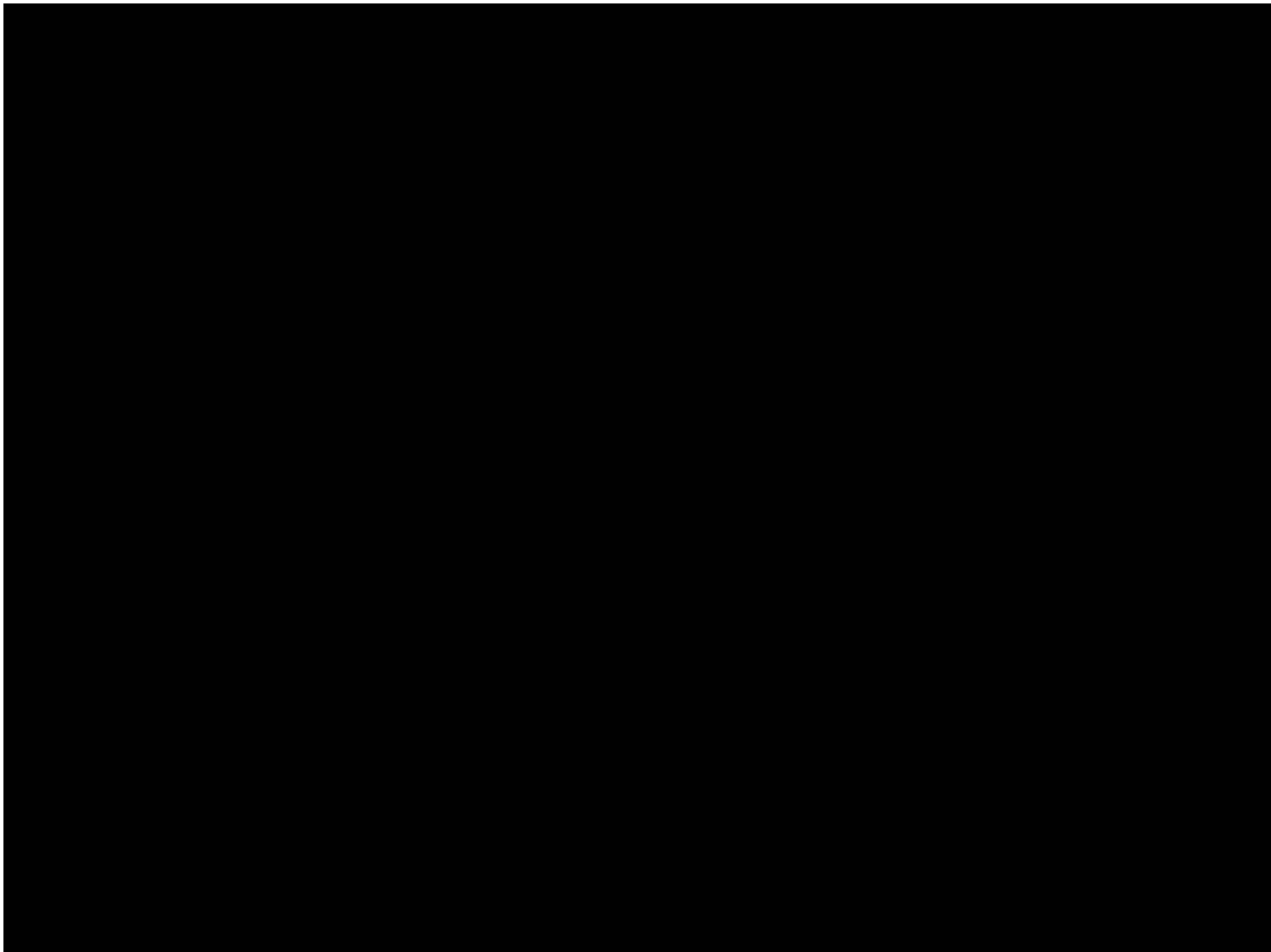
Металл притягивается к магниту.

Оборудование: тигель, ступка, металлическая чашка с песком, щипцы, пробирка, фильтровальная бумага, магнит.

Техника безопасности. Соблюдать правила пожарной безопасности и правила безопасности при работе с нагревательными приборами.

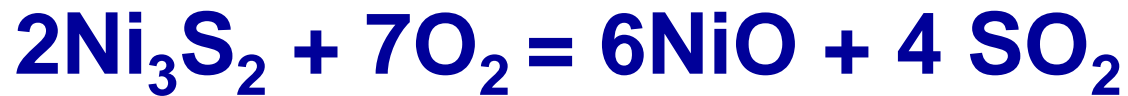
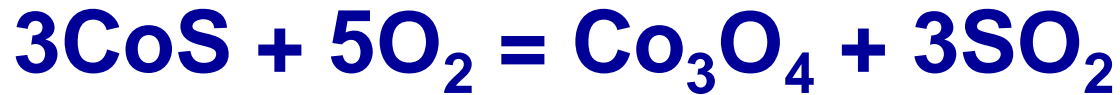
Постановка опыта и текст – к.п.н. Павел Беспалов.

<http://school-collection.edu.ru/catalog/rubr/>

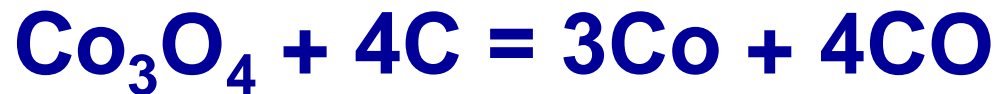


Получение

Обжиг:



Восстановление:



*Для удаления образующихся карбидов
добавляют избыток Co_3O_4 или NiO*

Свойства простых веществ

Металлы реагируют с кислотами, железо легче, Со и Ni очень медленно:



Концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют эти металлы (при комн. T), повышение T снимает пассивацию:



Растворы и расплавы щелочей не действуют на компактные металлы.

Коррозия

По отношению к воздуху и воде компактные Co, Ni и химически чистое Fe устойчивы. Однако, обычное Fe подвергается **коррозии** с образованием ржавчины:

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (рыхлый пористый слой на поверхности, который не предохраняет металл от дальнейшего окисления).

Соединения M^{2+}

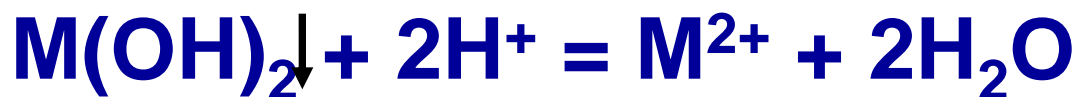
Оксиды: $FeO \downarrow$ $CoO \downarrow$ $NiO \downarrow$

Гидроксиды: $Fe(OH)_2 \downarrow$ (белый)

$Co(OH)_2 \downarrow$ (розовый, синий)

$Ni(OH)_2 \downarrow$ (зеленый)

Только **основные** свойства:



Соли растворимые в воде:

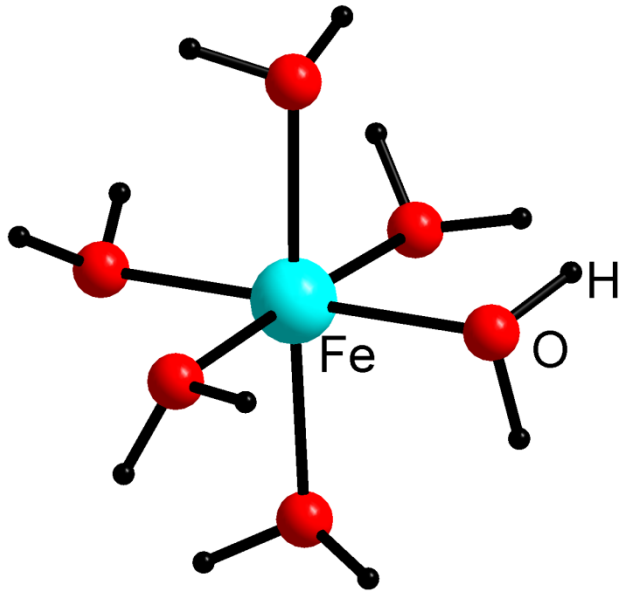
MSO_4 , $M(NO_3)_2$, MCl_2 обычно кристаллизуются с 6 молекулами H_2O .

Соединения M^{2+}

Цвет кристаллогидратов обусловлен наличием $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и совпадает с цветом растворов: **Fe – светлозеленый**

Co - розовый

Ni – зеленый



Соли нерастворимые в воде:

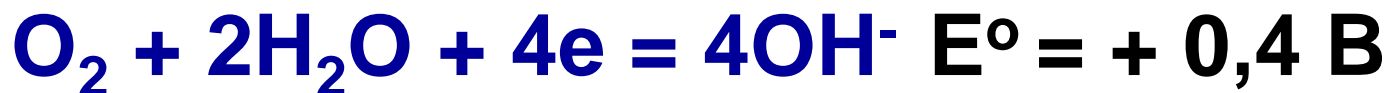
Сульфиды MS (черные)

Карбонаты MCO_3

(Fe(белый), **Co**, **Ni**)

Окисление M^{2+} кислородом в различных средах

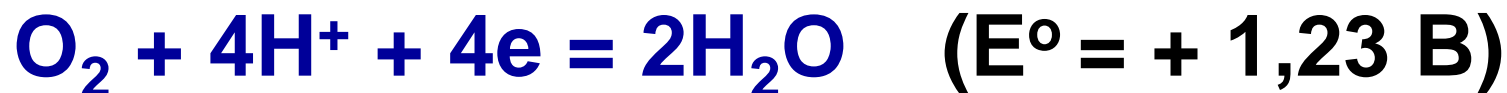
Щелочная среда:



M	$E^\circ_{M^{3+}/M^{2+}}, \text{ В}$	$\Delta E^\circ, \text{ В}$	реакция
Fe	- 0,56	+0,96 > 0	быстрая
Co	+ 0,17	+ 0,23 > 0	медленная
Ni	+ 0,49	- 0,09 < 0	не идет

Окисление M^{2+} кислородом в различных средах

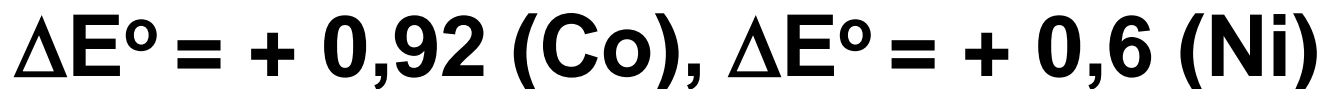
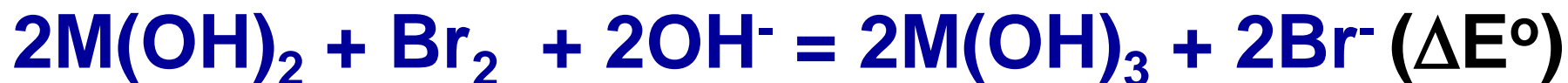
Кислая среда:



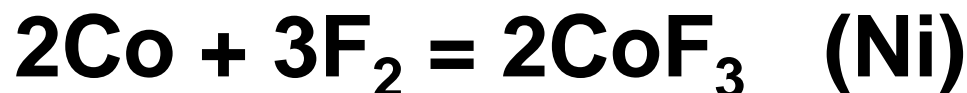
M	$E^\circ_{M^{3+}/M^{2+}}, \text{ В}$	$\Delta E^\circ, \text{ В}$	реакция
Fe	+ 0,77	+0,46 > 0	быстрая
Co	+ 1,81	- 0,58 < 0	не идет
Ni	> + 2	< 0	не идет

Получение Co^{3+} и Ni^{3+}

$\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ($\text{NiO}(\text{OH})$) получают действием более сильных окислителей:



Простые соли можно получить только действием фтора (и аналогов) в отсутствии воды:



Соединения M^{3+}

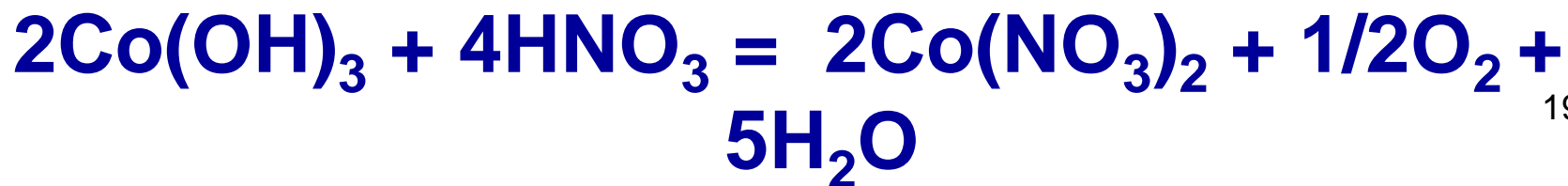
Оксиды и гидроксиды M_2O_3 и $M(OH)_3$ обладают только **основными** свойствами



Однако:



В случае Co и Ni Ок-свойства выше:



Соединения M^{3+}

Простые соли M^{3+} характерны только для Fe

Растворимые в воде: FeX_3 ($x = Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$)

КВАСЦЫ:



Например, железоаммонийные квасцы:



Соединения M^{3+}

В водных растворах соли Fe^{3+} сильно гидролизуются, поэтому все растворы этих солей окрашены в бурый цвет и имеют кислую среду :



$$K \sim 0,001$$

Молекула воды сильно увеличивает свои кислотные свойства в поле иона Fe^{3+}

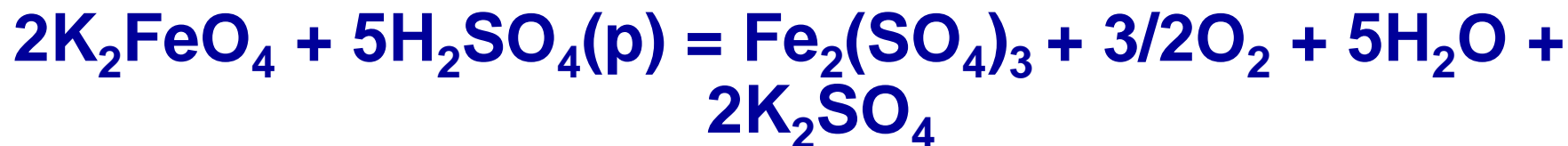
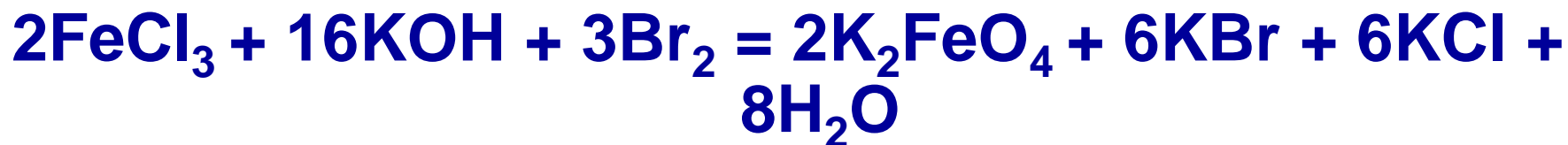
Соединения Fe⁶⁺

FeO₃ – нет, H₂FeO₄ – нет

Существуют соли:

Na₂FeO₄ – растворима в воде,

BaFeO₄ – нерастворима в воде.



Комплексы Fe

$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ – желтая кровавая соль;

$\beta_6 \sim 10^{37}$, реактив на Fe^{3+}

Берлинская лазурь

$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ голубой осадок

$K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ – красная кровавая соль

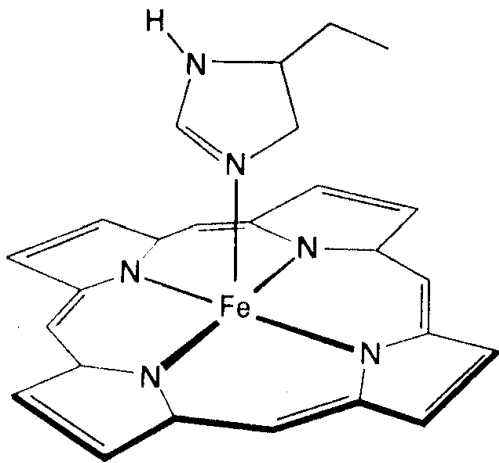
$\beta_6 \sim 10^{44}$, реактив на Fe^{2+}

Турнбулева синь

$KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ голубой осадок

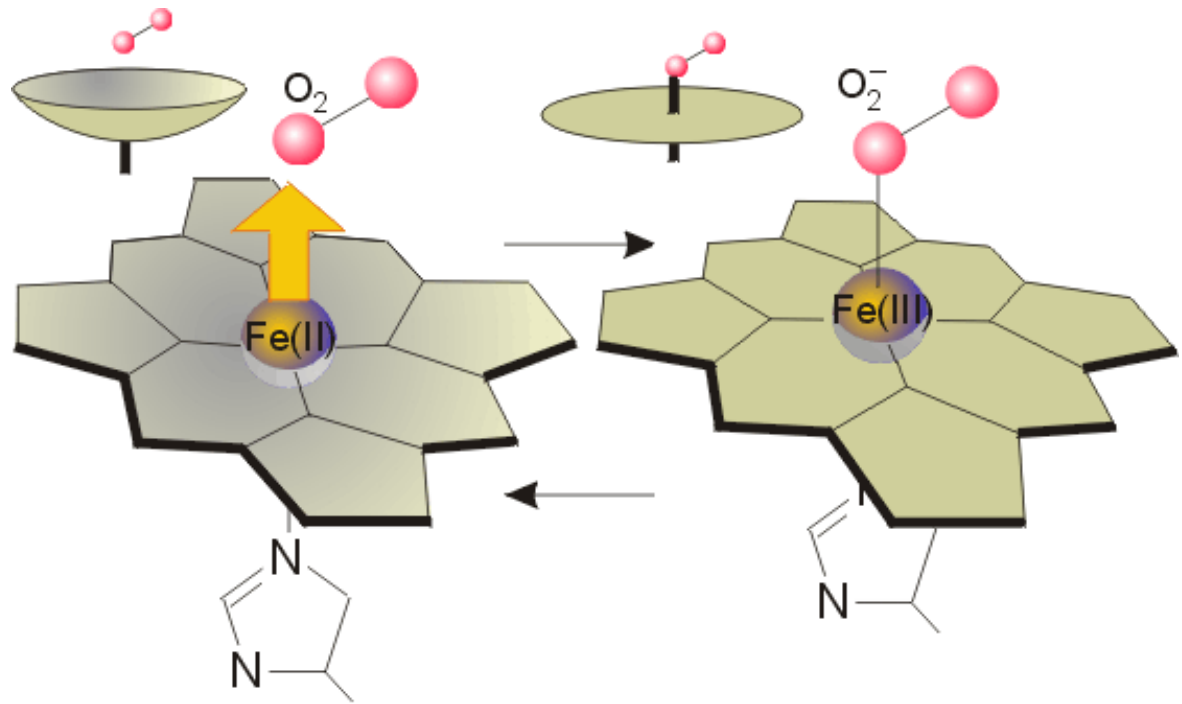


Гемоглобин



Порфириновый цикл

Гемовое железо



Комплексы Со

Co^{2+} - комплексы лабильны (к.ч. = 6)

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: $\beta_6 \sim 10^5$

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\beta_6 \sim 10^{19}$

Ацидокомплексы (к.ч. = 4, тетраэдр)

$[\text{CoX}_4]^{2-}$ X = Cl, Br, I

Co^{3+} - комплексы устойчивы, много.

Комплексообразование стабилизирует
степень окисления 3+

Комплексы Со

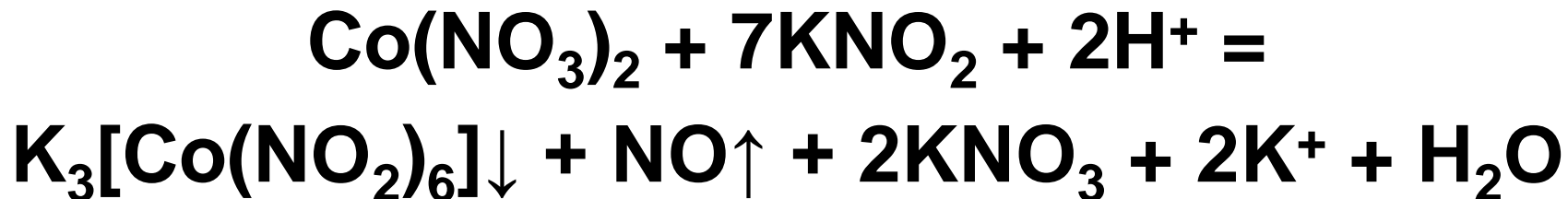
CoCl_3 – существует только при $T < 0^\circ\text{C}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – очень устойчив $\beta_6 \sim 10^{36}$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Cl}_2$ – очень устойчивы,

$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (в к.с. Co^{3+} не окисляет I^-)

При кипячении раствора соли кобальта с избытком KNO_2 выпадает желтый осадок очень прочного комплекса:

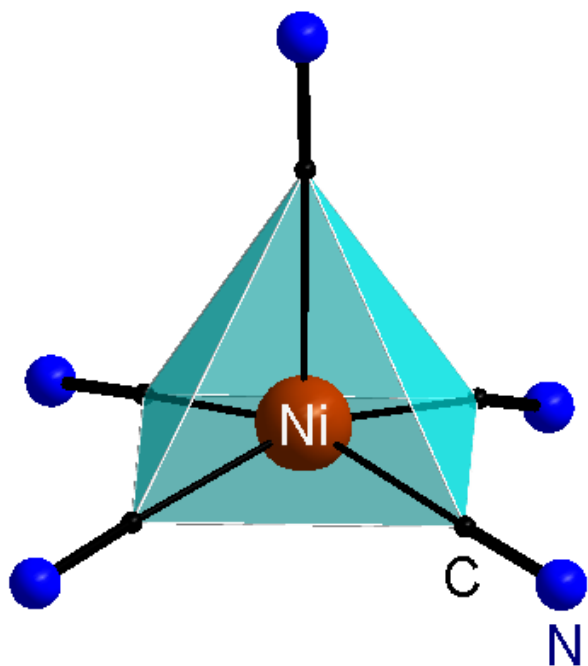


Комплексы Ni

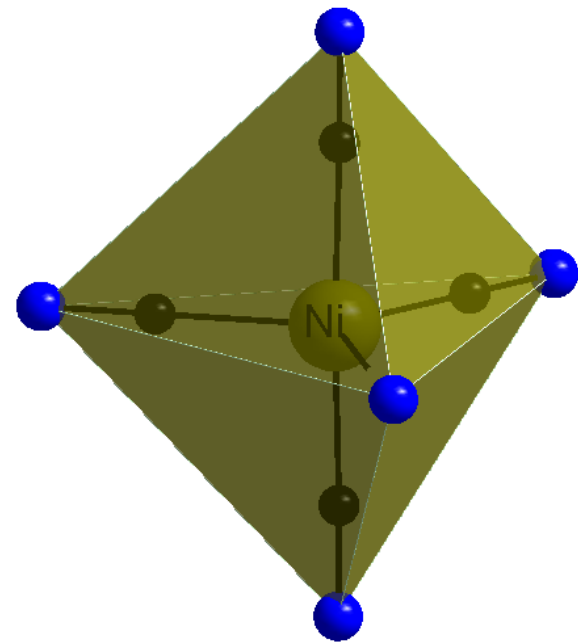
В основном комплексы Ni^{2+} , к.ч. = 4, 6

Примеры: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\beta_6 \sim 10^9$

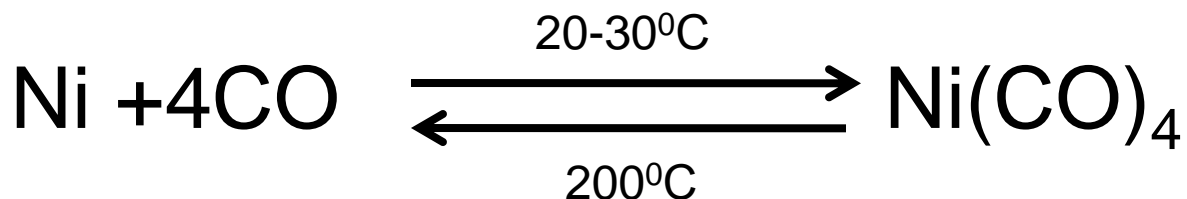
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $\beta_4 \sim 10^{15}$ (квадрат)



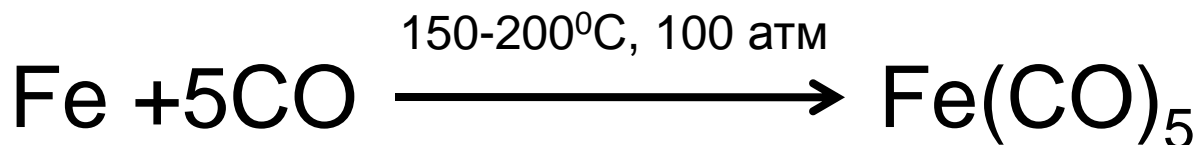
Можно дополнить координацию до 5 и в зависимости от природы катиона получить разные полиэдры



Карбонилы металлов

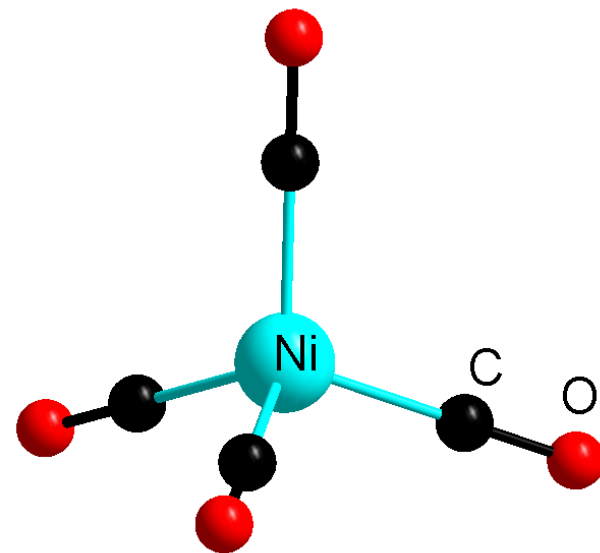
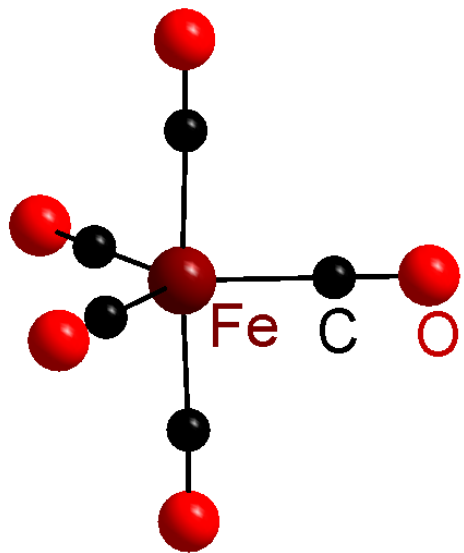
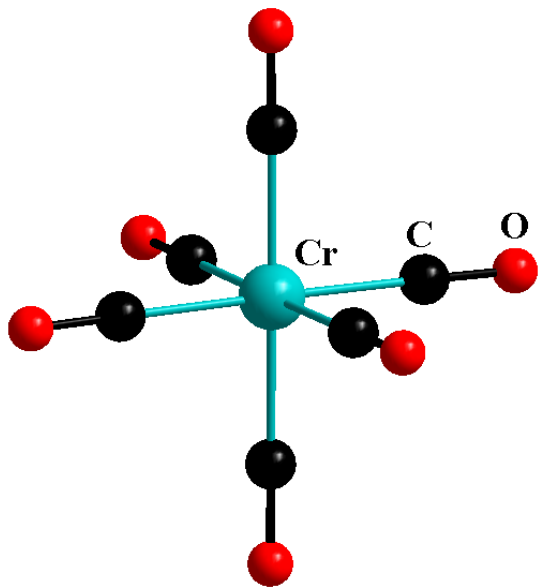


Тетракарбонил никеля – подвижная жидкость ($T_{\text{пл}} = 20^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 43^{\circ}\text{C}$), чрезвычайно токсичное вещество.



Пентакарбонил железа – летучая жидкость ($T_{\text{пл}} = 20^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 103^{\circ}\text{C}$), чрезвычайно токсичное вещество.

Карбонилы металлов



Карбонилы металлов

CO – нейтральный лиганд

донор 2-х электронов



Карбонилы металлов

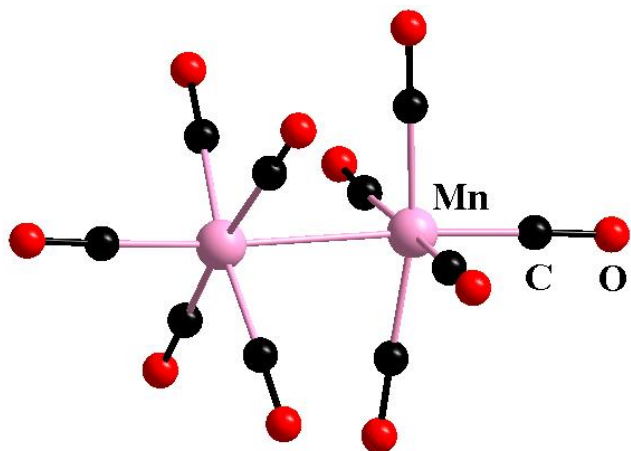
Для комплексов с такими лигандами хорошо работает правило 18 электронов: **состав этих комплексов можно «предсказать», используя представления об устойчивости электронной конфигурации инертного газа.**



Карбонилы металлов

Полиядерные карбонилы:

Связь М-М 2e

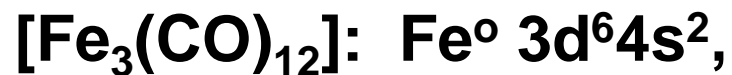


$$36/2 = 18$$

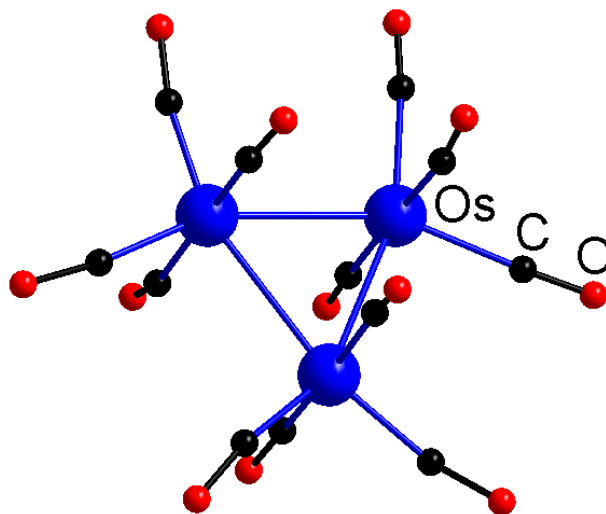


(9 пар)

Карбонилы металлов



$$8 \times 3 + 2 \times 12 + 3 \times 2(\text{Fe-Fe}) = 54 \quad 54/3 = 18$$



$$54/3 = 18$$

Карбонилы металлов

Некоторые лиганды, доноры электронных пар (CO , NO , PR_3 и т.д.) образуют не только σ -связи, но и принимают от M^0 электронные пары на вакантные π -молекулярные орбитали (дополнительное связывание).

