

Элементы 8й группы

Триада железа, платиновые металлы

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

| | | | | | | | | | | |
|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 ряд | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| 2 ряд | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| 3 ряд | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

Подгруппа железа

| | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----------|----|----|----|----|
| 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | <u>8</u> | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

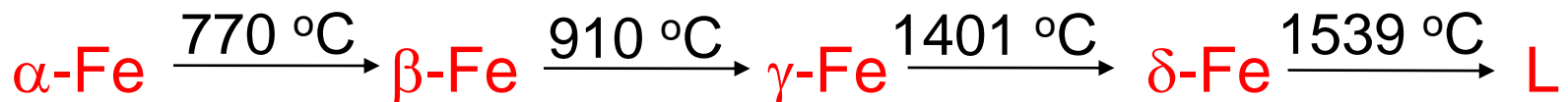
Fe – железо, Ru – рутений, Os – осмий

Подгруппа железа

| | Fe | Ru | Os |
|--------------|---------------|-----------------|---------------------|
| Ат. № | 26 | 44 | 76 |
| Эл. Конф. | $3d^6 4s^2$ | $4d^7 5s^1$ | $4f^{14} 5d^6 6s^2$ |
| R(ат.), пм | 126 | 134 | 135 |
| I_1 , эВ | 7.87 | 7.37 | 8.70 |
| I_2 , эВ | 16.18 | 16.76 | 17.0 |
| χ (A-R) | 1.64 | 1.42 | 1.52 |
| C.O. | 2,3,(4),(5),6 | (2),3,4,6,(7),8 | (2),(3),4,6,(7),8 |

Свойства металлов

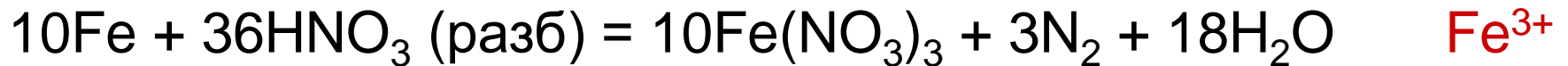
| | Fe | Ru | Os |
|--|--------|-------|-------|
| Т.пл., °C | 1539 | 2334 | 3033 |
| Т.кип., °C | 3200 | 4080 | 5010 |
| $\Delta_a H^0$, кДж/моль | 428 | 557 | 665 |
| d, г/см ³ | 7.87 | 12.45 | 22.59 |
| σ , См/м ($\cdot 10^6$) | 10.5 | 14 | 12 |
| T _c , °C | 770 | – | – |
| Стр.тип | Fe, Cu | Mg | Mg |
| E ⁰ (M ²⁺ /M ⁰), В | –0.44 | +0.46 | +0.85 |



Химические свойства Fe

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой

2. Растворяется в кислотах – неокислителях и окислителях



3. Не растворяется в щелочах

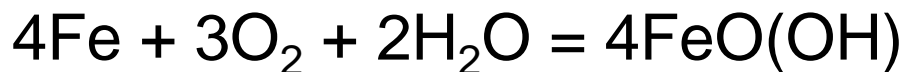
4. Реагирует с кислородом при нагревании

мелкодисперсное чистое железо пирофорно!



Химические свойства Fe

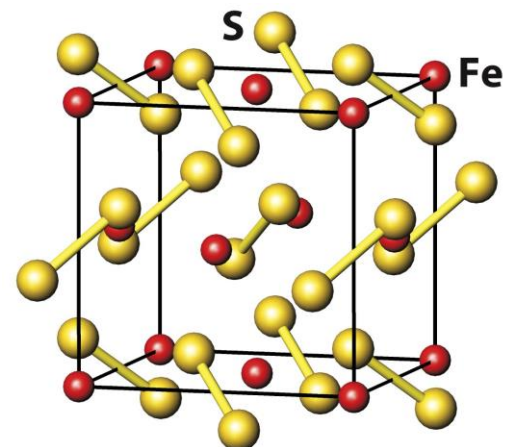
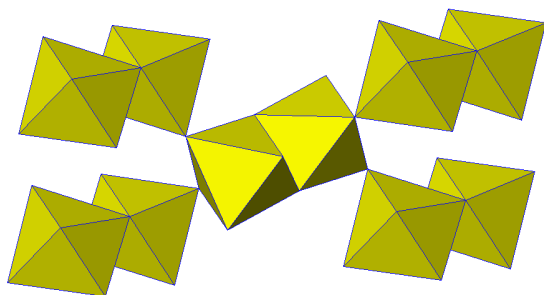
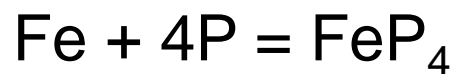
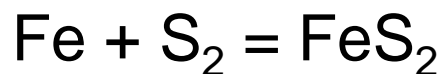
5. Ржавеет



6. Реагирует с галогенами

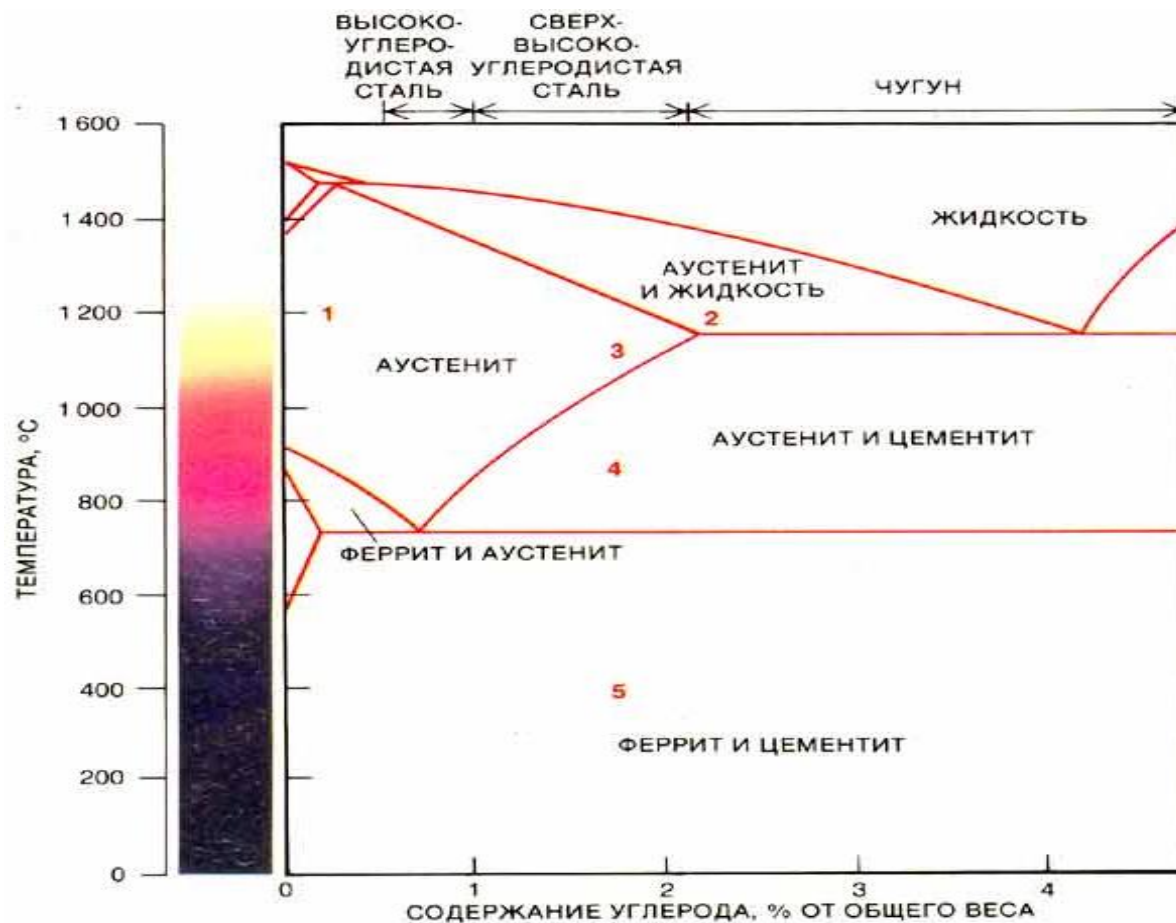


7. Реагирует с неметаллами при нагревании



Химические свойства Fe

8. Реагирует с углеродом

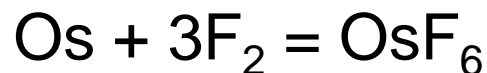


Химические свойства Ru, Os

1. Окисление кислородом



2. Окисление фтором

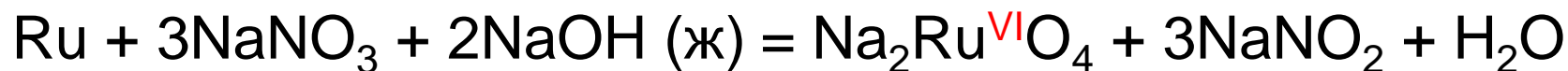


3. При $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B, но не N_2



4. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

5. Щелочное окисление в расплаве



аналогично для Os

Получение Fe

Железо – самый распространенный d-металл (4.1%),
4-й по распространенности элемент в земной коре

основные минералы: Fe_2O_3 красный железняк, гематит
 FeCO_3 железный шпат, сидерит; Fe_3O_4 магнитный
железняк, магнетит; FeTiO_3 ильменит; FeOOH гётит; FeS_2
железный колчедан, пирит

Доменный процесс: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$
(700-900 °C)

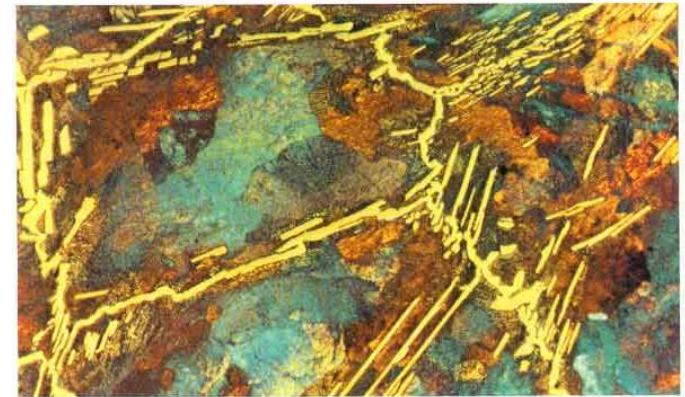
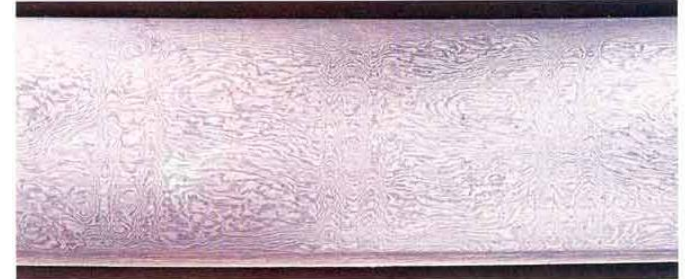


«Прямое» получение: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4 = 3\text{Fe} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
(1000 °C)

Сверхчистое железо: $\text{Fe}(\text{CO})_5 = \text{Fe} + 5\text{CO}$ (200 °C)

Применение Fe, Ru, Os

1. **Fe** – стали, чугун. Чистое железо не применяется!
2. α -**Fe₂O₃** – в ферритах
3. Оксиды **Fe** – пигменты
4. **Fe₂O₃** – в составе катализаторов
5. **Ru** – в составе покрытий
6. **RuO₂** – для синтеза катализаторов, в электронике
7. **Ru, Os** – изготовление сверхтвердых, инертных и износостойких инструментов



Ru

К.Клаус (**Ru**, 1844)



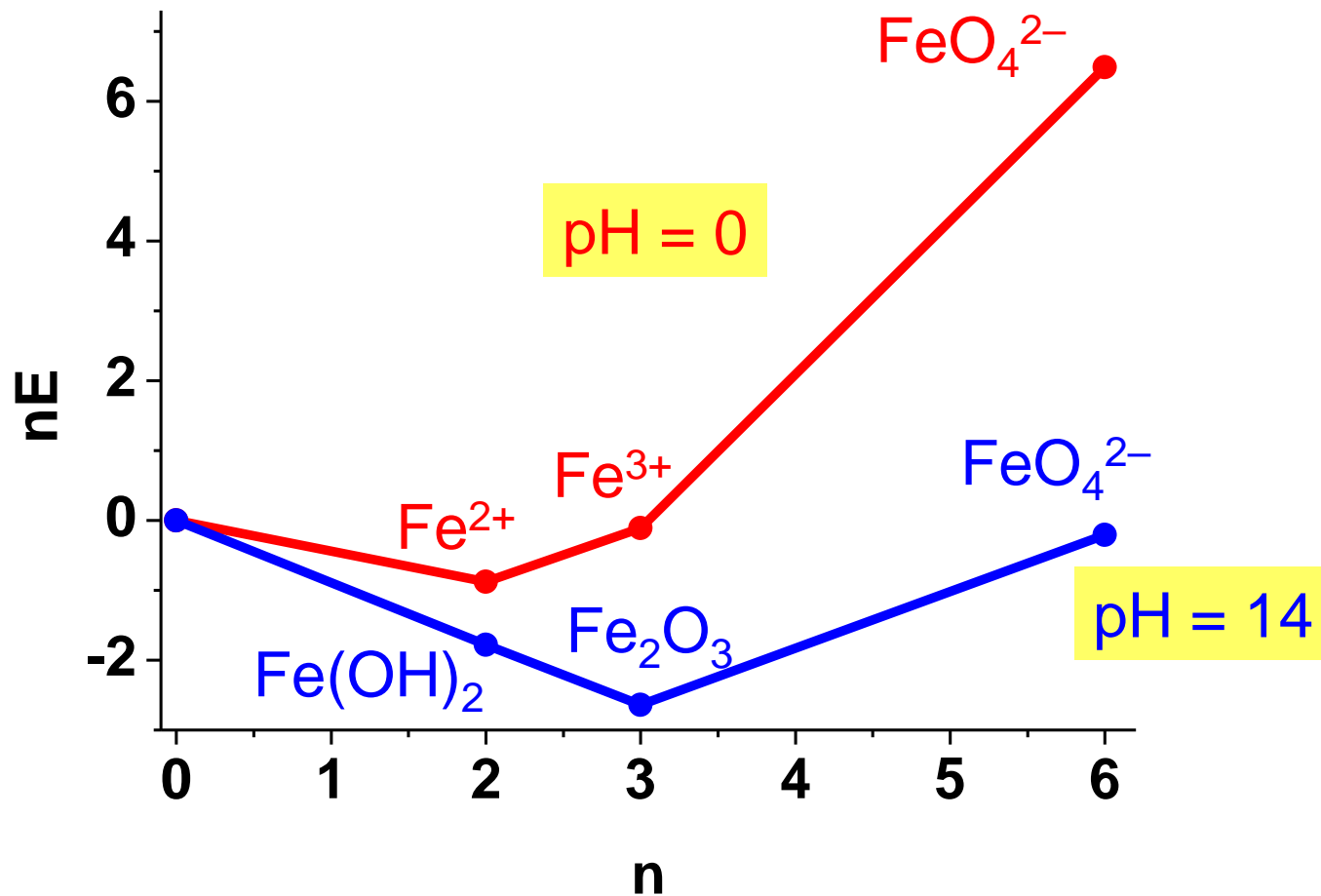


Карл Карлович Клаус (1796–1864)



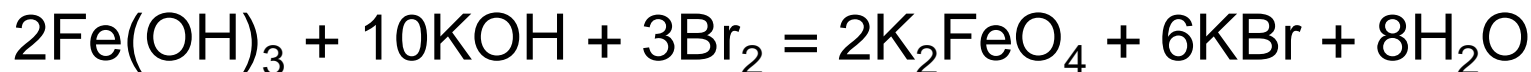
«Элемент 44: впечатление»
К. Чежиньска-Голош, акварель (2019)

Диаграмма Фроста для Fe



Соединения Fe(VI)

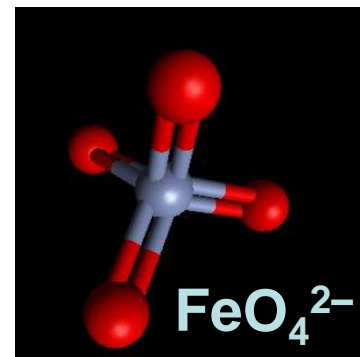
1. Получение



2. Устойчивость: стабильны только в щелочном растворе

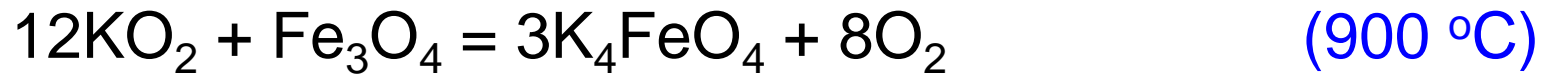


3. Окислитель

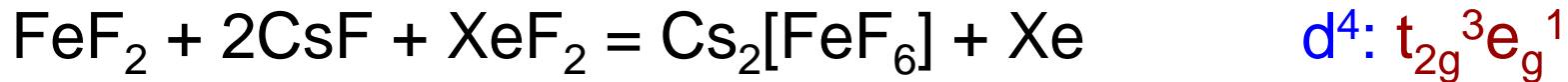


Соединения Fe (IV, V)

1. Получение оксопроизводных



2. Получение фторопроизводных



3. Неустойчивы в растворе



4. Производные Fe(V) неустойчивы

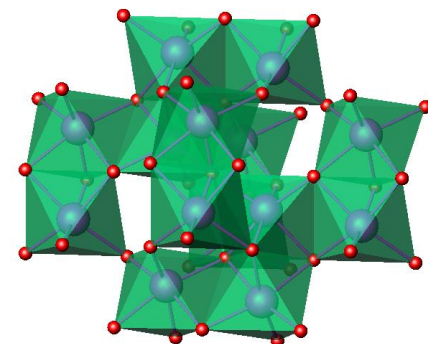
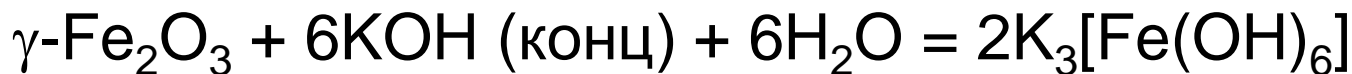
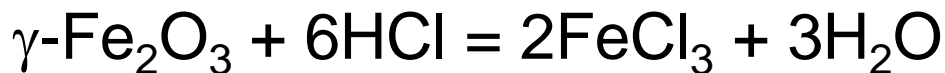


Соединения Fe (III)

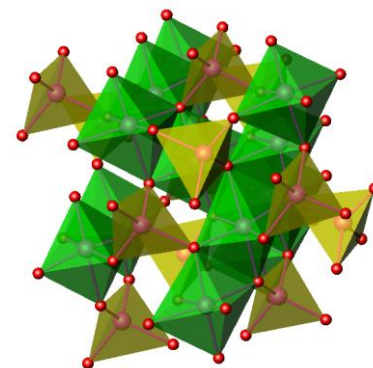
1. Наиболее устойчивая с.о. Fe
2. Известны оксид и гидроксиды
3. Fe_2O_3 – красное кристаллическое вещество, 5 кристаллических модификаций, основные:
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – низкая реакционная способность

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – высокая реакционная способность



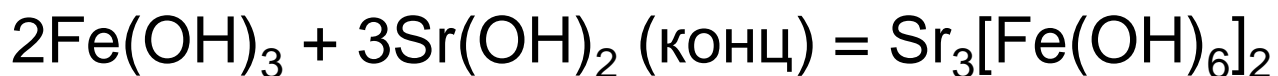
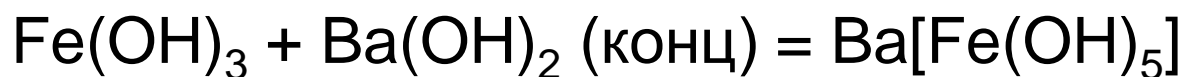
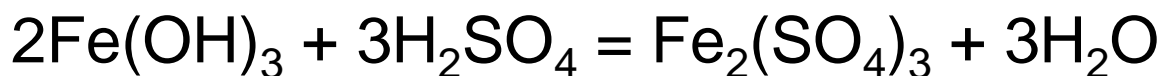
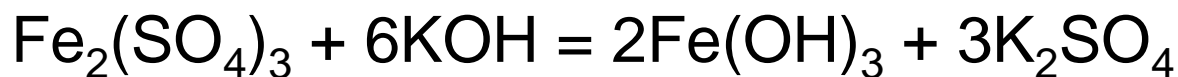
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Соединения Fe (III)

4. Гидроксиды



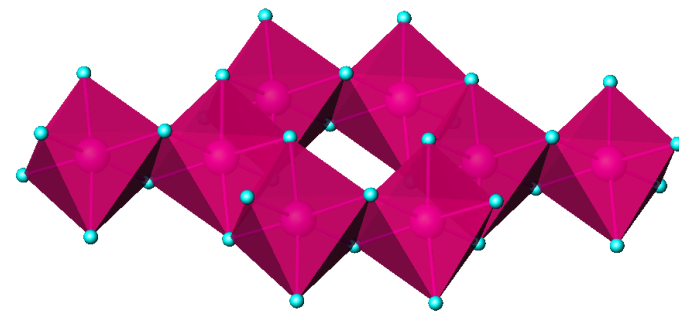
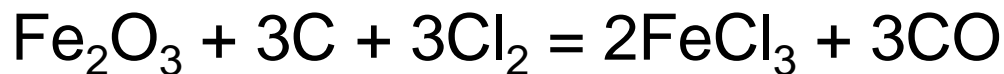
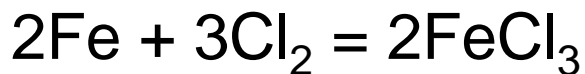
коричневый

белый

белый

5. Галогениды

Известны FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3

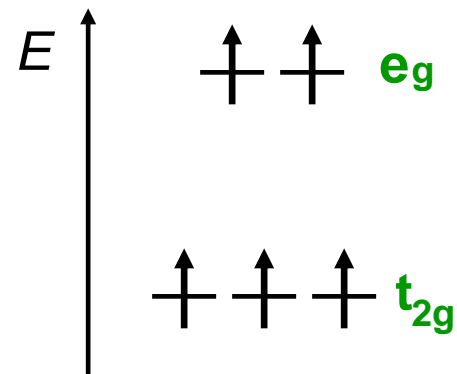


FeCl_3

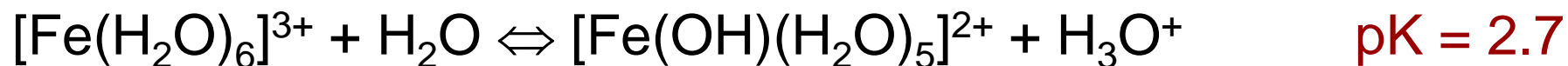
Гидролиз соединений Fe(III)

1. Акваион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветен

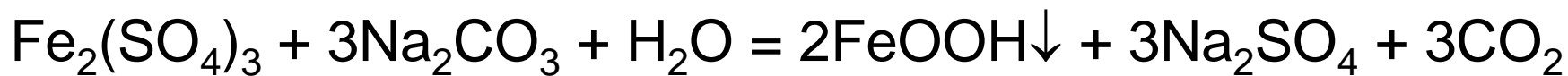
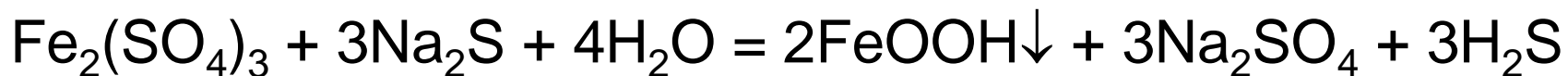
d^5 ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС
ЭСКП = 0



2. Соли Fe(III) интенсивно окрашены (красные, коричневые)

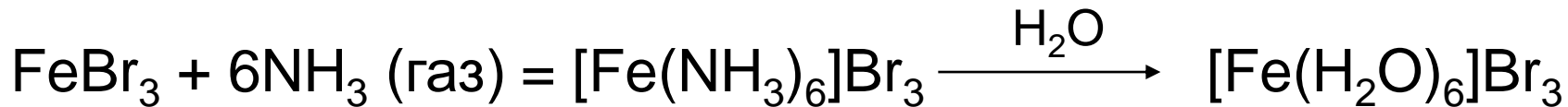


3. Гидролиз под действием производных слабых кислот

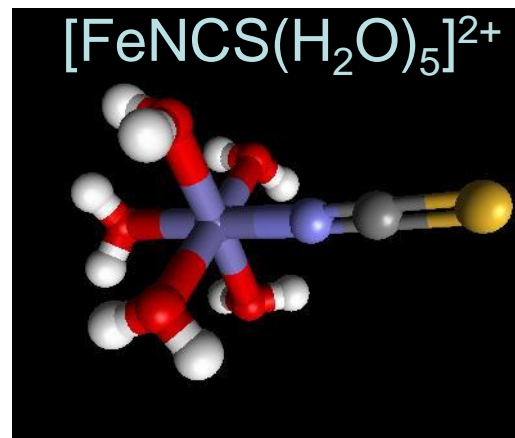
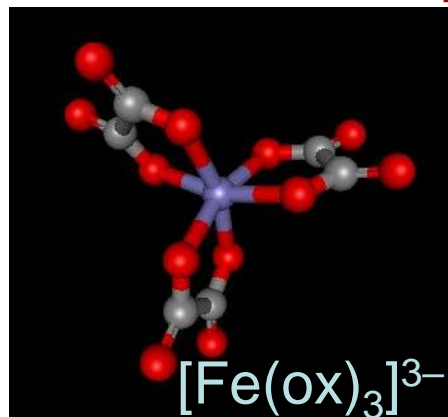
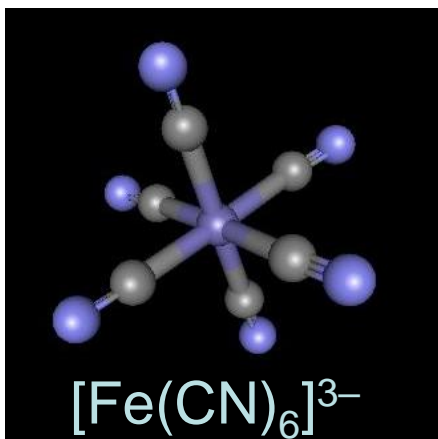
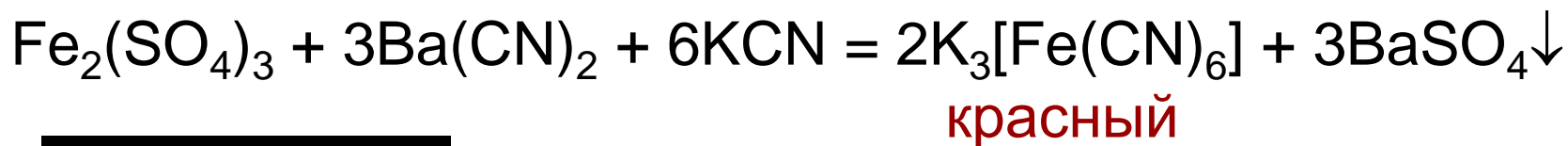
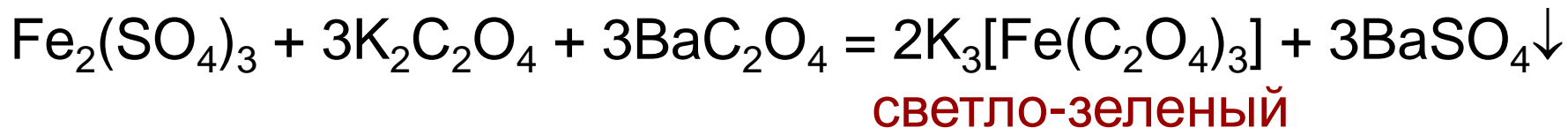


Комплексы Fe(III)

1. Аммиакаты неустойчивы

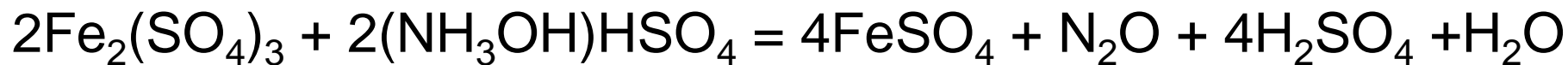
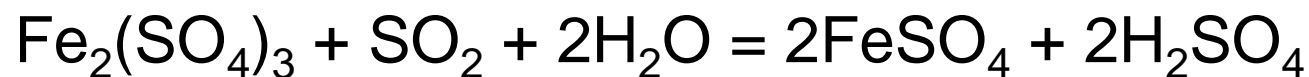


2. Устойчивы комплексы с π -лигандами и хелатные



Восстановление соединений Fe(III)

1. Соединения Fe(III) – слабые окислители в кислой среде

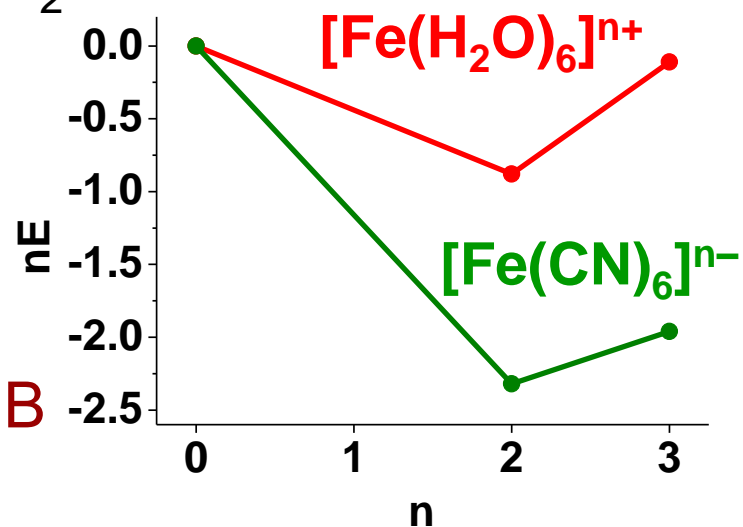
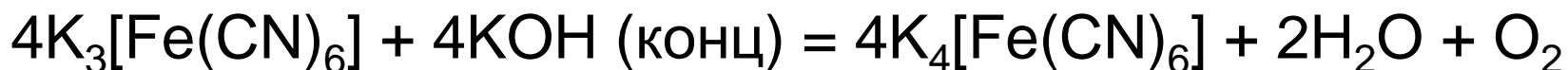


2. Влияние комплексообразования

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ В}$$

$$E^0([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 0.36 \text{ В}$$

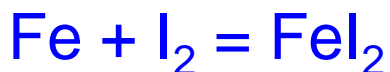
$$E^0([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 0.02 \text{ В}$$



Соединения Fe (II)

1. Галогениды

| | FeF_2 | FeCl_2 | FeBr_2 | FeI_2 |
|----------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| т.пл. | 1100°C | 674°C | 688 °C | 594°C |
| Цвет | белый | светло-желтый | светло-зеленый | коричневый |
| Стр. тип | TiO_2 | CdCl_2 | CdI_2 | CdI_2 |



FeF_2 нерастворим в воде, образует гидрат $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 растворимы, гидратированы в растворе

Соединения Fe (II)

2. Оксид FeO

Структура NaCl

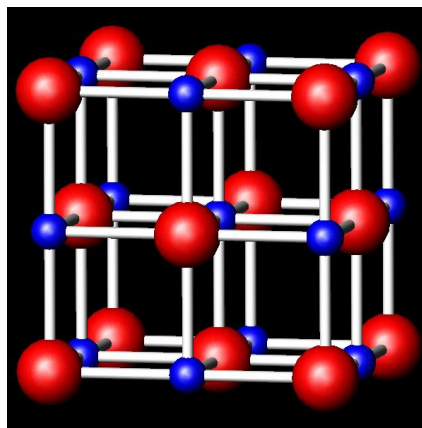
Нестехиометрия: Fe_{1-x}O $0.05 < x < 0.16$

Только основные свойства $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

окисляется при нагревании



Получение:



FeO

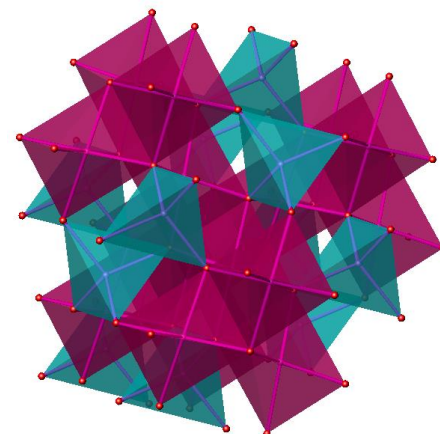
Соединения Fe (II)

3. Оксид Fe_3O_4



обращенная шпинель

Fe_3O_4 – ферромагнетик, $T_C = 630 \text{ }^\circ\text{C}$

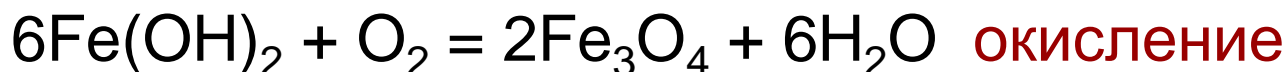
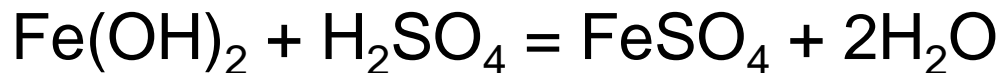


Fe_3O_4

4. Гидроксид

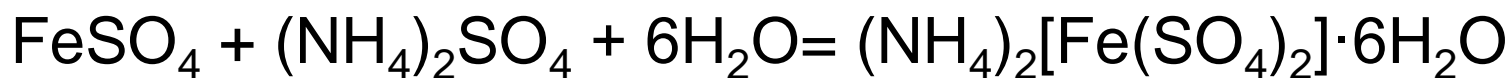
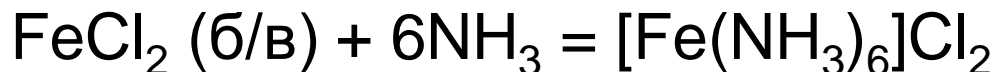
преимущественно основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$

$$pK_b = 3.9$$



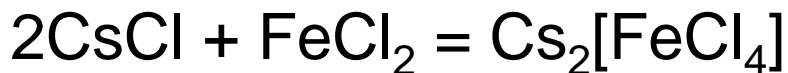
Комплексы Fe(II)

1. Устойчивы октаэдрические аквакомплексы

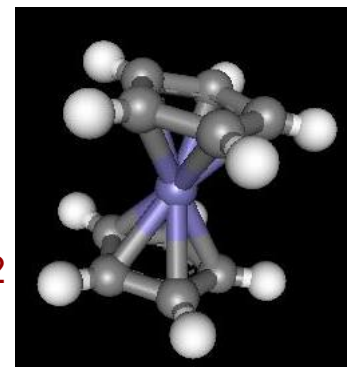


соль Мора

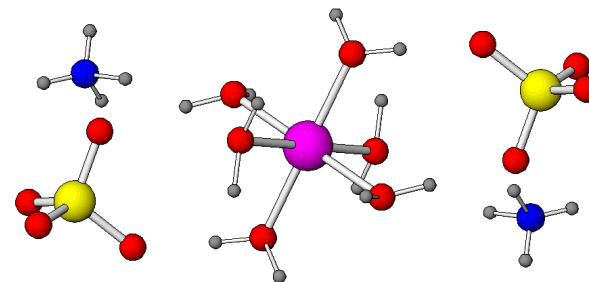
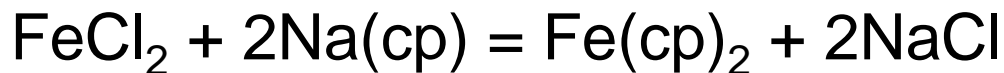
2. Тетраэдрические комплексы неустойчивы



$\text{Fe}(\text{cp})_2$

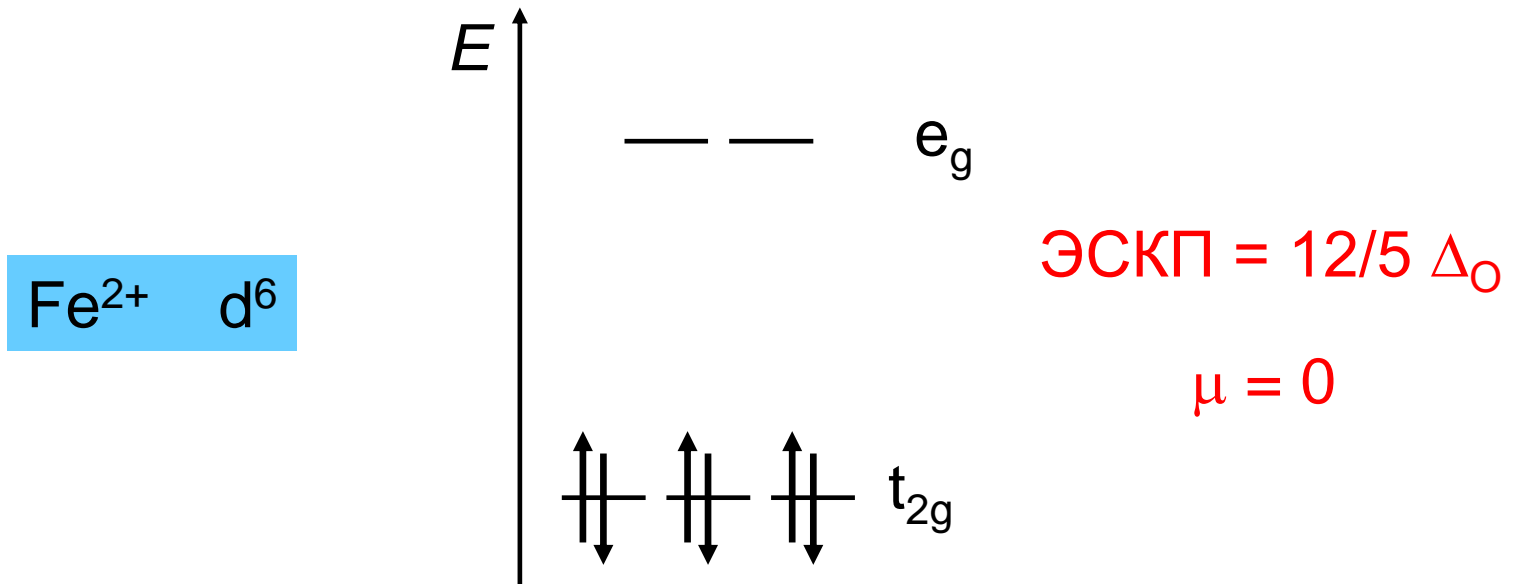
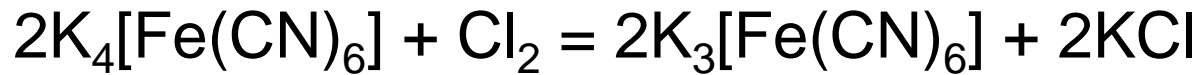
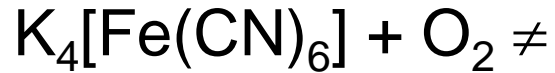


3. Ферроцен



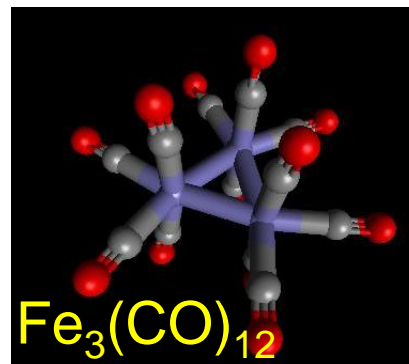
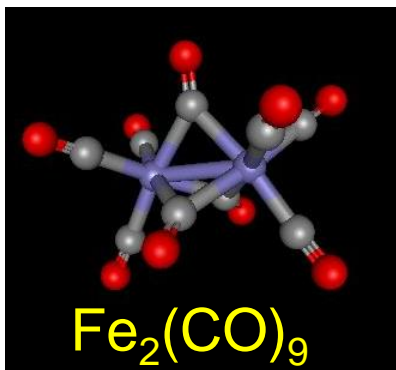
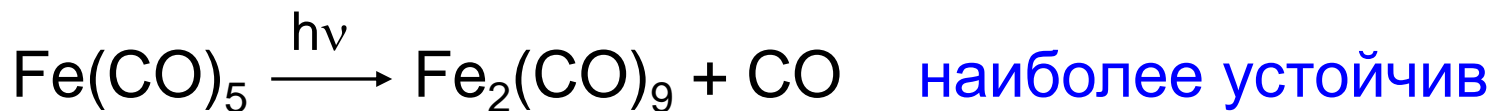
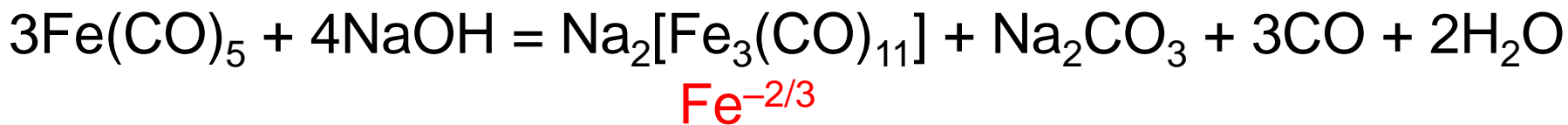
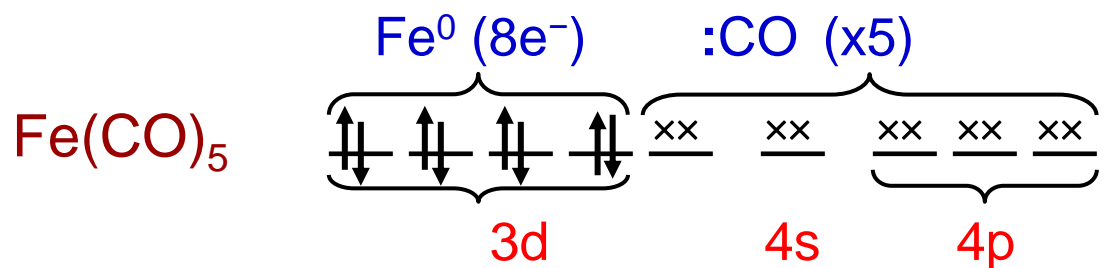
Комплексы Fe (II)

4. Комплексы с лигандами сильного поля



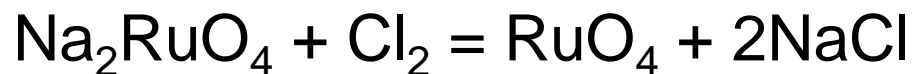
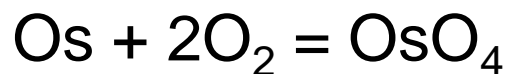
Соединения Fe(0)

1. Карбонилы

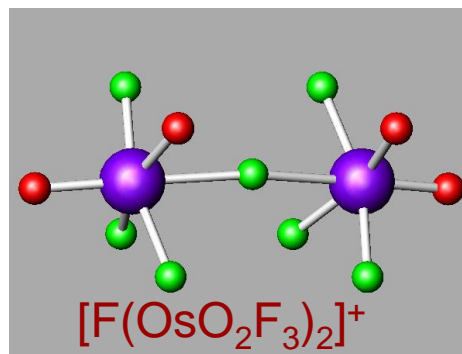
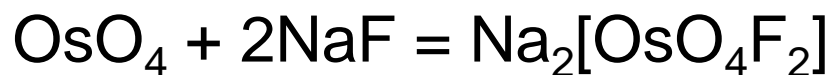


Высшие с.о. Ru, Os

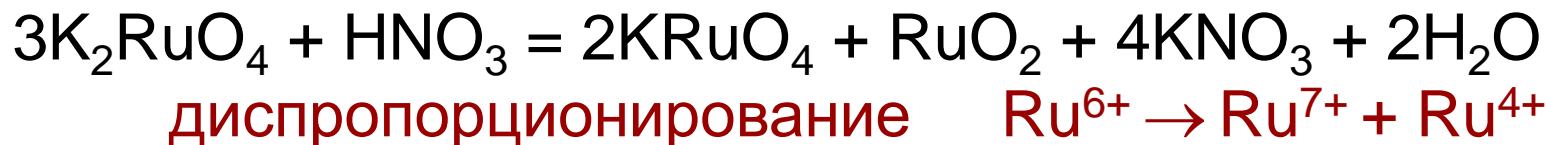
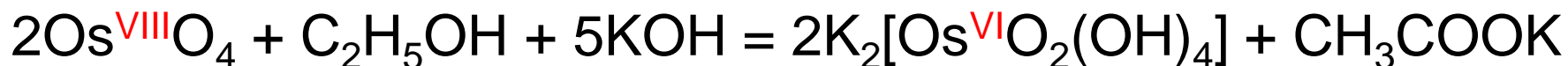
1. Получение



2. Соединения Os(VIII)



3. Окислительные свойства



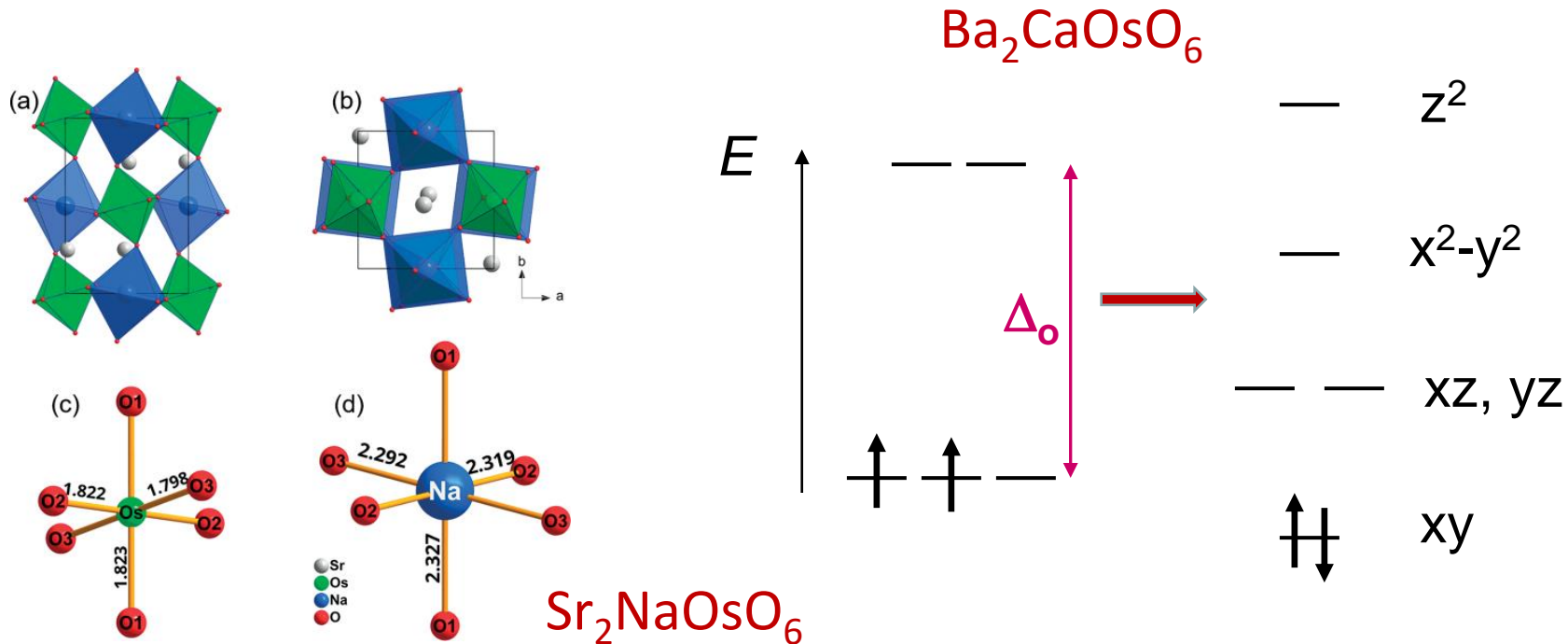
Высшие с.о. Ru, Os

4. Известны RuF_6 , OsF_6



5. Рутенаты и осматы

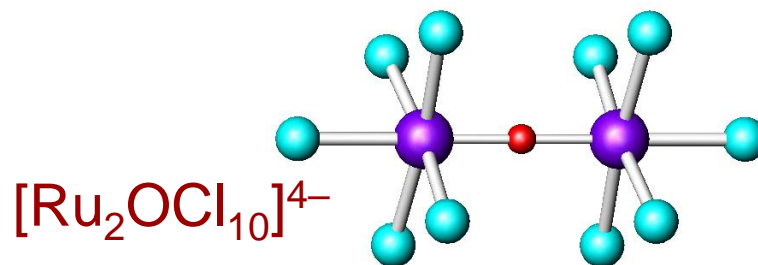
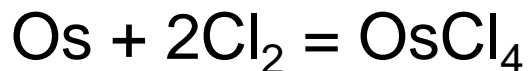
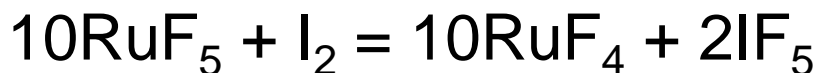
сильное ян-теллеровское искажение,
диамагнитные (d^2)



Соединения Ru, Os (IV)

1. Галогениды:

известны RuF_4 , RuCl_4 (неустойчив), OsF_4 , OsCl_4 , OsBr_4



2. Галогенокомплексы



темно-красный

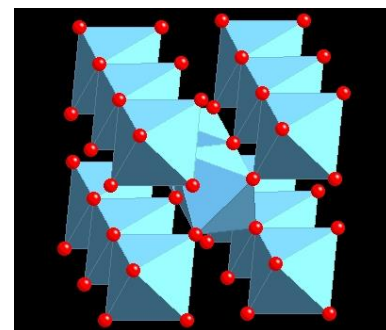
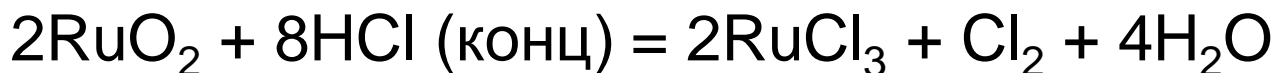
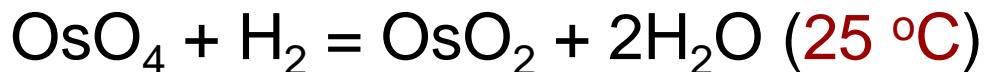
Соединения Ru, Os (IV)

3. Оксиды RuO₂, OsO₂

структура рутила

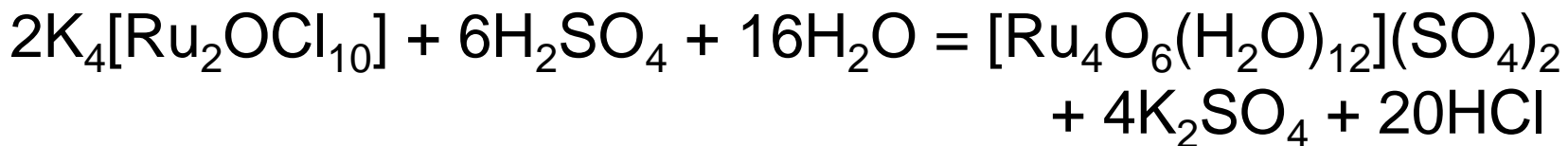
RuO₂ : темно-синий, т.разл. = 1200 °C

OsO₂ : светло-коричневый, т.разл. = 600 °C



RuO₂

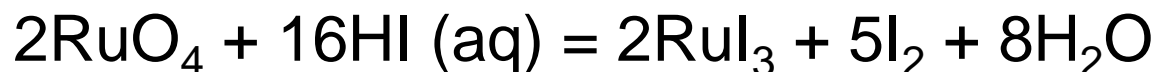
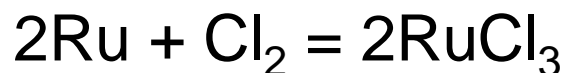
4. Кислородные соединения



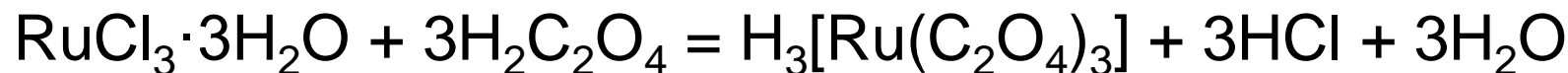
Низшие с.о. Ru, Os

1. Галогениды Ru, Os(III)

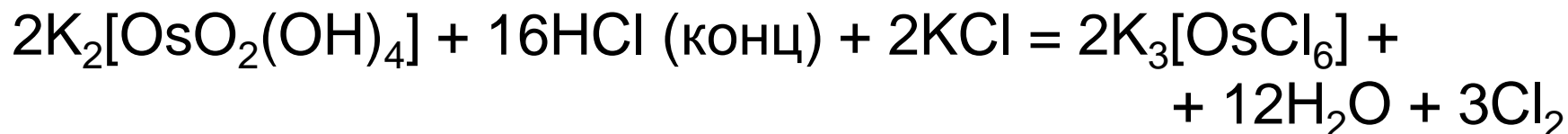
известны все MX_3 , кроме OsF_3



2. Комплексы Ru, Os (III) все – октаэдры, низкоспиновые

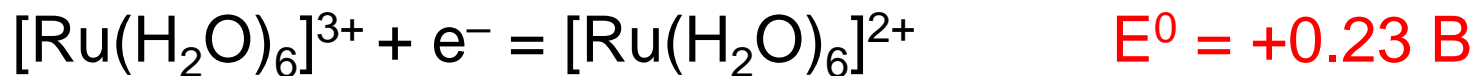


темно-зеленый



Низшие с.о. Ru, Os

3. Red/Ox потенциалы

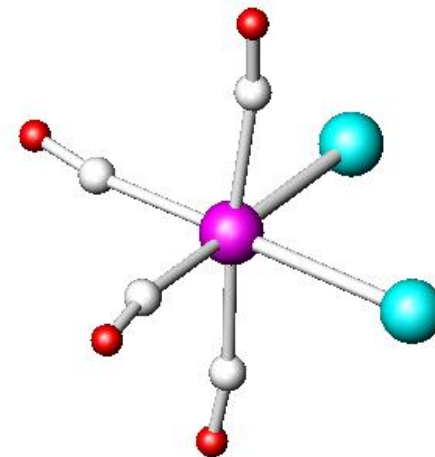
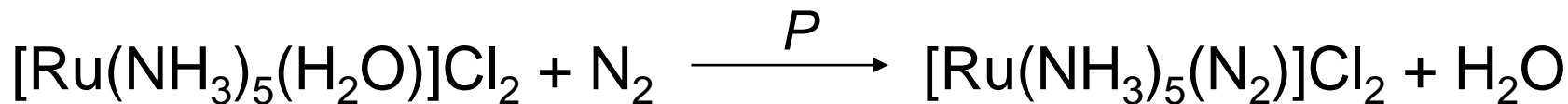


4. Оксиды Ru, Os(II), (III) неизвестны

5. Галогениды Ru, Os(II)

известны все MX_2 , кроме MF_2

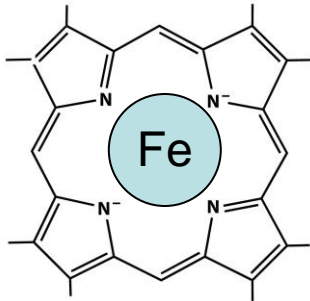
6. Комплексы Ru(II)



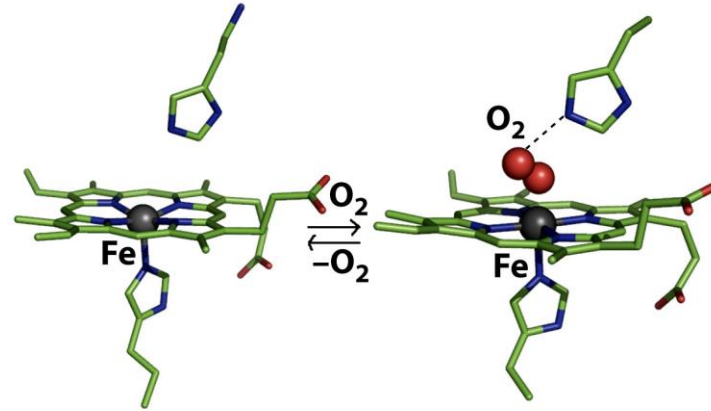
$\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$

Биологическая роль Fe

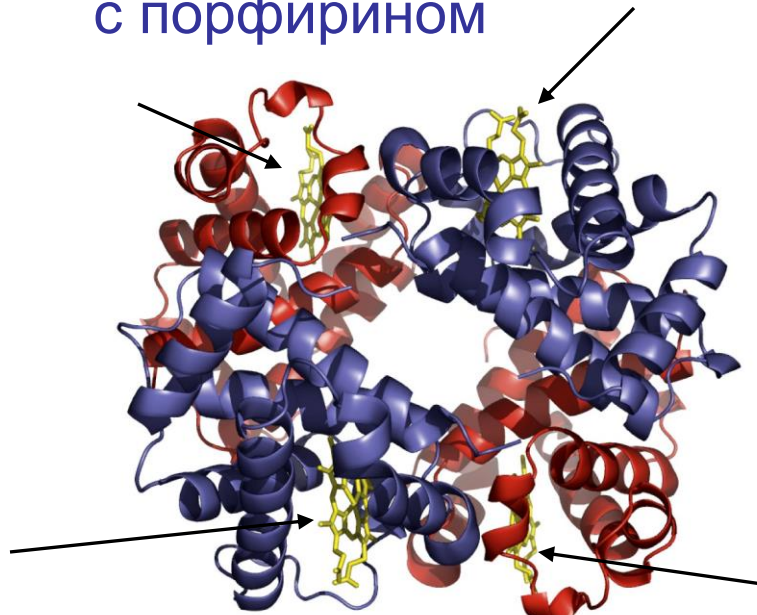
1. Транспорт кислорода



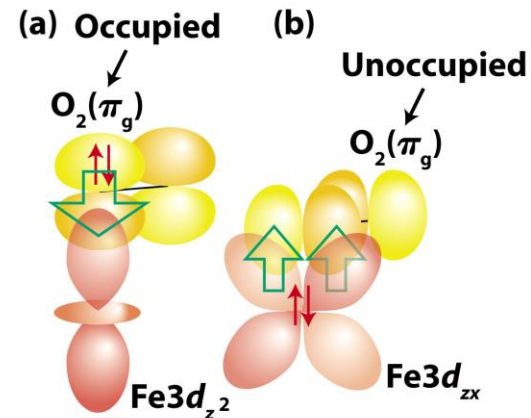
Комплекс Fe(II)
с порфирином



Обратимый перенос кислорода



Гемоглобин: 4 активных центра

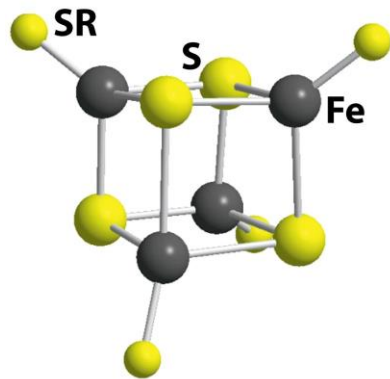


Связывание
синглетного кислорода

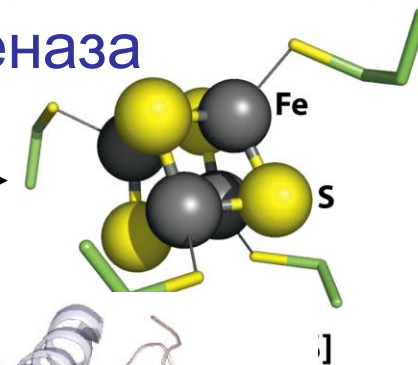
Биологическая роль Fe

2. Электрохимический транспорт: перенос энергии

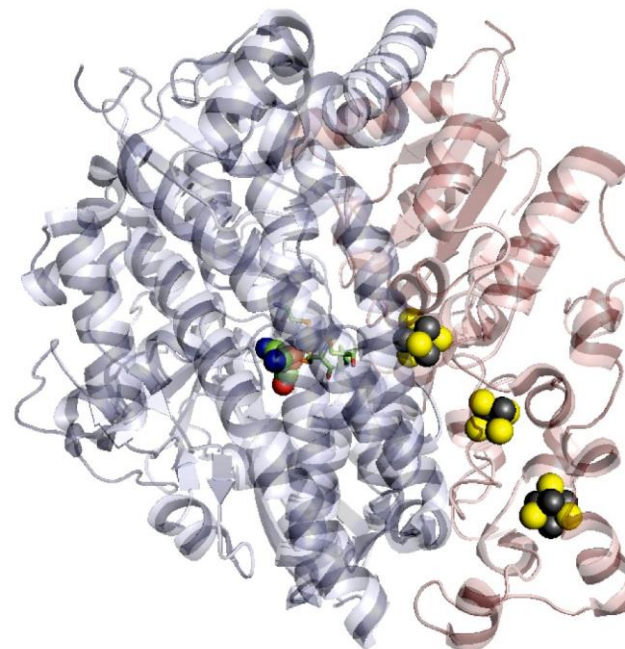
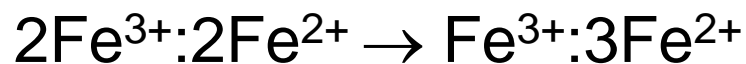
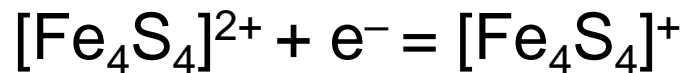
Ферменты: пероксидаза, карбоксилаза, оксигеназа, нитрогеназа, гидрогеназа



$[\text{Fe}_4\text{S}_4]$
ферредиксина



«Кубановый кластер»



Кубановые кластеры в гидрогеназе