

Элементы 9 группы

Лекция 12

Подгруппа кобальта

3	4	5	6	7	8	<u>9</u>	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

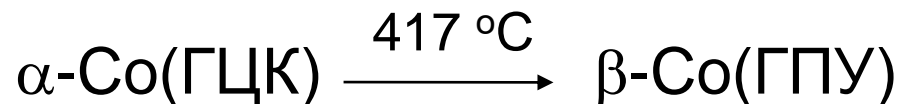
Co – кобальт, Rh – родий, Ir – иридий

Свойства элементов

	Co	Rh	Ir
Ат. №	27	45	77
Эл. Конф.	$3d^7 4s^2$	$4d^8 5s^1$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$
R(ат.), пм	125	134	136
I_1 , эВ	7.86	7.46	9.1
I_2 , эВ	17.06	18.01	17.0
χ (A-R)	1.70	1.45	1.55
С.О.	2,3,(4)	(1),2,3,4,(5),(6)	(1),2,3,4,5,(6)

Свойства металлов

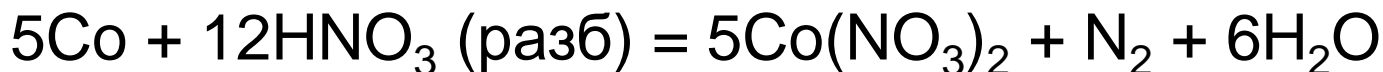
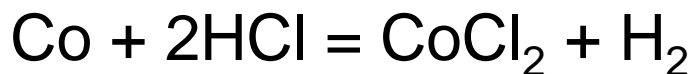
	Co	Rh	Ir
Т.пл., °С	1490	1960	2443
Т.кип., °С	3100	3730	4405
$\Delta_a H^0$, кДж/моль	428	557	665
d, г/см ³	8.90	12.41	22.56
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	15	23	21
T _c , °С	1130	–	–
Стр.тип	Cu, Mg	Cu	Cu
$E^0(M^{n+}/M^0)$, В	–0.277 (n=2)	+0.76 (n=3)	+1.0 (n=3)



Химические свойства Co

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и окислителях

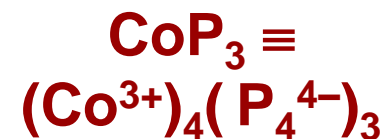
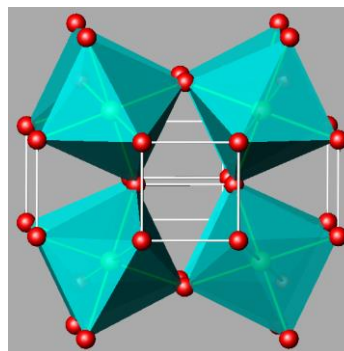
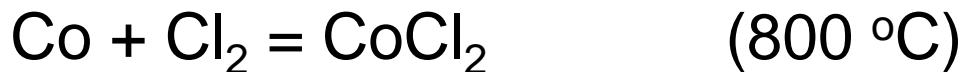


3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании



5. Реагирует с галогенами и другими неметаллами



Химические свойства Rh, Ir

1. Окисление кислородом

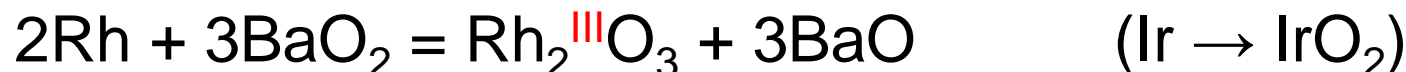
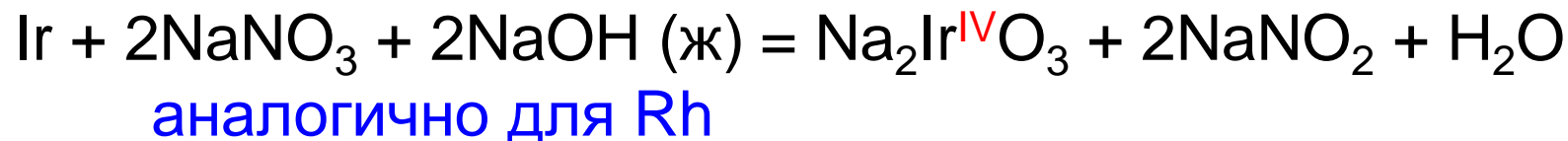


2. Окисление фтором

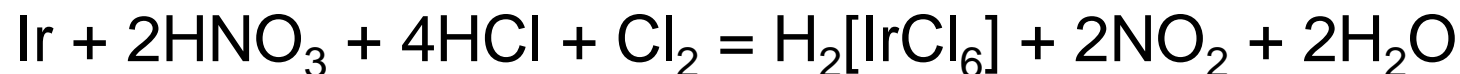


3. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

4. Щелочное окисление



5. Растворение в кислой среде

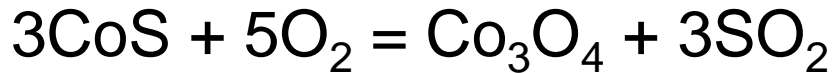


Получение Co, Rh, Ir

Кобальт Содержание в природе (0.002 %)

основные минералы: CoAs_2 кобальтовый шпейс, смальтит, CoAs_3 скуттерудит; CoAsS кобальтовый блеск, кобальтит;

Обжиг сульфидов:



Восстановление: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Co} + 4\text{CO}$

CoAs_3



Производство кобальта ~60 тыс. т. ежегодно

Родий, Иридий Содержание в природе (1-2 10^{-7} %)

Получают переработкой платиновых руд



Получение Co, Rh, Ir

Кобальт Содержание в природе (0.002 %)

ОСНОВНЫЕ

CoAs_3 ск

Обжиг су

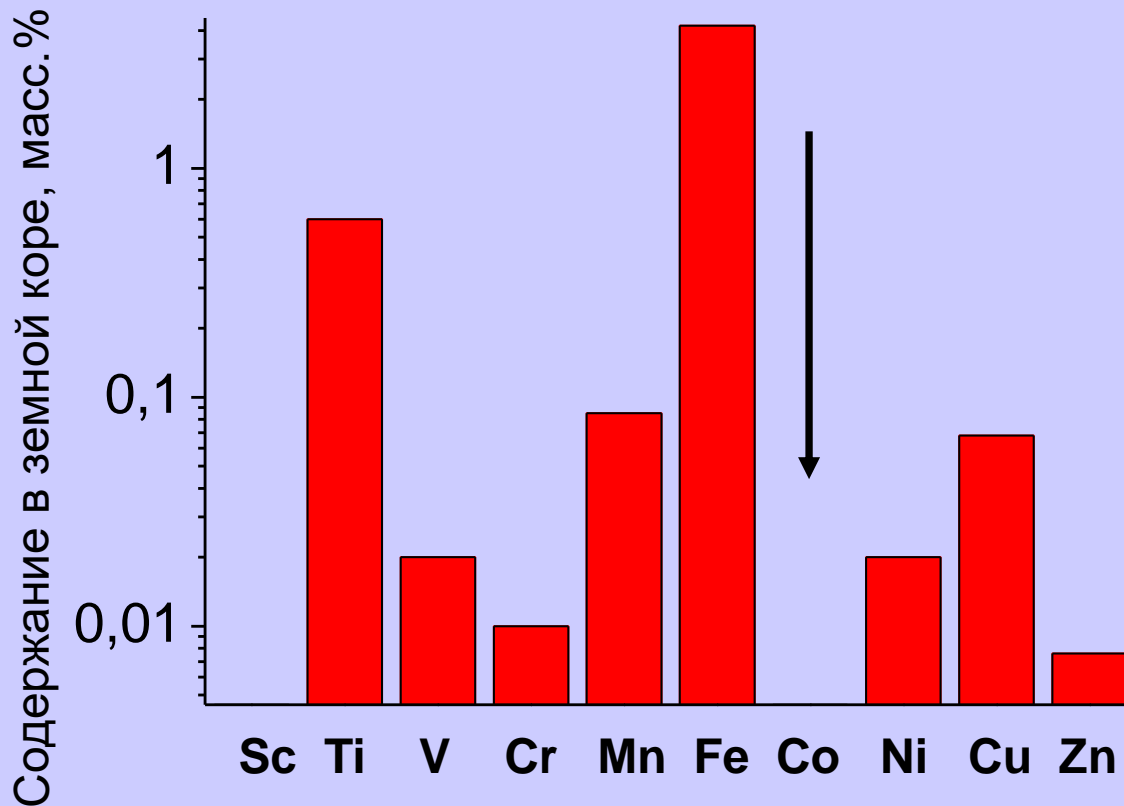
$3\text{CoS} +$

Восстанс

Про

Родий, И

Получают переработкой платиновых руд

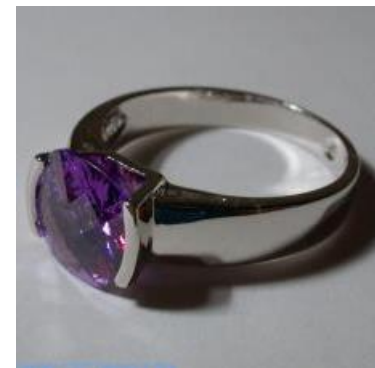


мальтит,
альтит;



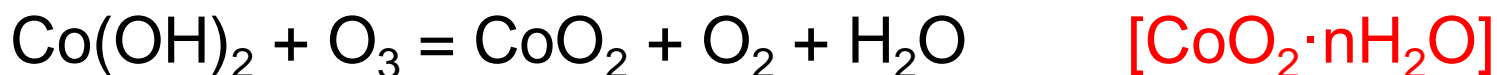
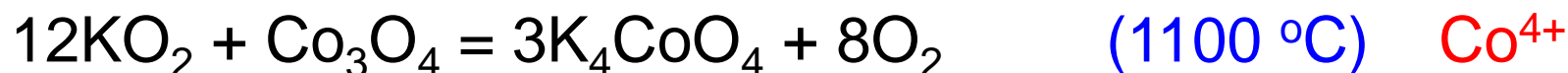
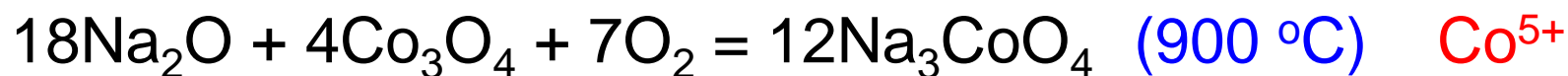
Применение Co, Rh, Ir

1. Co коррозионно-стойкие сплавы
2. Co производство красок и эмалей
3. Co производство витамина B12
4. Rh, Ir химическая посуда, аппаратура, термопары
5. Rh производство катализаторов
6. Ir нанесение защитных покрытий
7. Rh, Ir изготовление ювелирных изделий
8. Ir производство сверхтвердых сплавов



Соединения Co(V, IV)

1. Получение оксопроизводных



также известны Ba_2CoO_4 , Na_2CoO_3

2. Получение фторопроизводных

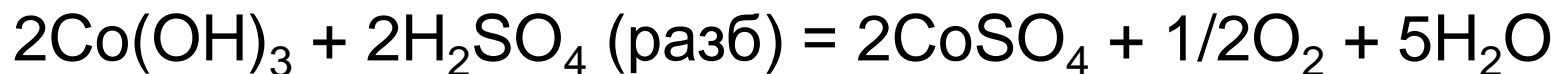
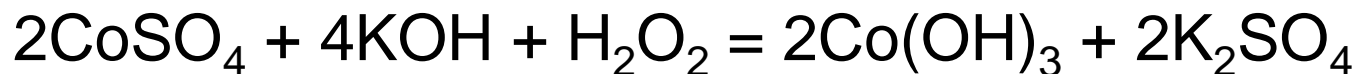


3. Неустойчивы в водной среде

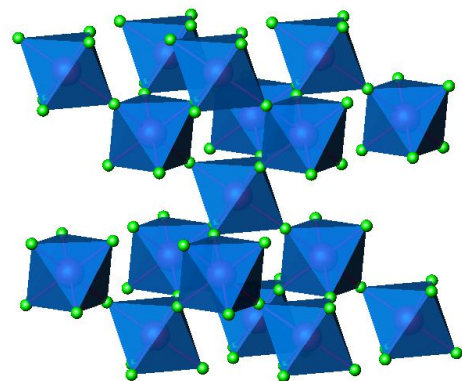
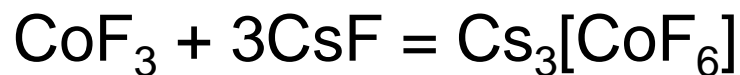
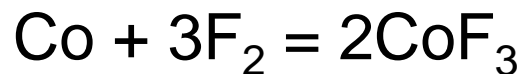


Соединения Co(III)

1. Гидроксид



2. Фторид



Комплексы Co(III)

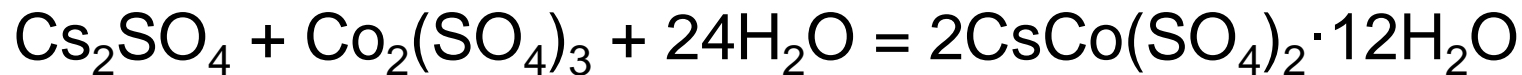
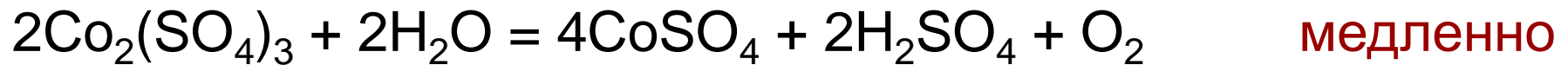
1. Устойчивы низкоспиновые комплексы Co(III)

с лигандами сильного поля

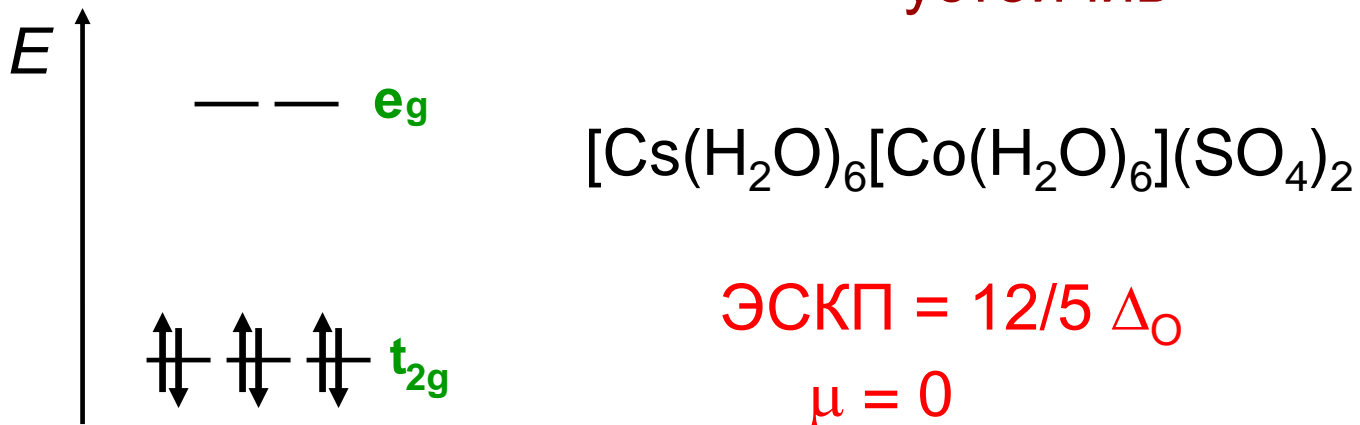
исключение: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ высокоспиновый, $t_{2g}^4 e_g^2$



2. Аквакомплекс низкоспиновый $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ синий



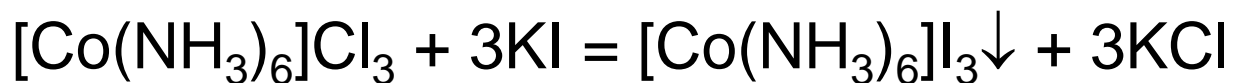
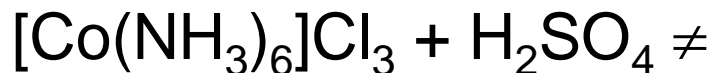
устойчив



Комплексы Co(III)

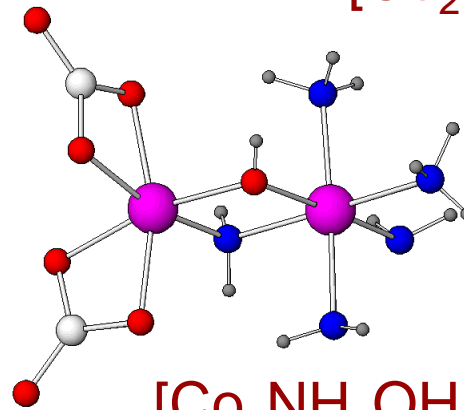
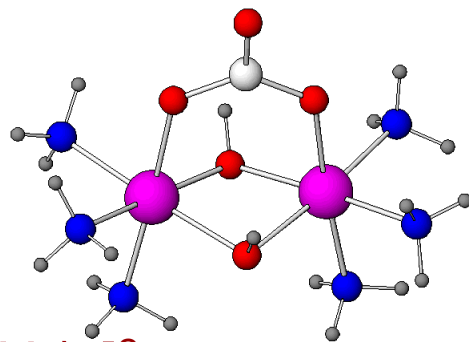
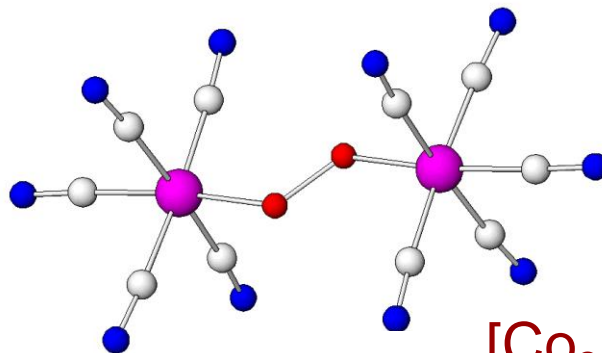
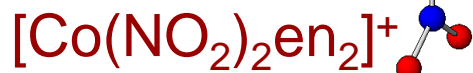
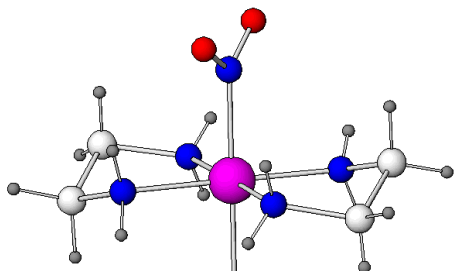
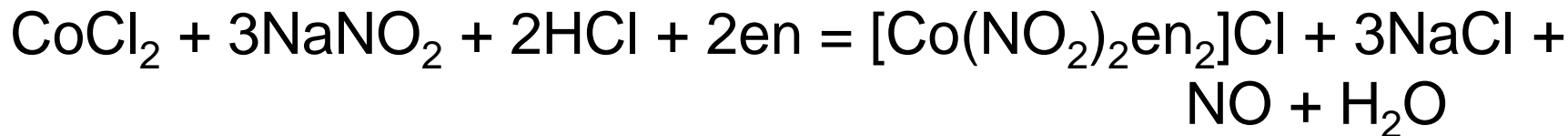
3. Аммиакаты

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	желтый
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	красный
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	2 изомера
$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	2 изомера



Комплексы Co(III)

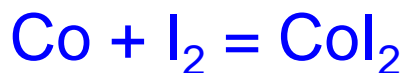
4. Хелатные и биядерные комплексы



Соединения Co(II)

1. Галогениды

	CoF ₂	CoCl ₂	CoBr ₂	CoI ₂
т.пл.	1200°C	740°C	678 °C	570°C
Цвет	розовый	синий	зеленый	черный
Стр.	TiO ₂	CdCl ₂	CdI ₂	CdI ₂
ТИП				



CoF₂ нерастворим в воде

CoCl₂, CoBr₂, CoI₂ растворимы, гидратированы в растворе

Соединения Co(II)

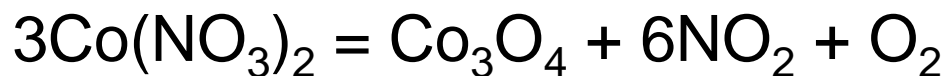
2. Оксид **CoO** зеленый, т.пл. 1805 °С

Структуры NaCl, ZnS, $\Delta_f H^0_{298} = -239$ кДж/моль

Только основные свойства $\text{CoO} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

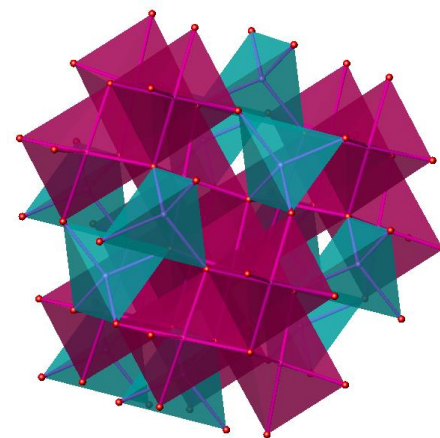
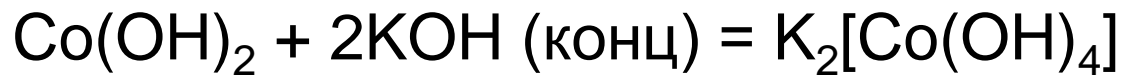


3. Оксид **Co₃O₄** ($\equiv \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$), нормальная шпинель



4. Гидроксид **Co(OH)₂** $pK_b = 4.4$

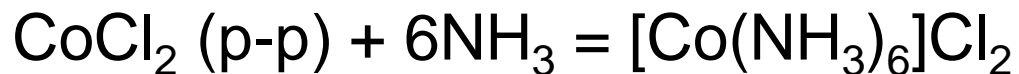
преимущественно основные свойства



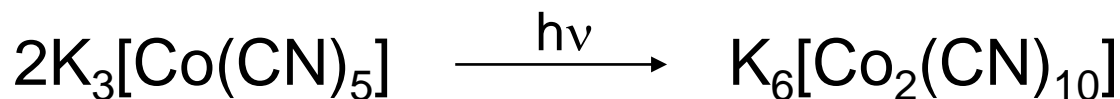
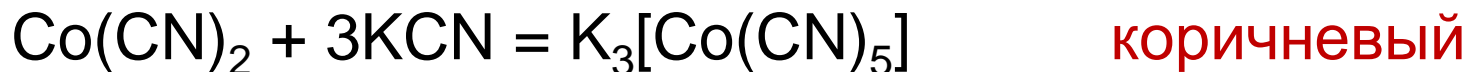
Co₃O₄

Комплексы Co(II)

1. Менее устойчивы, чем комплексы Co(III)

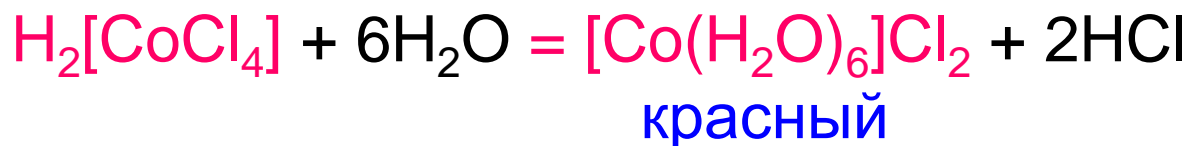
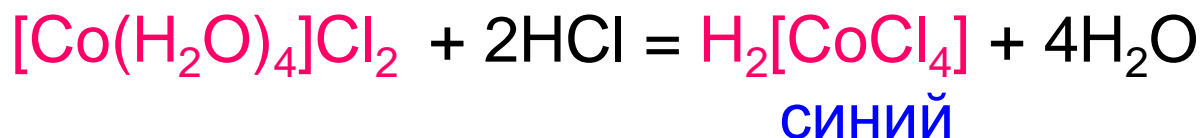
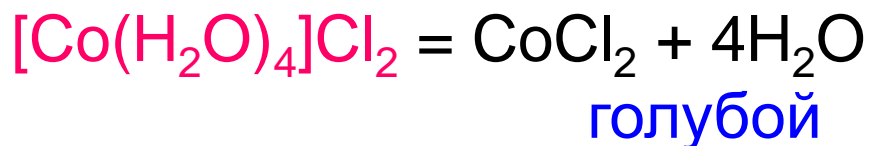
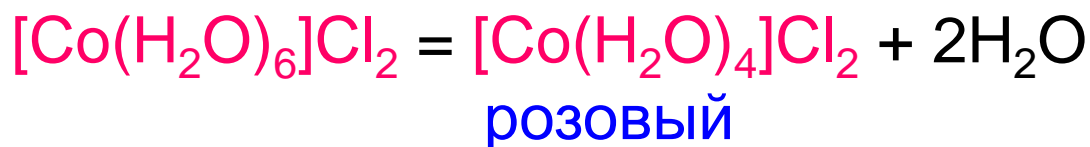
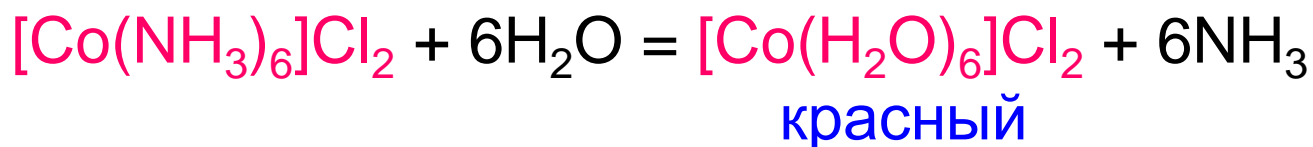
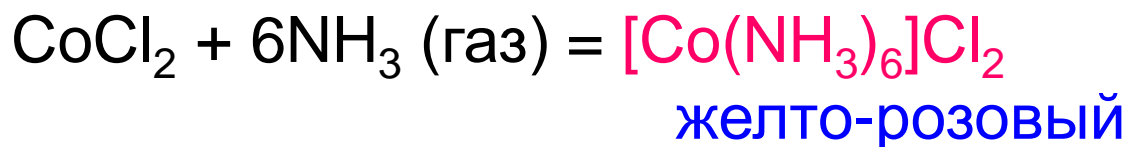


2. С лигандами сильного поля



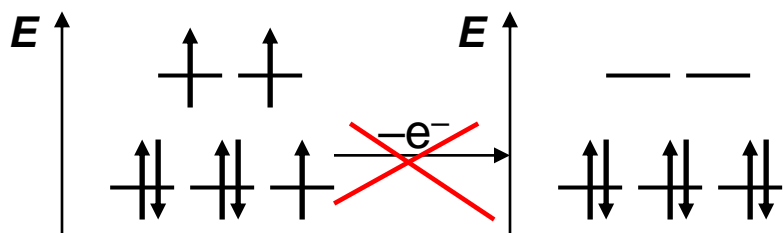
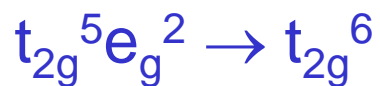
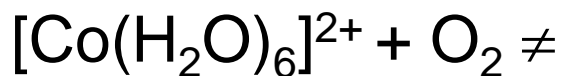
Комплексы Co(II)

3. Окраска зависит от к.ч. и природы лиганда:

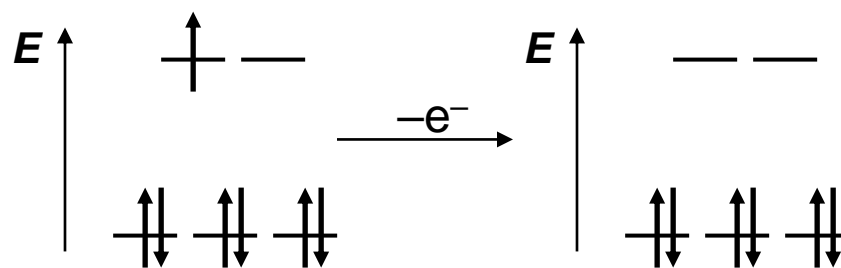
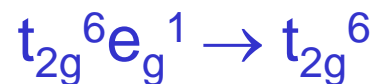
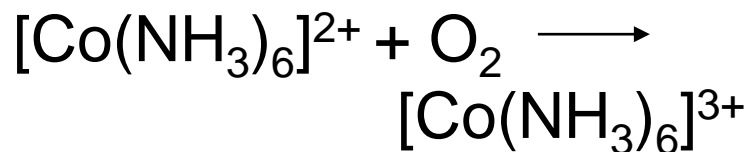


Комплексы Co(II)

4. Окисление комплексов Co(II)



*Требуется
перестройка*

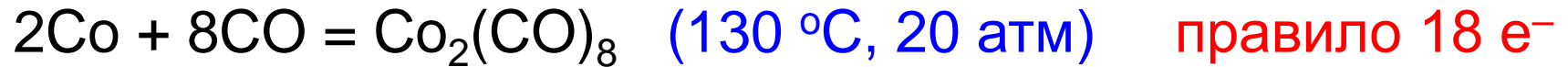


*Не требуется
перестройка*

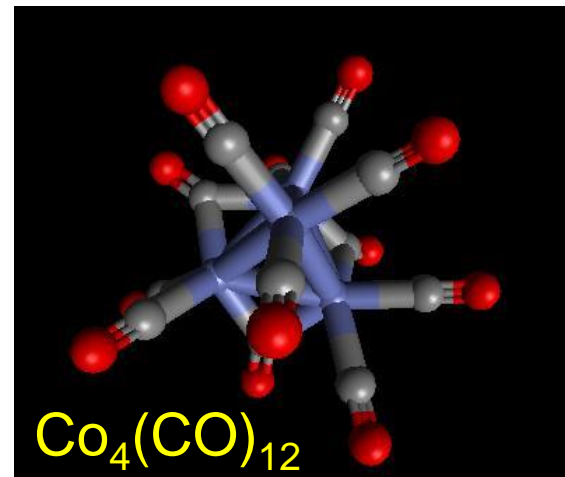
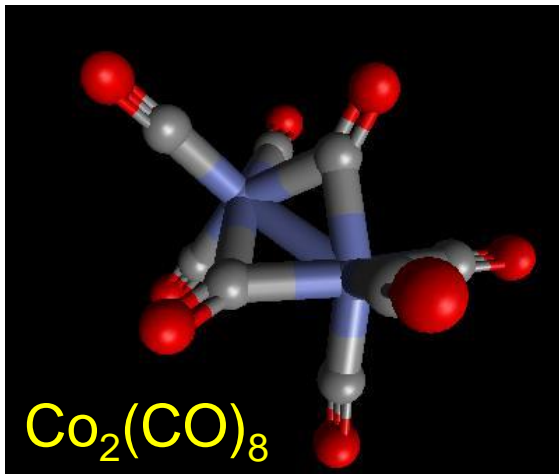
Низшие с.о. Со

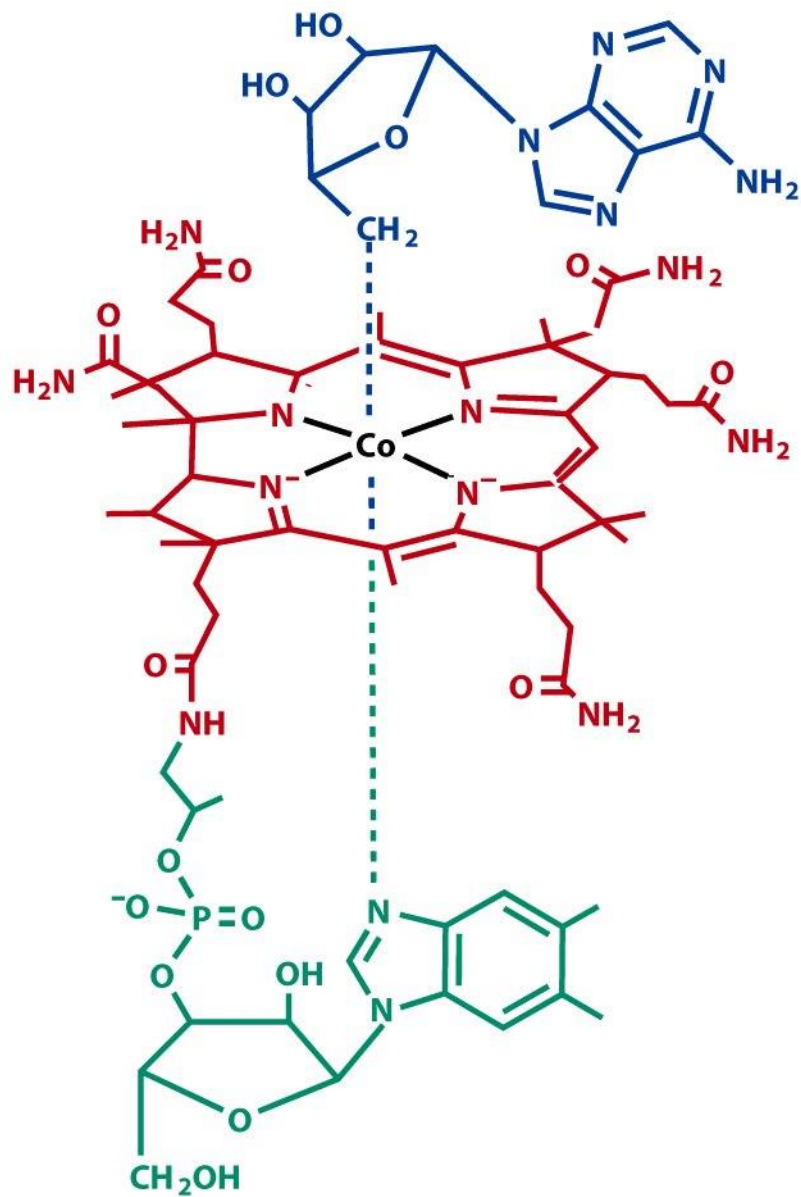
1. Известны соединения Со(I) с лигандами сильного поля

2. Карбонилы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$



Разлагается при $90 \text{ }^\circ\text{C}$





40 Coenzyme B₁₂

Structure 26-40

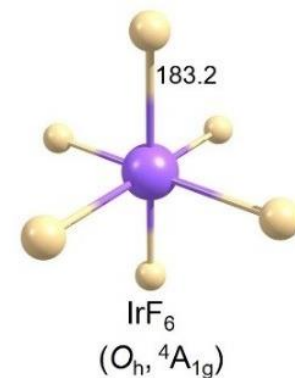
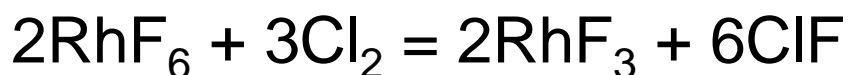
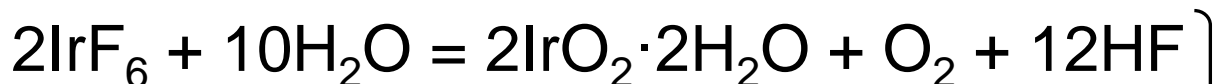
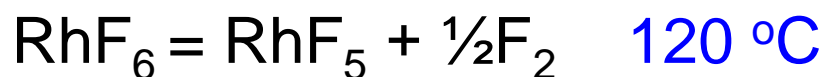
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Высшие с.о. Rh, Ir

1. Соединения Rh, Ir (VI)

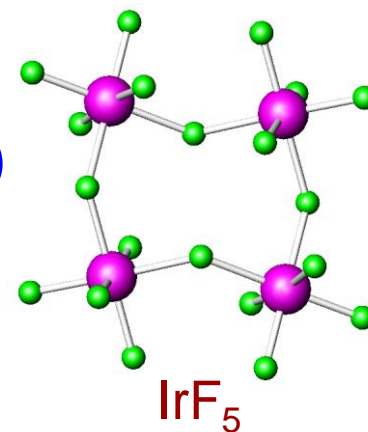
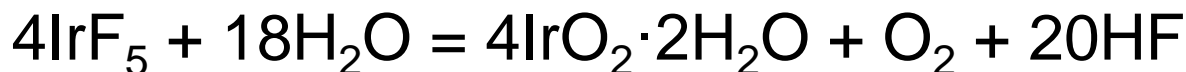
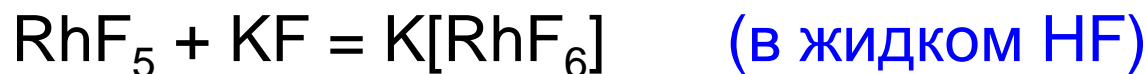
Известны RhF_6 , IrF_6 ,



*сильные
окислители*

2. Соединения Rh, Ir (V)

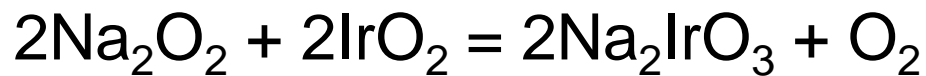
Известны RhF_5 , IrF_5 (тетрамеры)



Соединения Rh, Ir (IV)

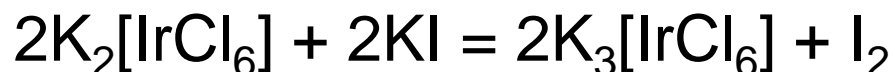
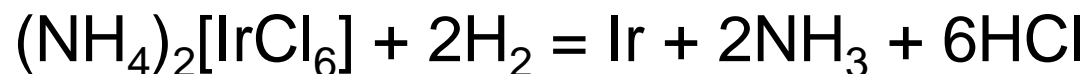
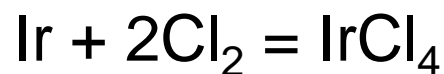
1. Оксид IrO_2 – единственный оксид Ir

RhO_2 , IrO_2 – структура рутила

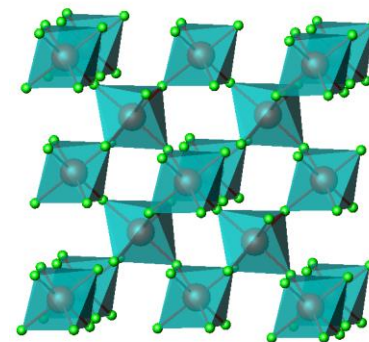


2. Галогениды Rh, Ir (IV)

Известны RhF_4 , IrF_4 , IrCl_4 , $\text{IrBr}_4(?)$



Rh(IV) – очень сильный окислитель



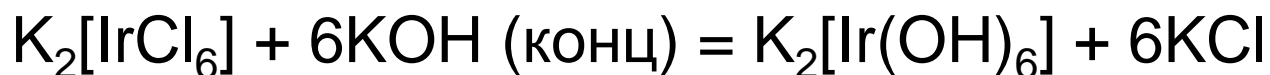
IrF_4

Соединения Rh, Ir (IV)

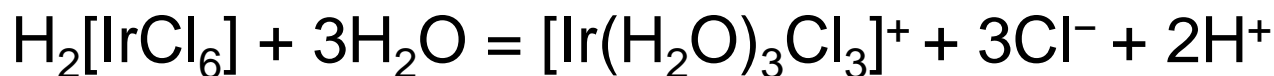
3. Комплексы Ir(IV)



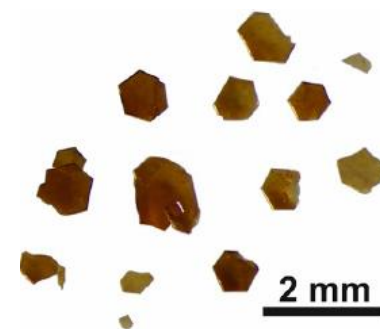
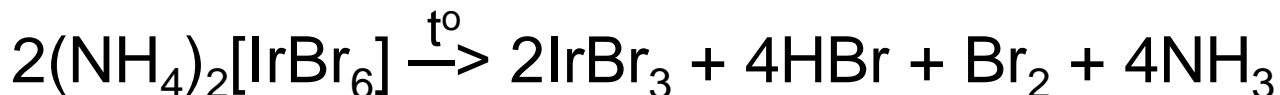
Известна кислота $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$



Катионный комплекс:



Известны бромoirидаты: $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrBr}_6]$

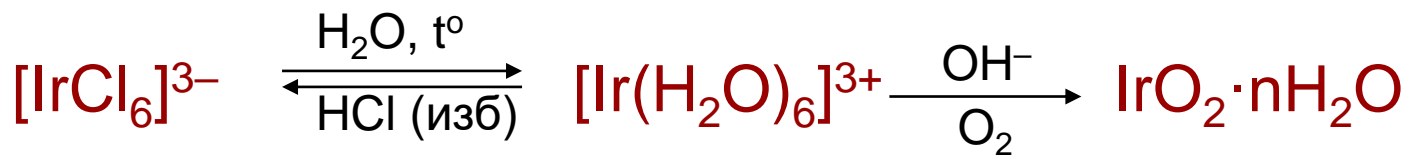
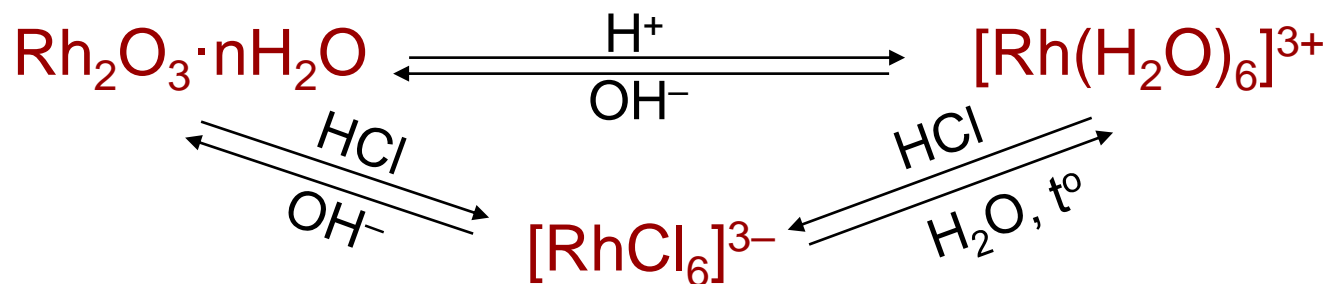


$\text{Na}_2[\text{Ir(OH)}_6]$

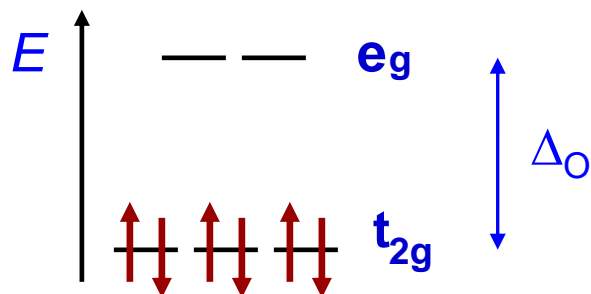
Соединения Rh, Ir (III)

1. Наиболее устойчивая с.о. для Rh, Ir

Известны все MX_3 и Rh_2O_3



2. Все комплексы октаэдрические, низкоспиновые

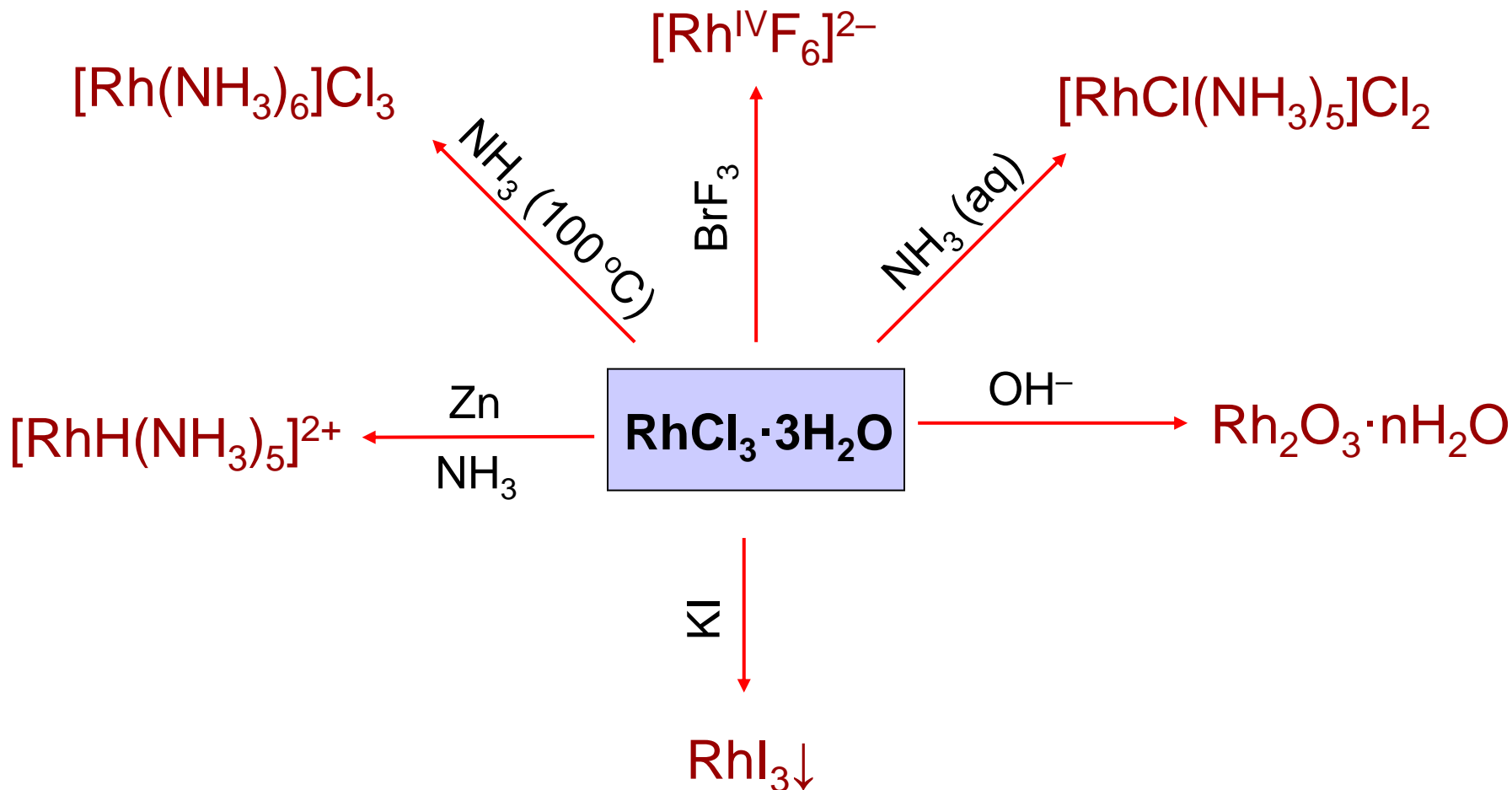


$\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+} (\text{d}^6)$

$\text{ЭСКП} = 12/5 \Delta_o$

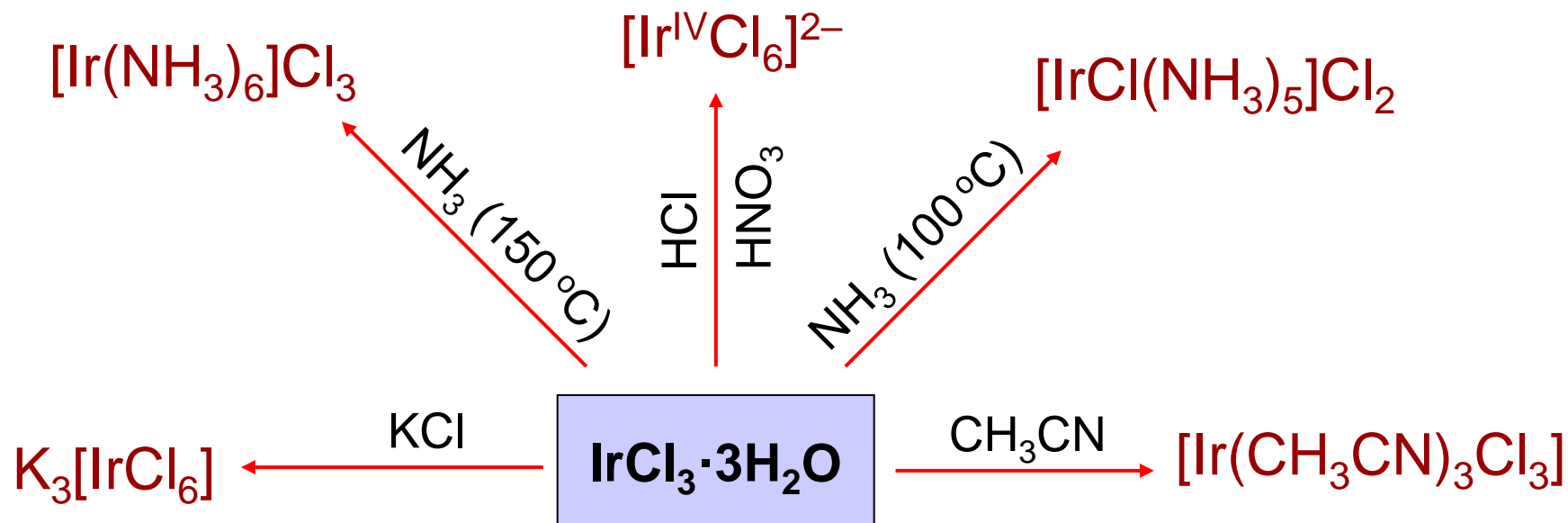
Соединения Rh, Ir (III)

3. Комплексы Rh(III)



Соединения Rh, Ir (III)

4. Комплексы Ir(III)

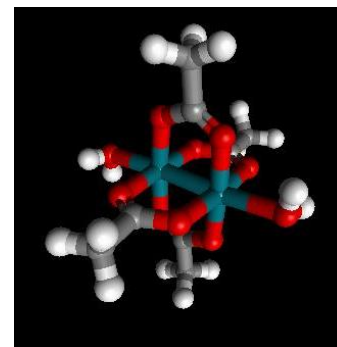
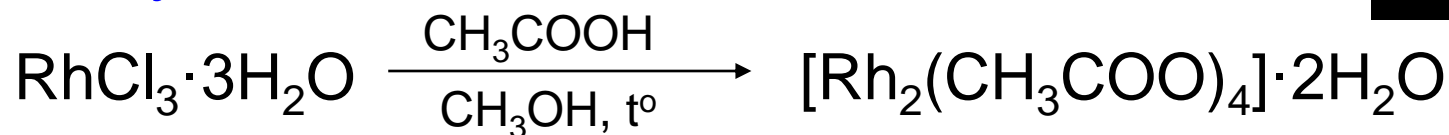


Соединения Rh, Ir (II)

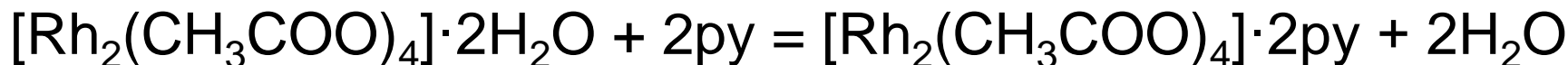
1. Все комплексы Rh(II) имеют остов Rh_2^{4+}

2. Комплексы Ir(II) моноядерные Ir^{2+}

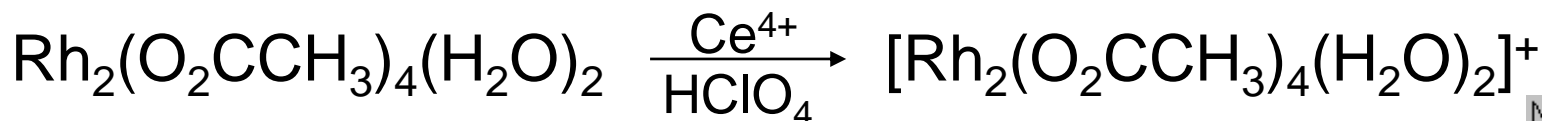
3. Получение



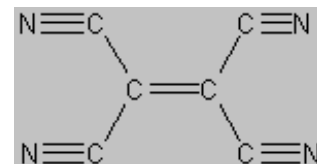
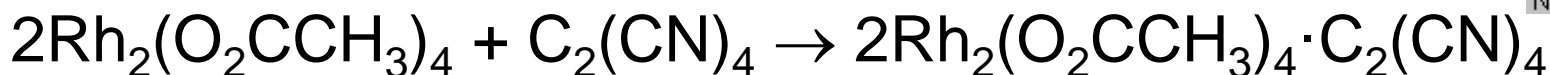
4. Замещение внешнего лиганда



5. Окисление Rh_2^{4+}

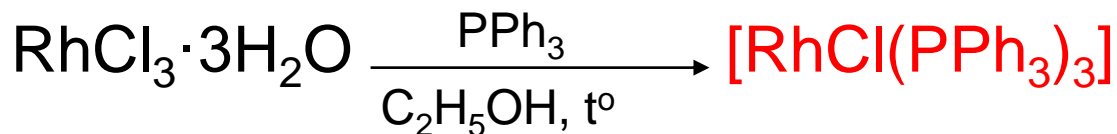


6. Образование полимера

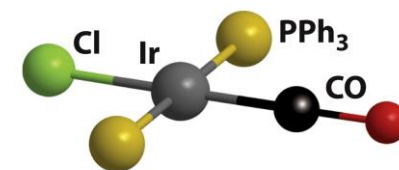
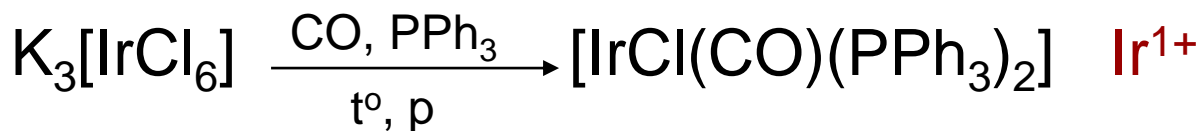


Низшие с.о. Rh, Ir

1. Получение



Rh¹⁺

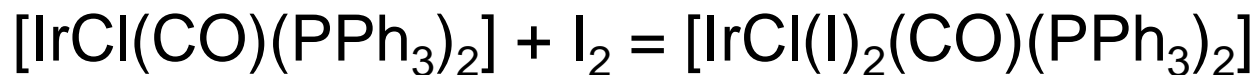


6 *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]

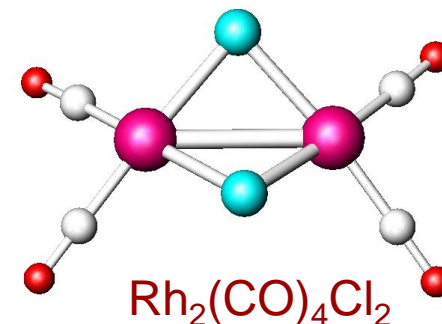
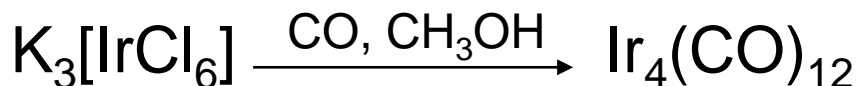
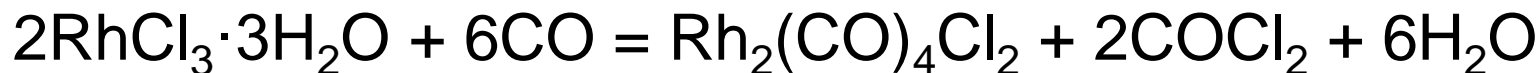
Structure 21.6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. E. Shriver, P. Atkins, T. L. Overton, J. F. House, M. L. Huggan and F. A. Cotton

2. Все комплексы Rh(I), Ir(I) квадратные, d⁸

легко окисляются d⁸ → d⁶

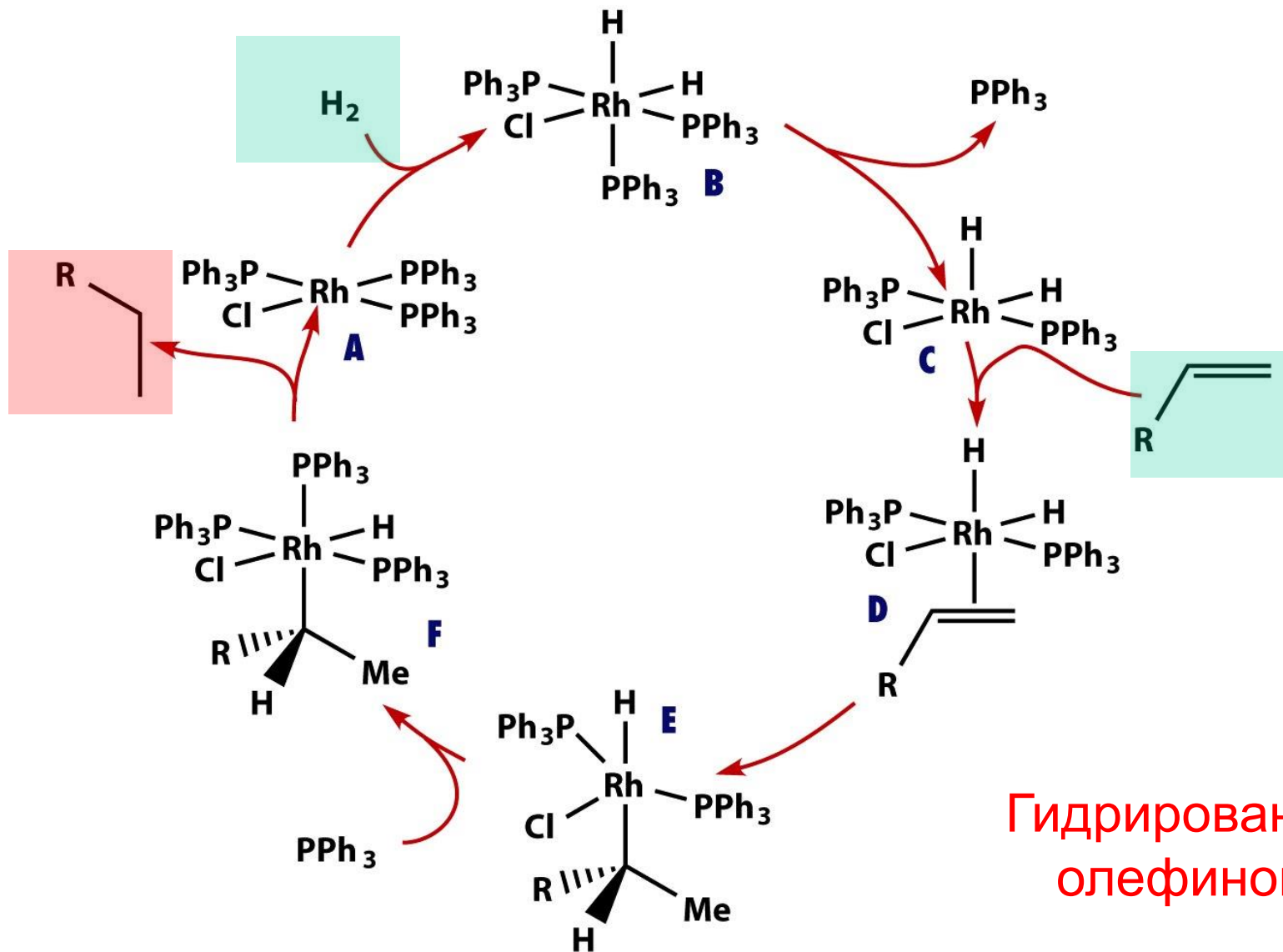


3. Карбонилы



Rh₂(CO)₄Cl₂

Rh(I) в катализе



Гидрирование
олефинов

Figure 25-5

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong