

Подгруппа железа

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

Триада железа

Ат. №	Fe	Co	Ni
	26	27	28
Эл. Конф.	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
R(ат.), пм	126	125	125
I_1 , эВ	7.87	7.86	7.64
I_2 , эВ	16.18	17.06	18.17
I_6 , эВ	99.5	102	108
$\chi(A-R)$	1.64	1.70	1.75
C.O.	2,3,(4),6	2,3,(4)	2,(3),(4)

Платиновые металлы

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir		Pt	
Ат. N	44	45			46	76	77	78
Эл. конф.	4d ⁷ 5s ¹	4d ⁸ 5s ¹			4d ¹⁰ 5s ⁰	5d ⁶ 6s ²	5d ⁷ 6s ²	5d ⁹ 6s ¹
Радиус пм	134	134			137	135	136	139
I ₁ (эВ)	7.37	7.46			8.34	8.7	9.1	9.0
I ₂ (эВ)	16.76	18.01			18.43	17.0	17.0	18.6
χ ^{AR}	1.42	1.45			1.35	1.52	1.55	1.44
C.O.	(2),3,4,6,8	(1),2,3,4,(6)			2,4	(3),4,6,8	(1),2,3,4,5,(6)	2,4,(6)

Подгруппа железа

3 4 5 6 7 9 8 12

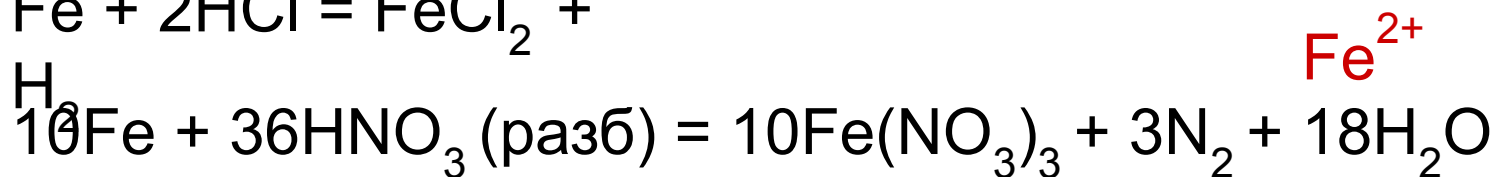
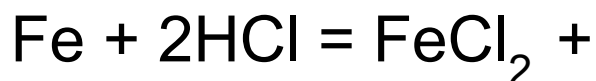
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Fe – железо, Ru – рутений, Os – осмий

Химические свойства Fe

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой

2. Растворяется в кислотах-неокислителях



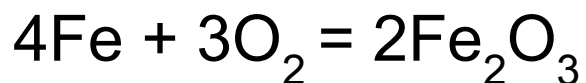
Fe^{2+}

Fe^{3+}

3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании

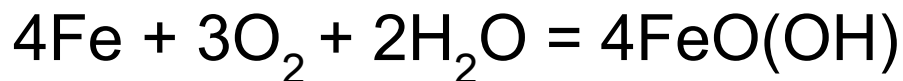
мелкодисперсное чистое железо пирофорно!



Fe^{3+}

Химические свойства Fe

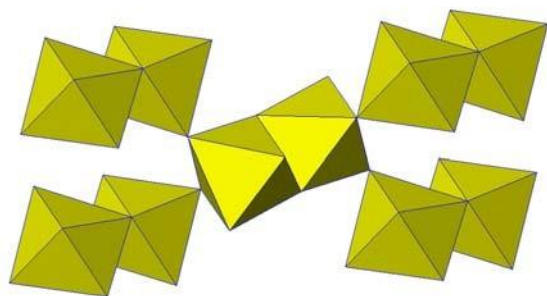
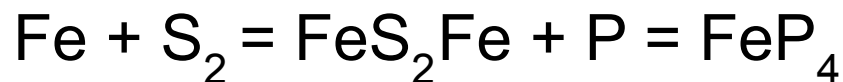
5. Ржавеет



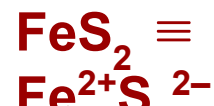
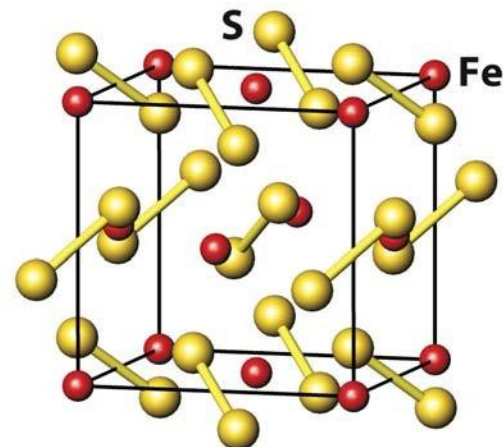
6. Реагирует с галогенами



7. Реагирует с неметаллами при нагревании

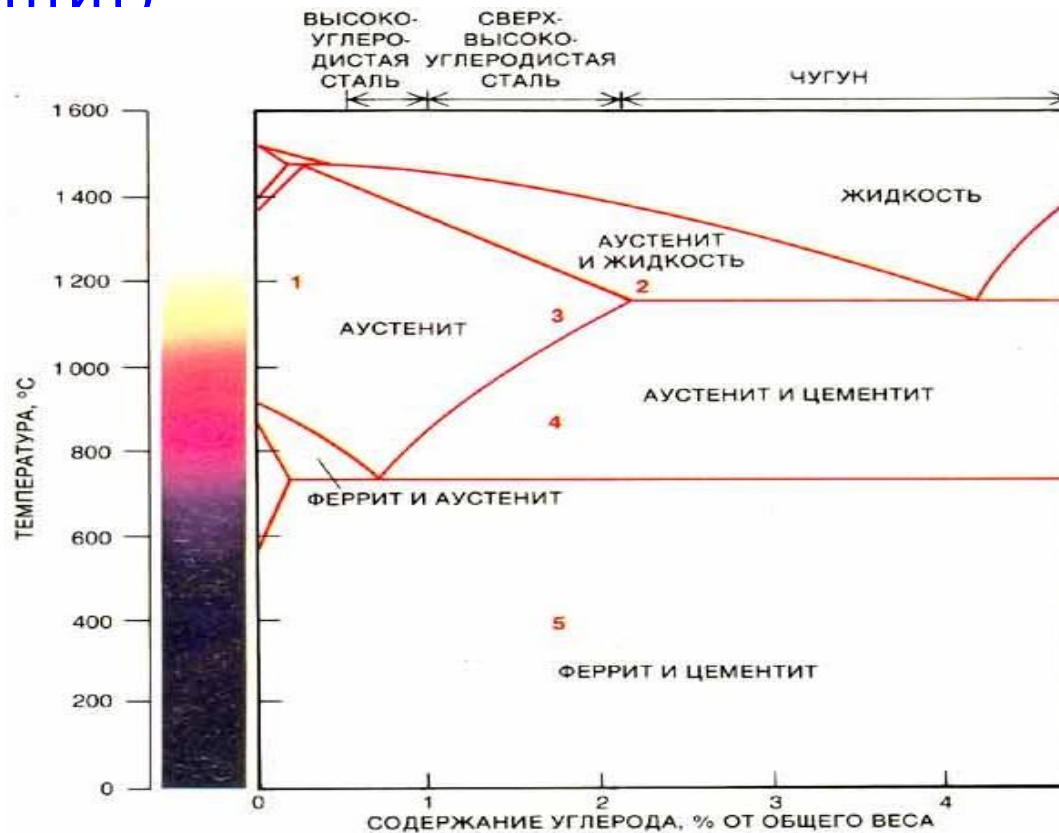
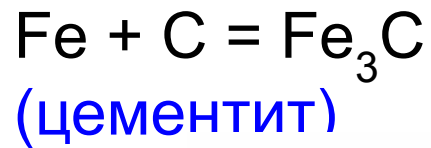


FeO(OH)



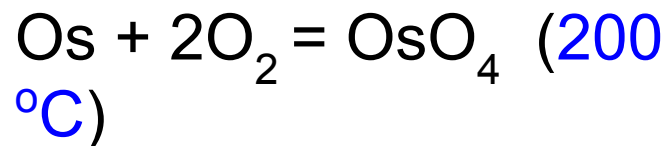
Химические свойства Fe

8. Реагирует с углеродом

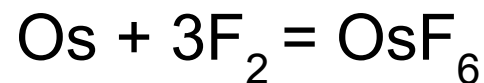


Химические свойства Ru, Os

1. Окисление кислородом



2. Окисление фтором

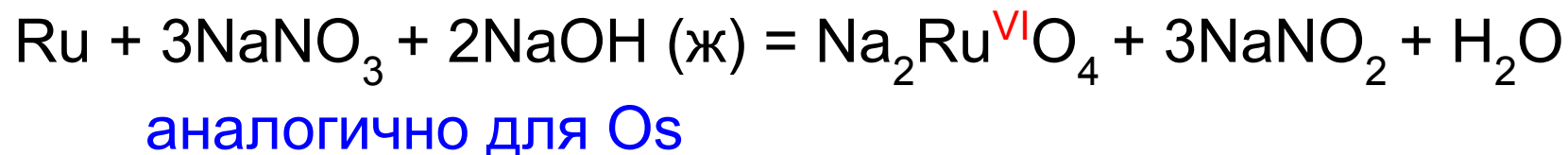


3. При $T > 1000^\circ\text{C}$ реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B,
но не N_2



4. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

5. Щелочное окисление



Получение Fe

Железо – самый распространенный d-металл (4.1%),
4й 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)

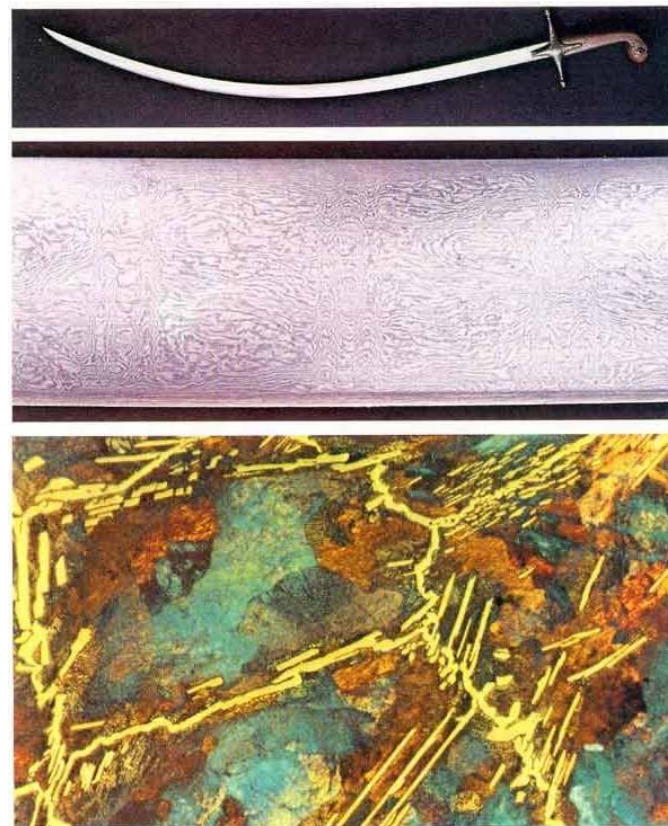


«Прямое» получение: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4 = 3\text{Fe} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
(1000 °C)

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

Применение Fe, Ru, Os

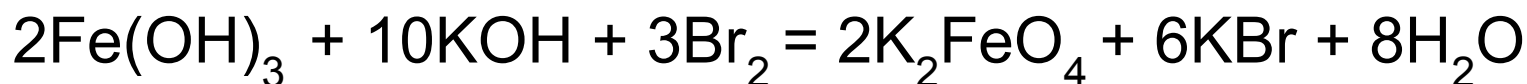
1. **Fe** – стали, чугун. Чистое железо не применяется!
2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ферритах
3. Оксиды **Fe** – пигменты
4. Fe_2O_3 в составе катализаторов
5. **Ru** – в составе покрытий
6. **Ru, Os** изготовление сверхтвердых, инертных и износостойких инструментов



Соединения Fe(VI)

1. Только Fe образует производные в с.о. +6

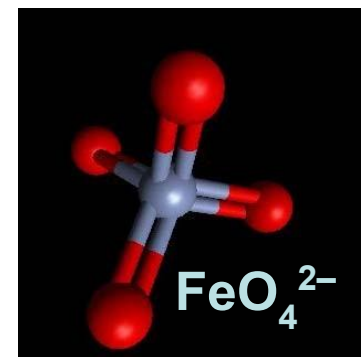
2. Получение



3. Устойчивость: стабильны только в щелочном растворе

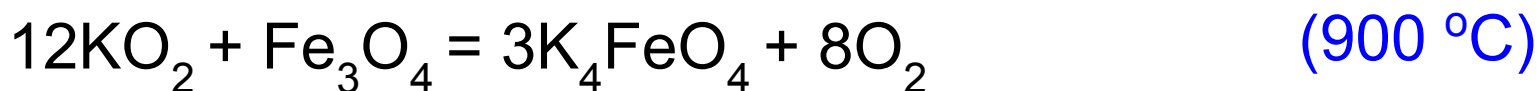


4. Окислитель

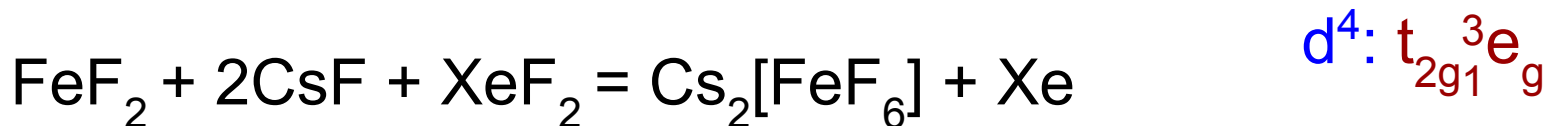


Соединения Fe (IV, V)

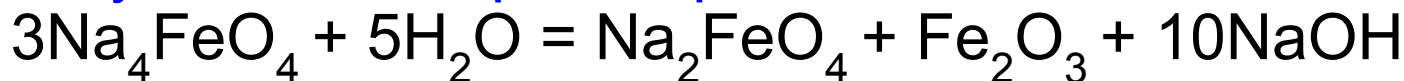
1. Получение оксопроизводных



2. Получение фторопроизводных



3. Неустойчивы в растворе



4. Производные Fe(V) неустойчивы

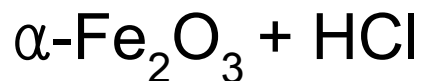
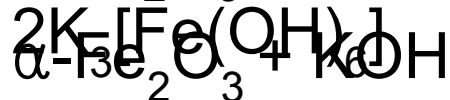
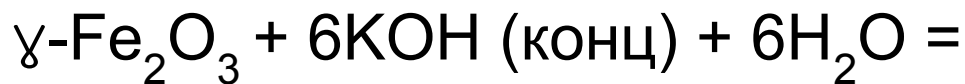
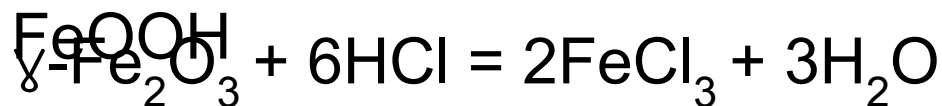
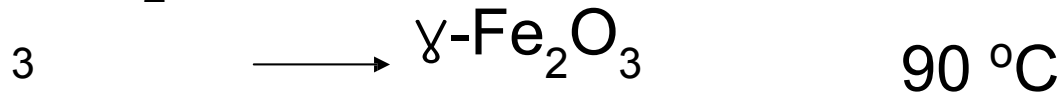
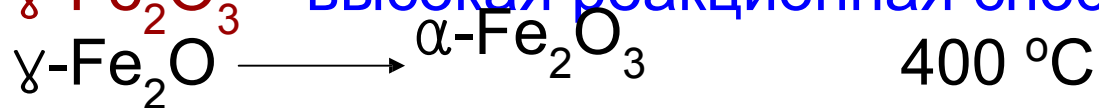


Соединения Fe (III)

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)

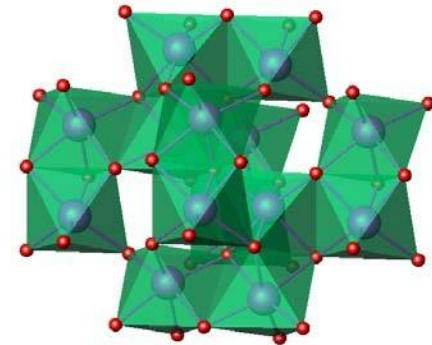
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – низкая реакционная способность

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



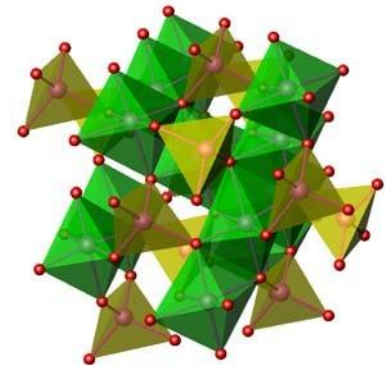
$\neq$

$\neq$



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

3

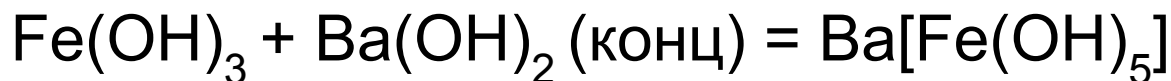
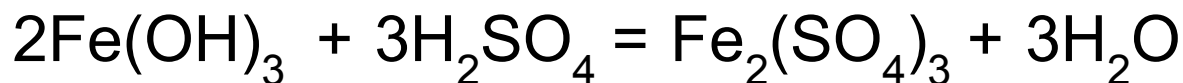
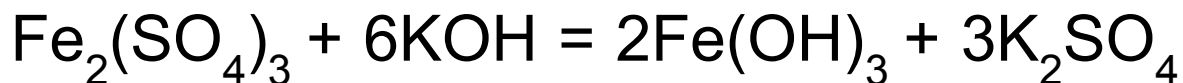


$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3

Соединения Fe (III)

4. Гидроксиды

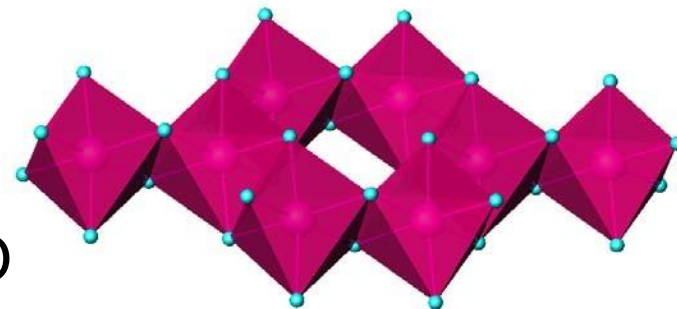
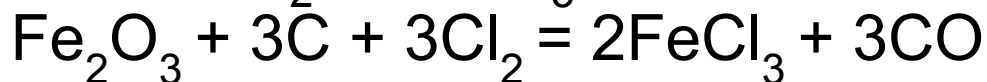
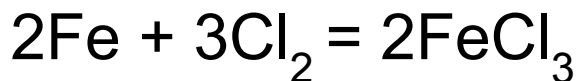


коричневый

белый

5. Галогениды

Известны FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3

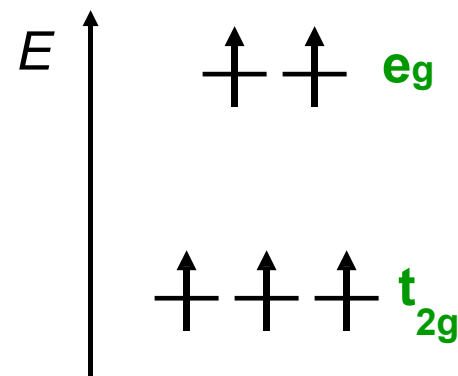


FeCl_3

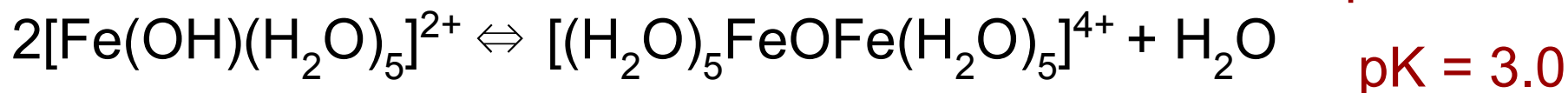
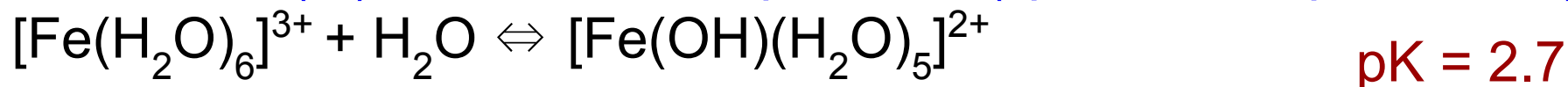
Гидролиз соединений Fe(III)

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

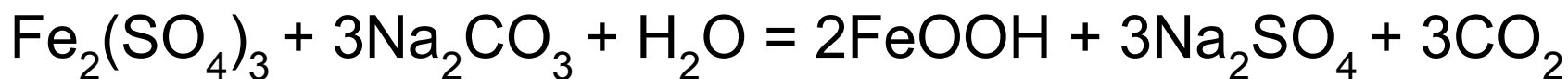
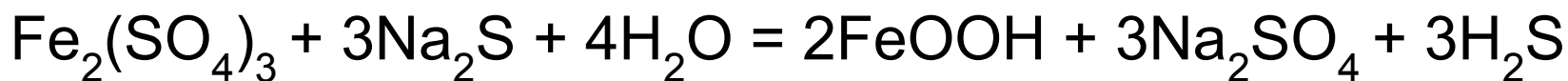
d^5 ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС
 $\text{ЭСКП} = 0$



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

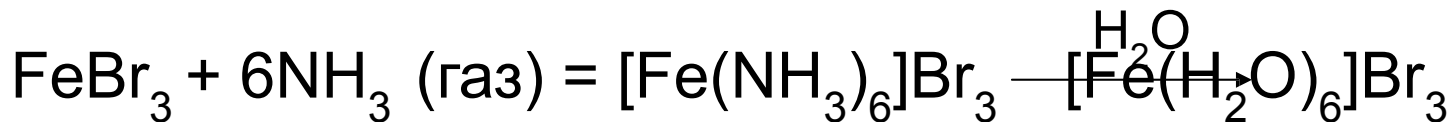


3. Гидролиз под действием производных слабых кислот

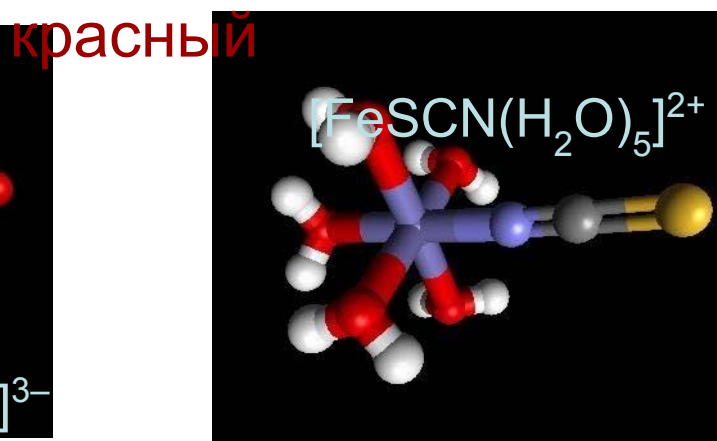
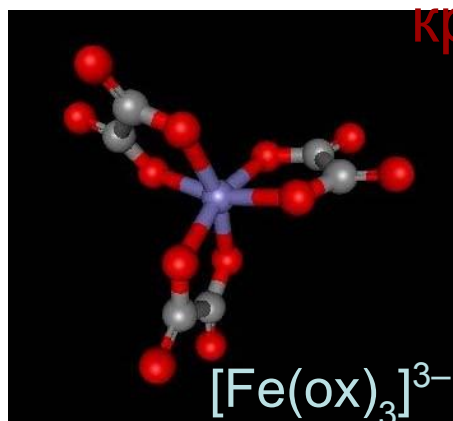
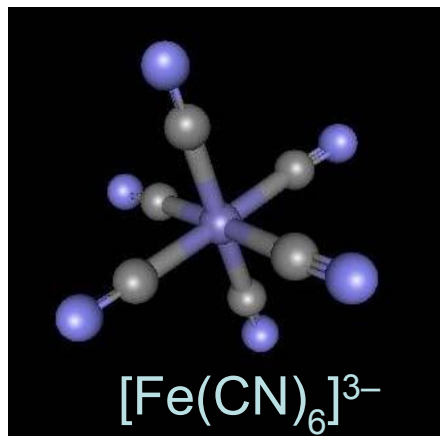
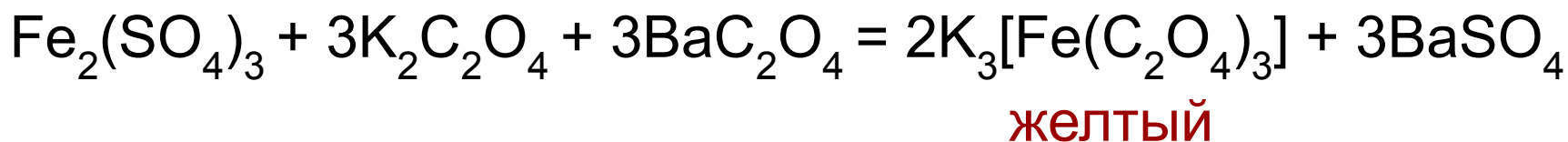


Комплексы Fe(III)

1. Аммиакаты неустойчивы

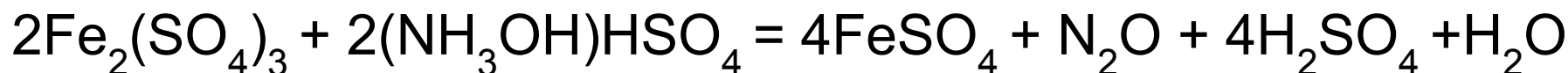
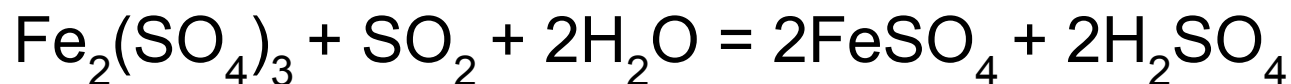


2. Устойчивы комплексы с π-лигандами и хелатные



Восстановление соединений Fe(III)

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

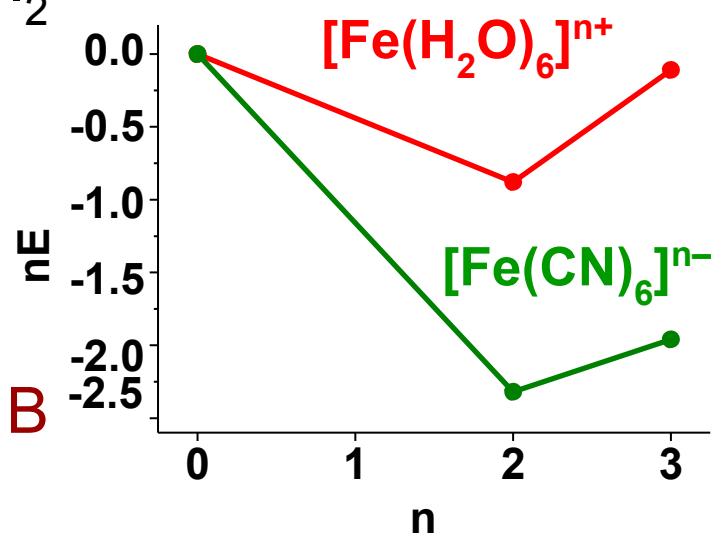
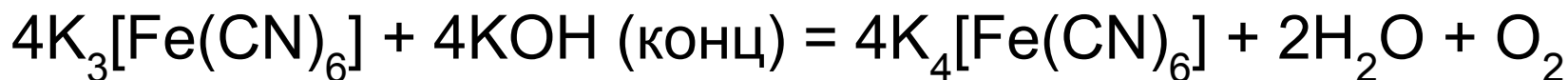
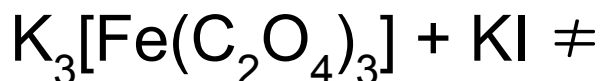


2. Влияние комплексообразования:

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

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

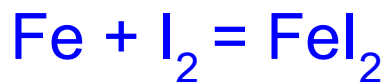
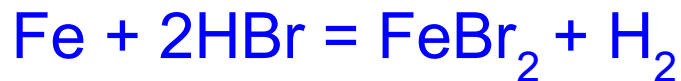
$$E^0([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}/[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}) = 0.02 \text{ В}$$



1. Галогениды

Соединения Fe (II)

	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

FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 растворимы, гидратированы в растворе

Соединения Fe (II)

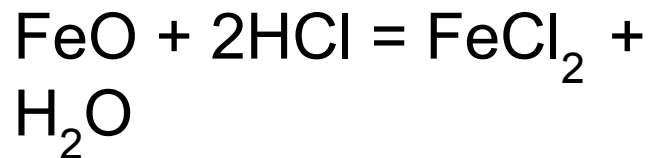
2. Оксид FeO

Структура NaCl

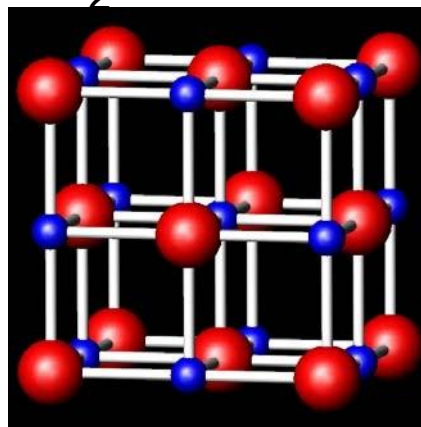
Нестехиометрия: Fe_{1-x}O $0.05 < x < 0.16$

Только основные свойства

окисляется при нагревании



Получение:



FeO

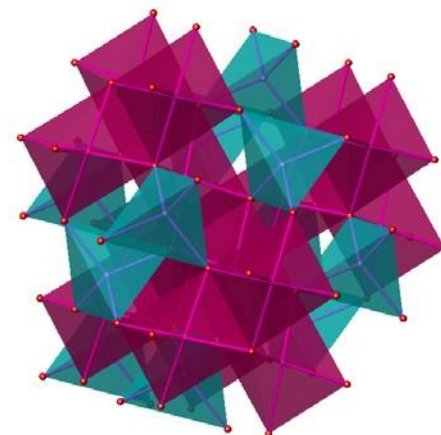
Соединения Fe (II)

3. Оксид Fe_3O_4



обращенная шпинель

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

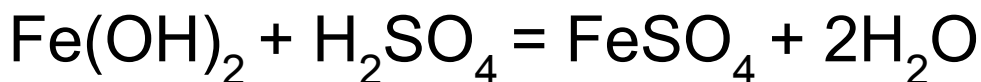


Fe_3O_4

4. Гидроксид

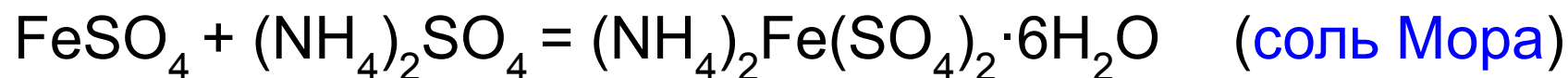
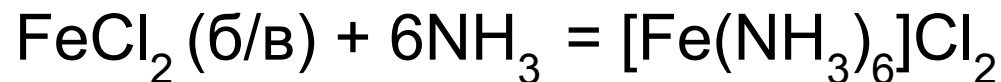
преимущественно основные свойства $\text{Fe}(\text{OH})_2$

$$\text{p}K_b = 3.9$$

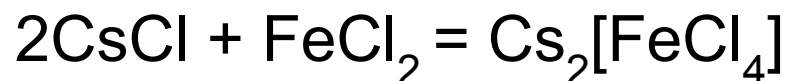


Комплексы Fe(II)

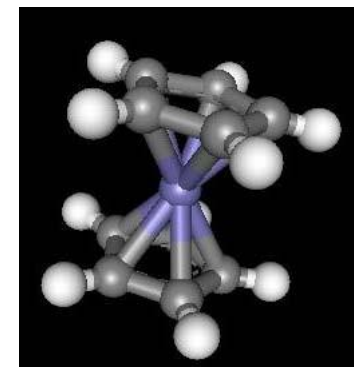
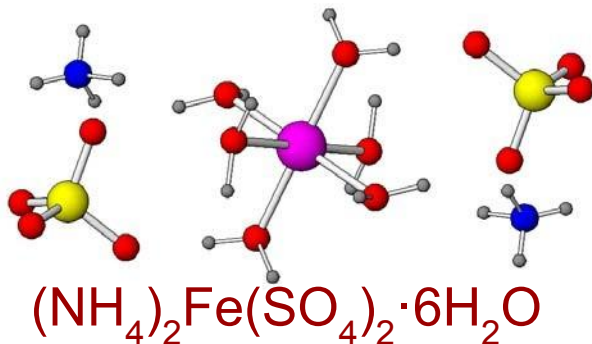
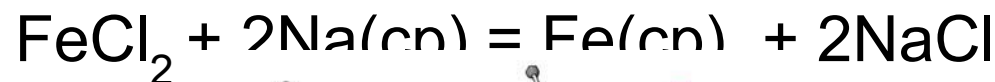
1. Устойчивы октаэдрические аквакомплексы



2. Тетраэдрические комплексы неустойчивы



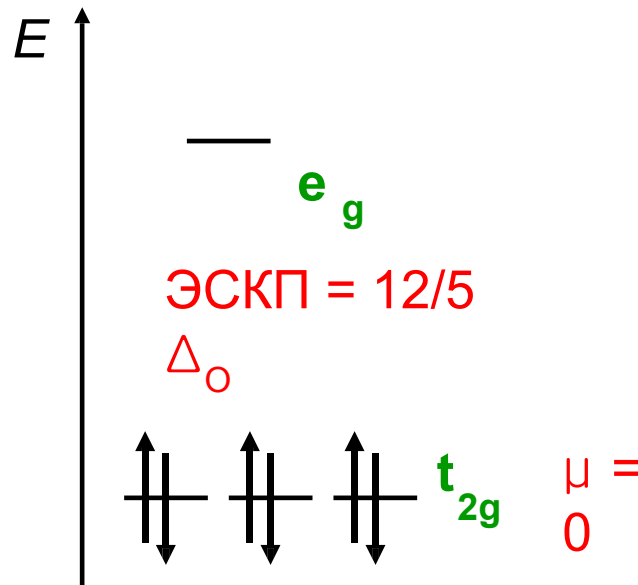
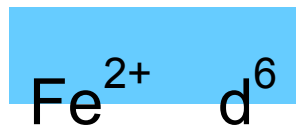
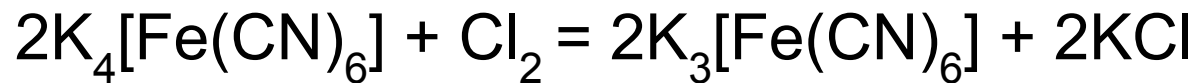
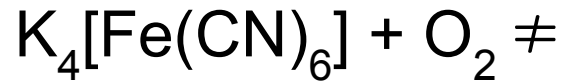
3. Ферроцен



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

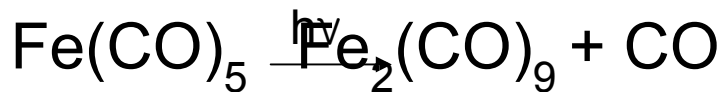
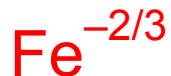
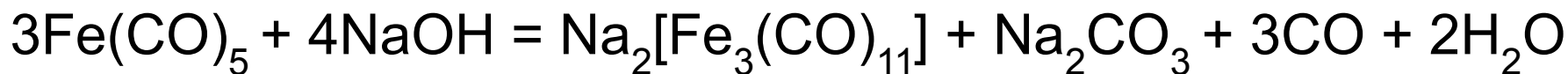
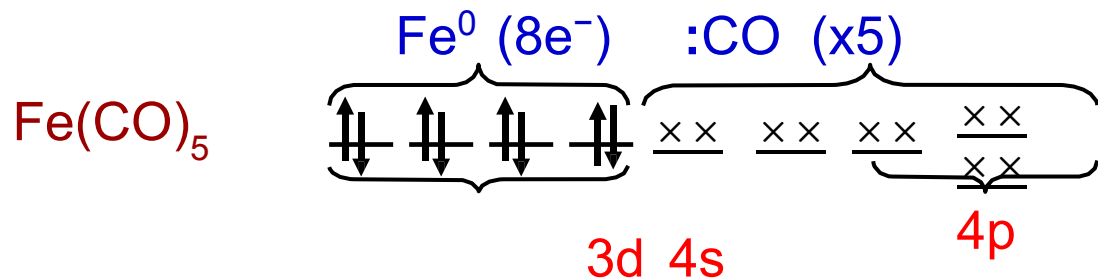
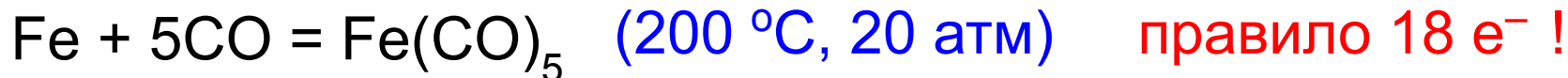
Комплексы Fe (II)

4. Комплексы с лигандами сильного поля

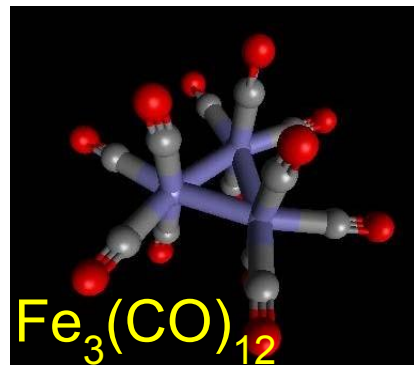
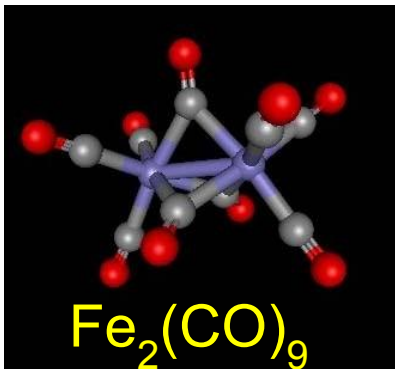


Соединения Fe(0)

1. Карбонилы



наиболее устойчив

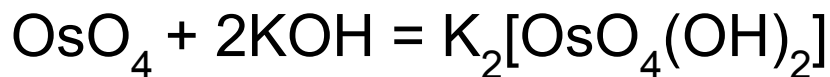


Высшие с.о. Ru, Os

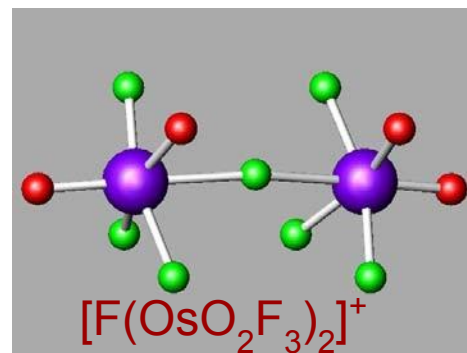
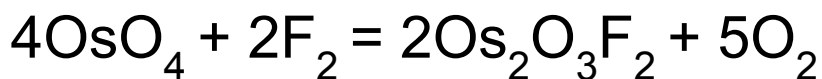
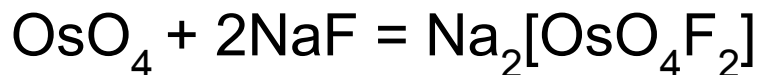
1. Получение



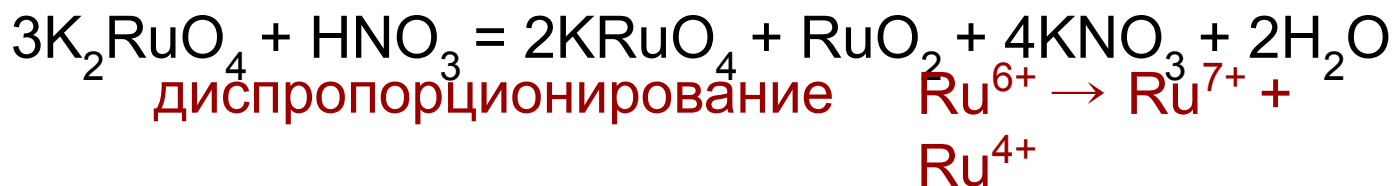
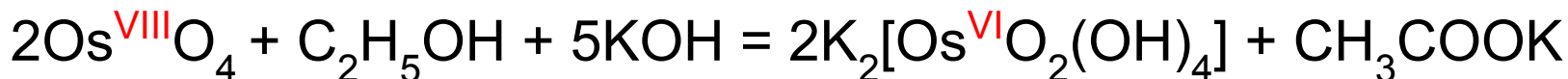
2. Соединения Os(VIII)



перосмат

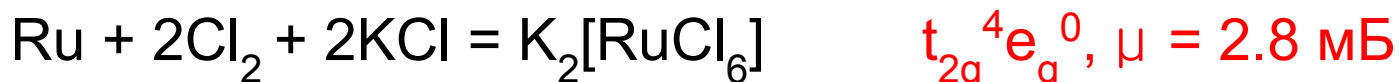


3. Окислительные свойства

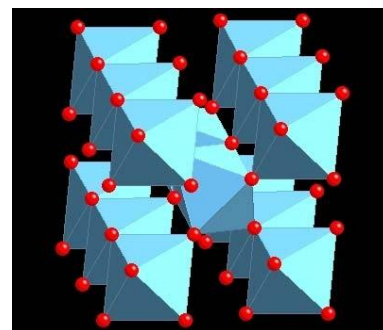


Соединения Ru, Os (IV)

1. Галогениды: известны RuF_4 , RuCl_4 , OsF_4 , OsCl_4 , OsBr_4



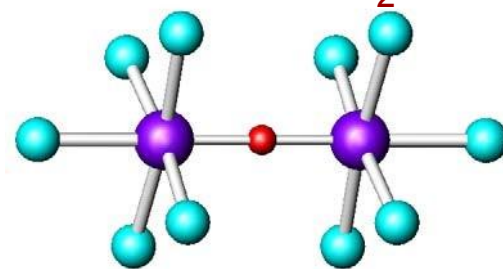
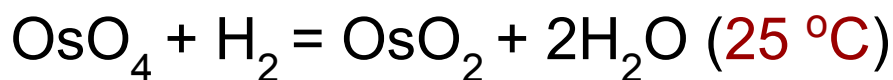
темно-красный



2. Оксиды RuO_2 , OsO_2 структура рутила

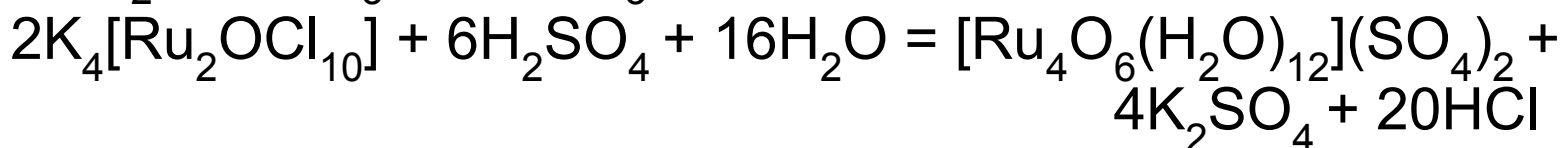
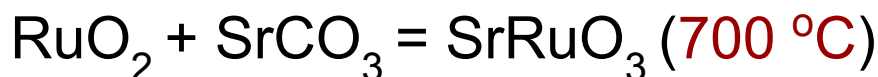
RuO_2 : темно-синий, т.разл. = 1200 °C

OsO_2 : светло-коричневый, т.разл. = 600 °C



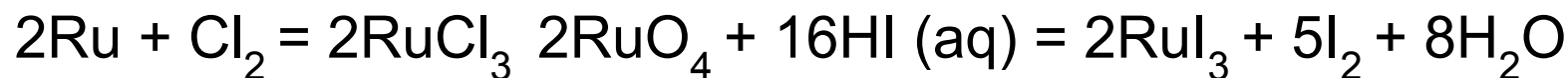
$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$

3. Кислородные соединения

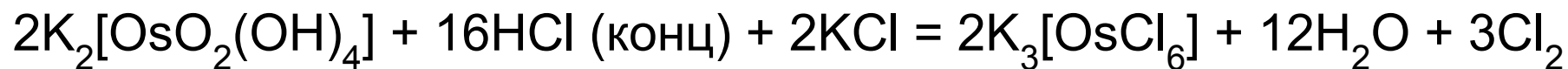
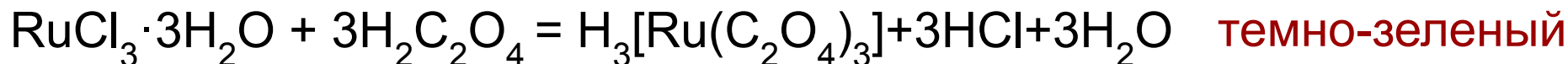


Низшие с.о. Ru, Os

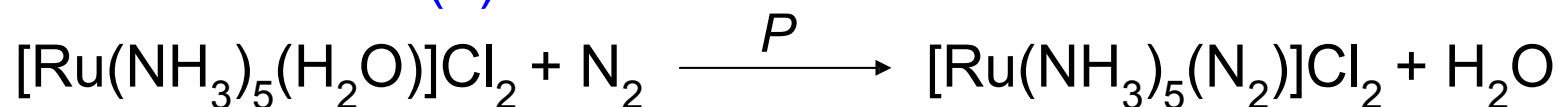
1. Галогениды: известны MX_3 (кроме OsF_3), MX_2 (кроме MF_2)



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

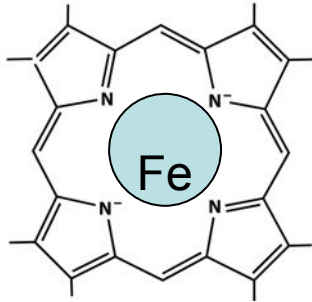


3. Комплексы Ru(II)

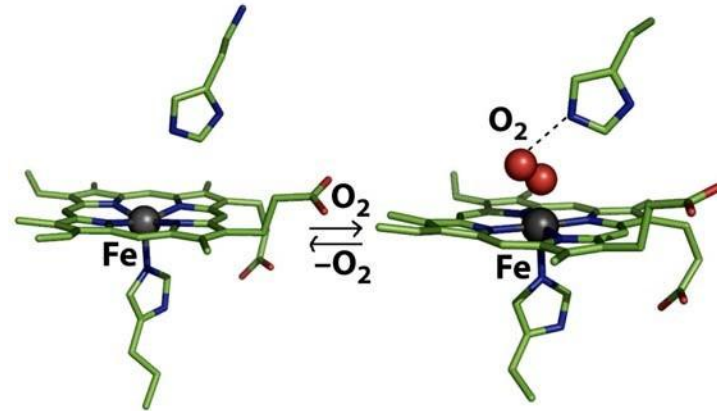


Биологическая роль Fe

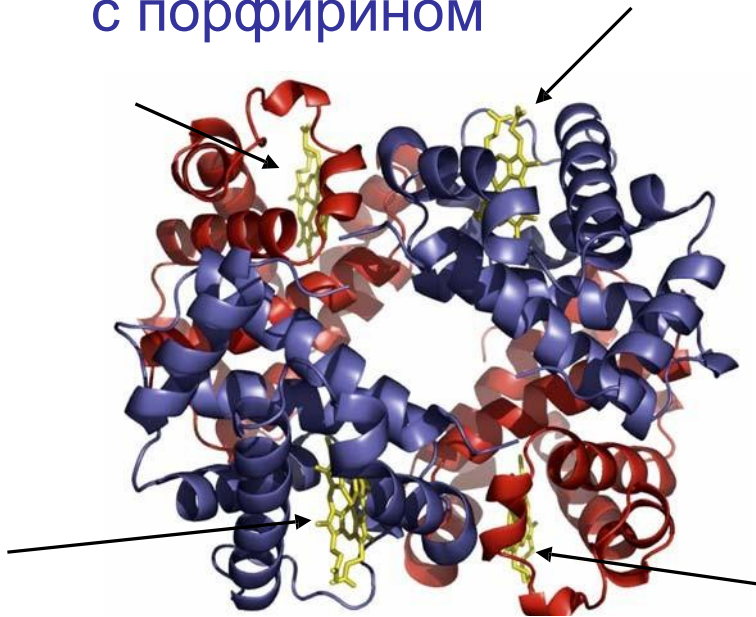
1. Транспорт кислорода



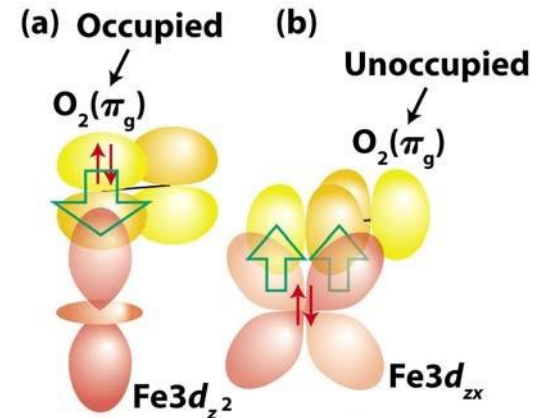
Комплекс Fe(II)
с порфирином



Обратимый перенос кислорода



Гемоглобин: 4 активных центра

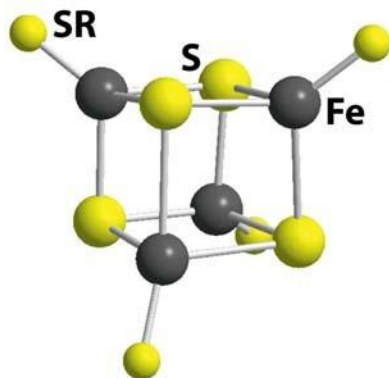


Связывание
синглетного кислорода

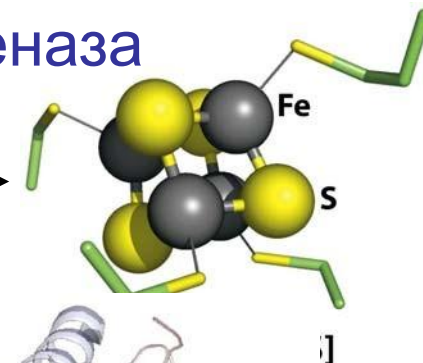
Биологическая роль Fe

2. Электрохимический транспорт: перенос энергии

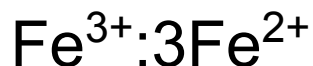
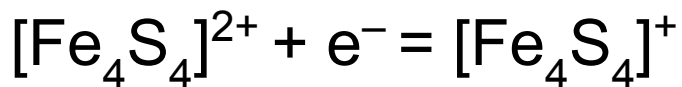
Ферменты: пероксидаза, карбоксилаза, оксигеназа, нитрогеназа, гидрогеназа



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



«Кубановый кластер»



$$S = 0 \quad S = \frac{1}{2}$$

$$E^0 = -0.2 \dots -0.7 \text{ V}$$

