

# Элементы 8й группы

Лекция 11

# 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

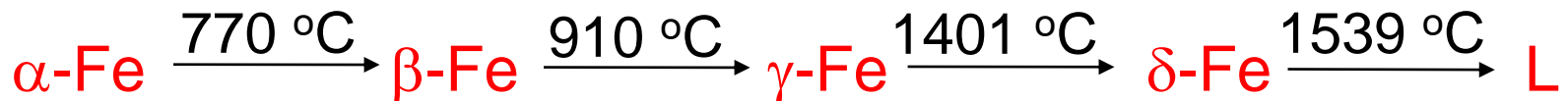
Fe – железо, Ru – рутений, Os – осмий

# Подгруппа железа

	Fe	Ru	Os
Ат. №	26	44	76
Эл. Конф.	$3d^64s^2$	$4d^75s^1$	$4f^{14}5d^66s^2$
R(ат.), пм	126	134	135
$I_1$ , эВ	7.87	7.37	8.70
$I_2$ , эВ	16.18	16.76	17.0
$\chi$ (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

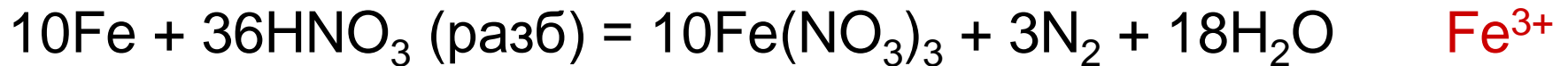
	Fe	Ru	Os
Т.пл., °C	1539	2334	3033
Т.кип., °C	3200	4080	5010
$\Delta_a H^0$ , кДж/моль	428	557	665
d, г/см <sup>3</sup>	7.87	12.45	22.59
$\sigma$ , См/м ( $\cdot 10^6$ )	10.5	14	12
T <sub>c</sub> , °C	770	–	–
Стр.тип	Fe, Cu	Mg	Mg
E <sup>0</sup> (M <sup>2+</sup> /M <sup>0</sup> ), В	–0.44	+0.46	+0.85



# Химические свойства Fe

1. Пассивируется концентрированными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  и царской водкой

2. Растворяется в кислотах – неокислителях и окислителях



3. Не растворяется в щелочах

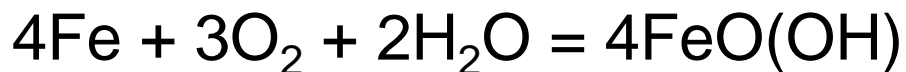
4. Реагирует с кислородом при нагревании

мелкодисперсное чистое железо пирофорно!



# Химические свойства Fe

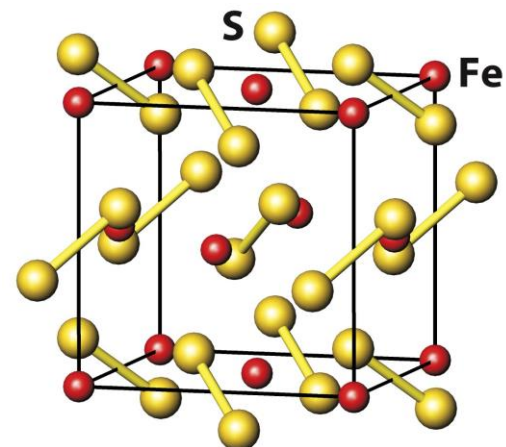
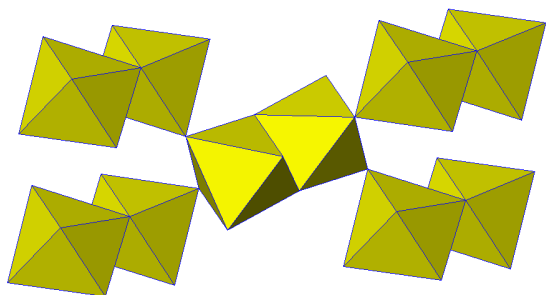
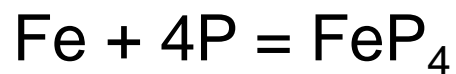
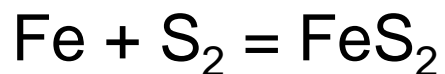
## 5. Ржавеет



## 6. Реагирует с галогенами

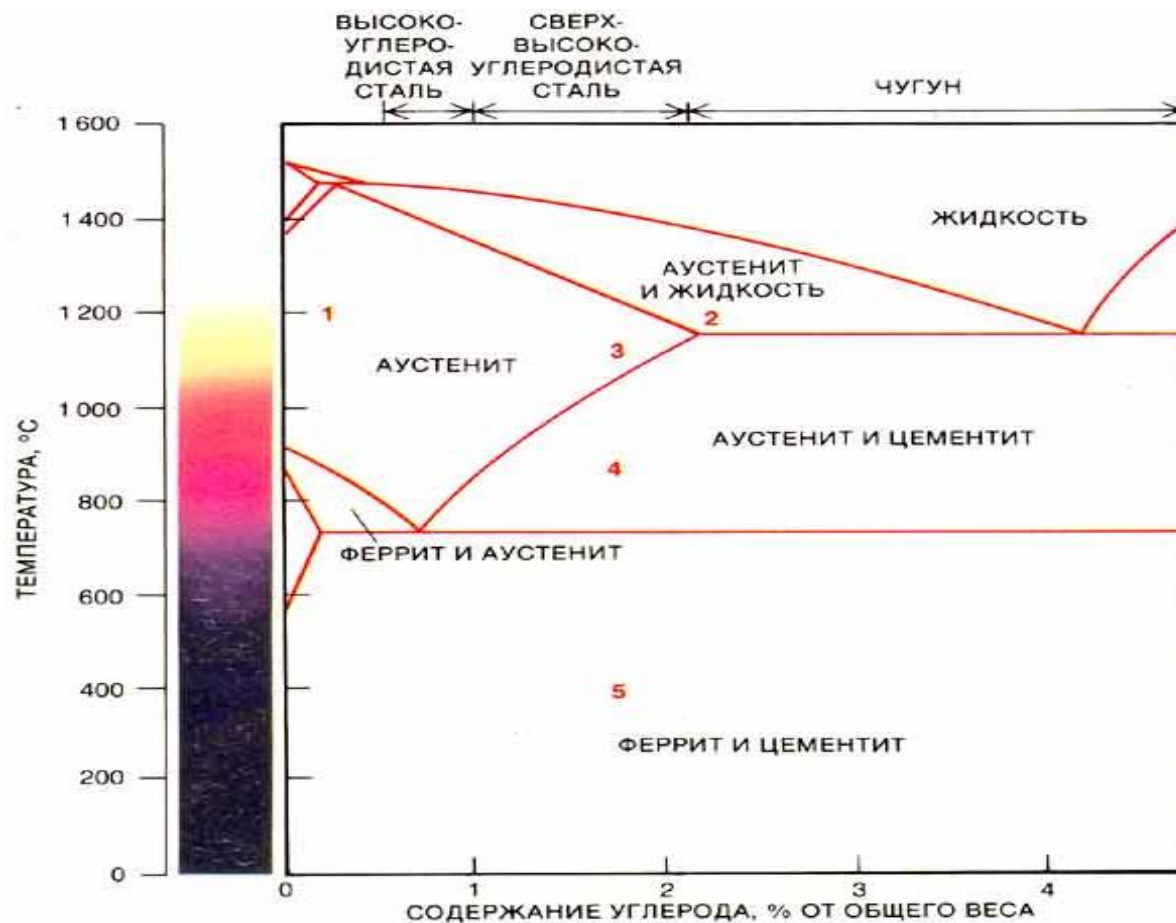


## 7. Реагирует с неметаллами при нагревании



# Химические свойства Fe

## 8. Реагирует с углеродом



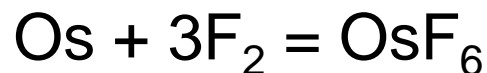


# Химические свойства Ru, Os

## 1. Окисление кислородом



## 2. Окисление фтором

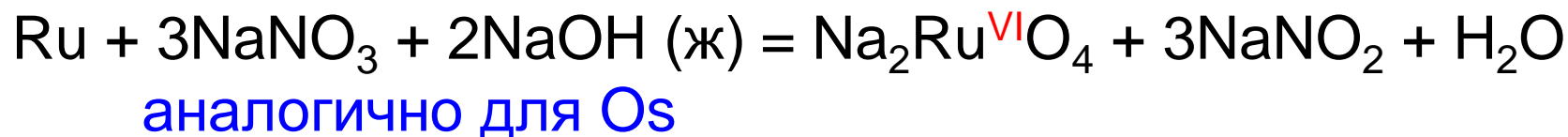


## 3. При $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B, но не $\text{N}_2$



## 4. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

## 5. Щелочное окисление в расплаве



# Получение Fe

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

основные минералы:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  красный железняк, гематит  
 $\text{FeCO}_3$  железный шпат, сидерит;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнитный  
железняк, магнетит;  $\text{FeTiO}_3$  ильменит;  $\text{FeOOH}$  гётит;  $\text{FeS}_2$   
железный колчедан, пирит

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

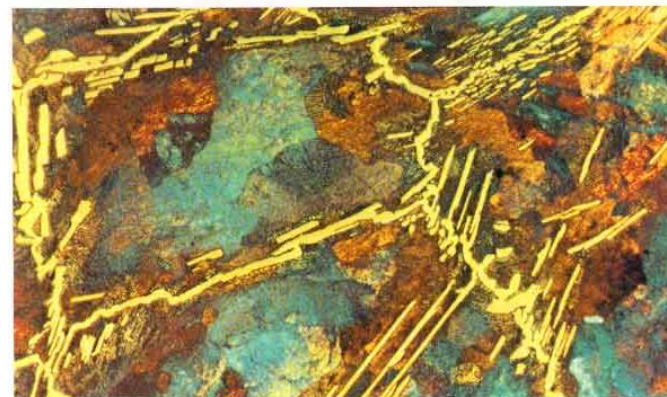
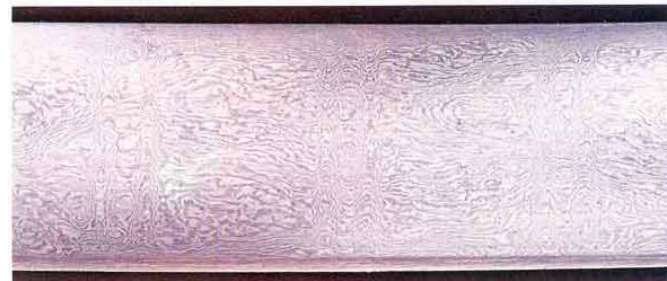


«Прямое» получение:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4 = 3\text{Fe} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
(1000 °C)

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.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – в составе катализаторов
5. **Ru** – в составе покрытий
6. **Ru** – для синтеза катализаторов
7. **Ru, Os** – изготовление сверхтвердых, инертных и износостойких инструментов



**Ru**

К.Клаус (**Ru**, 1844)



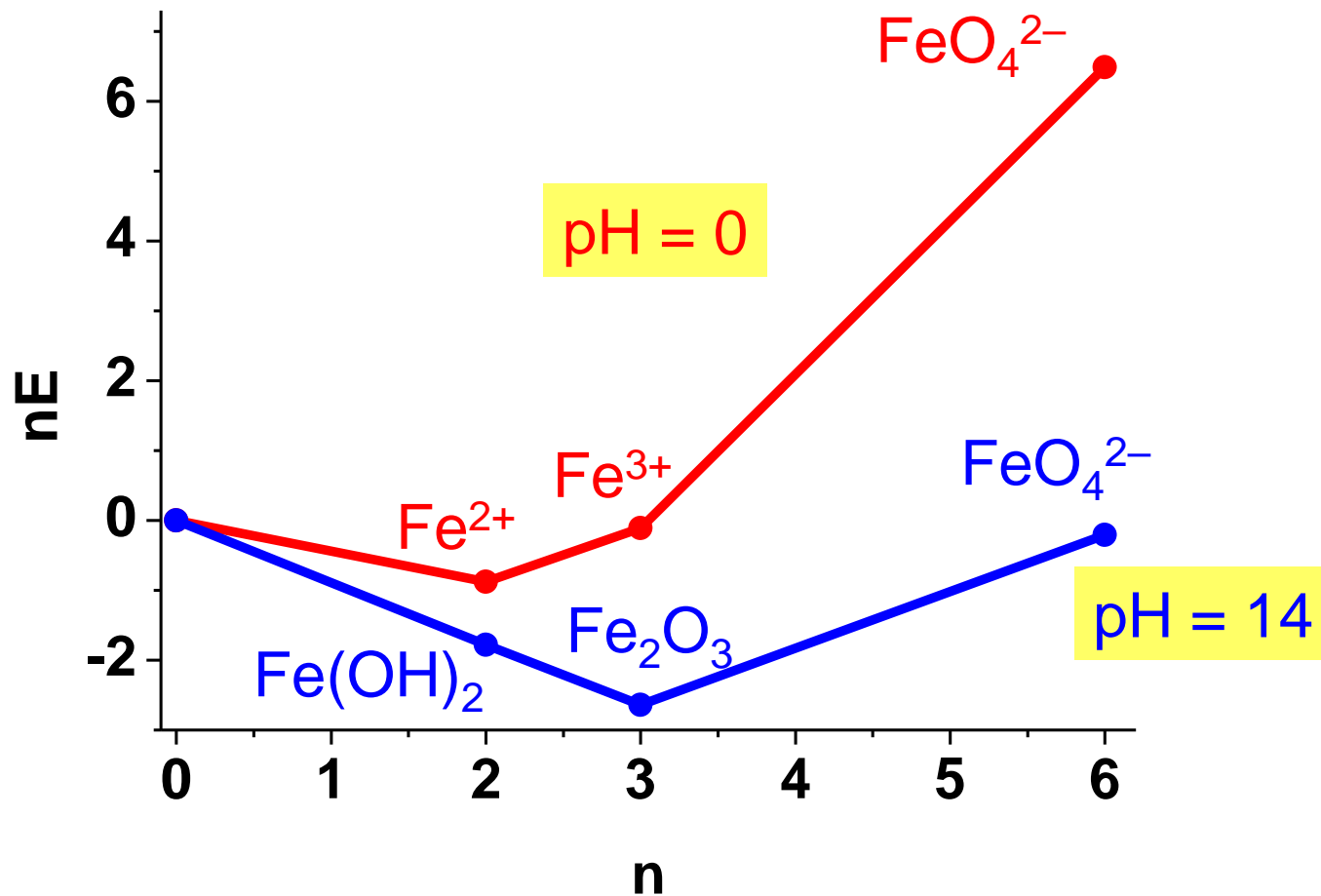


Карл Карлович Клаус (1796–1864)



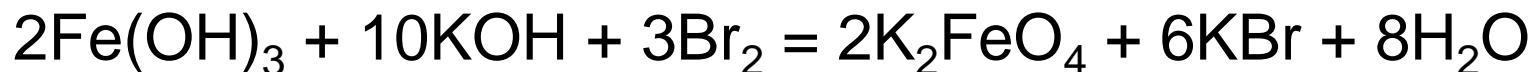
«Элемент 44: впечатление»  
К. Чежиньска-Голош, акварель (2019)

# Диаграмма Фроста для Fe



# Соединения Fe(VI)

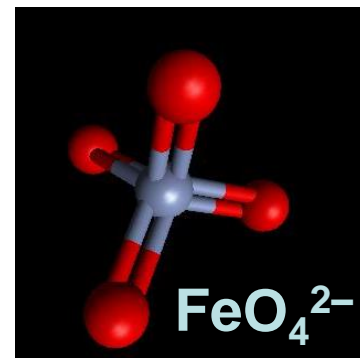
## 1. Получение



## 2. Устойчивость: стабильны только в щелочном растворе

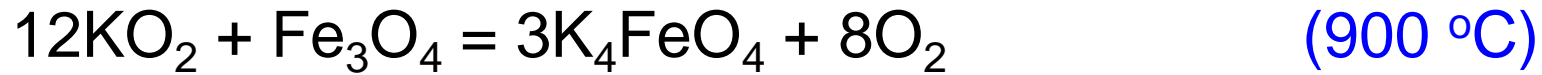


## 3. Окислитель

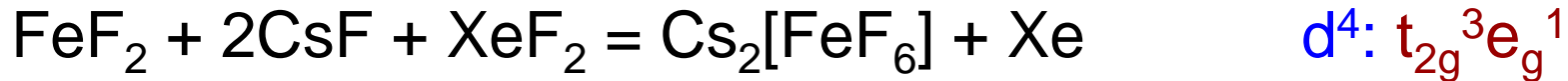


# Соединения Fe (IV, V)

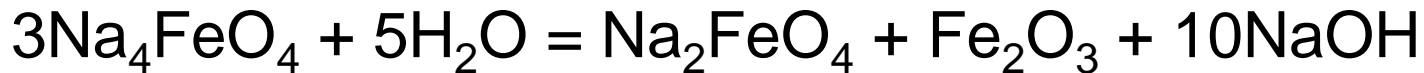
## 1. Получение оксопроизводных



## 2. Получение фторопроизводных



## 3. Неустойчивы в растворе



## 4. Производные Fe(V) неустойчивы

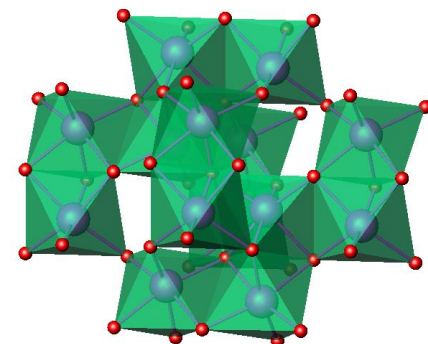
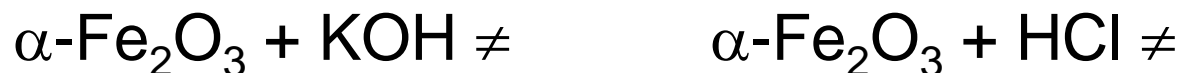
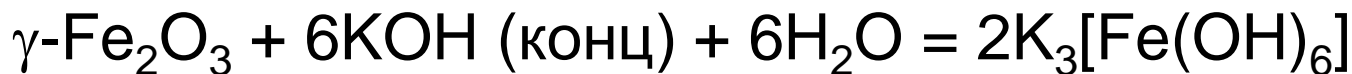
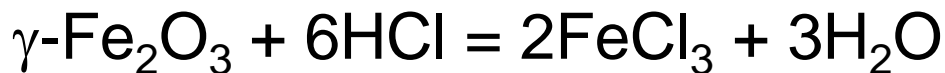


# Соединения Fe (III)

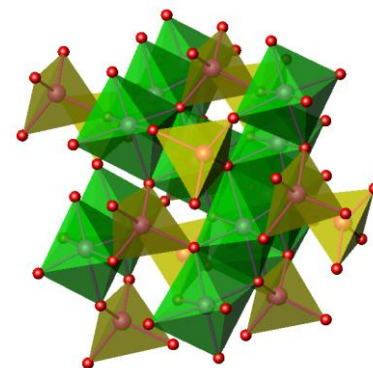
1. Наиболее устойчивая с.о. Fe
2. Известны оксид и гидроксиды
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – красное кристаллическое вещество, 5 кристаллических модификаций, основные:  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит)     $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит)

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

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



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

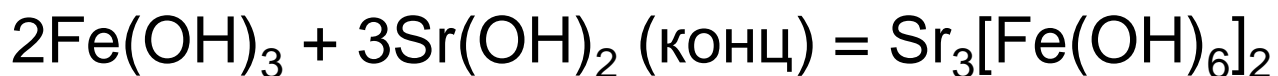
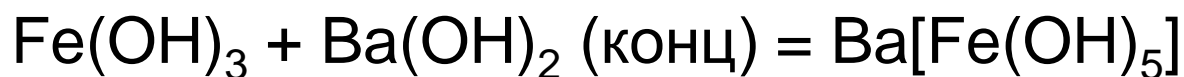
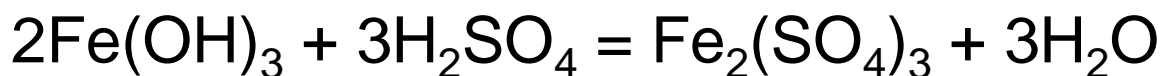
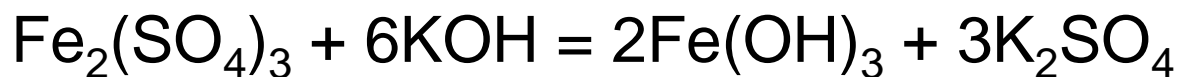


$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



# Соединения Fe (III)

## 4. Гидроксиды



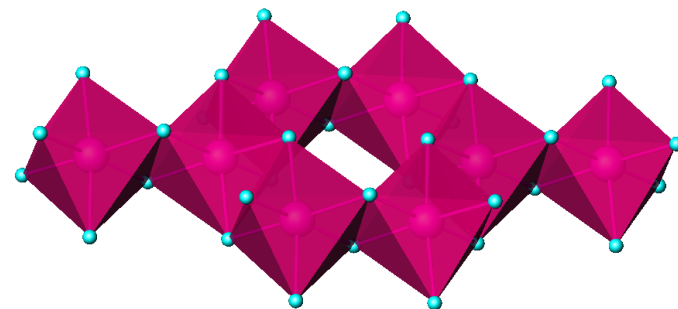
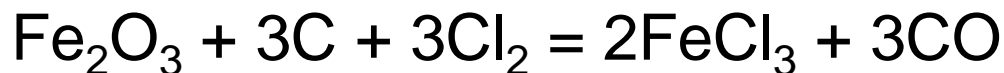
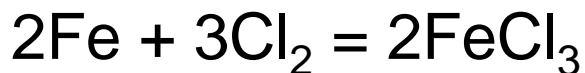
коричневый

белый

белый

## 5. Галогениды

Известны  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$

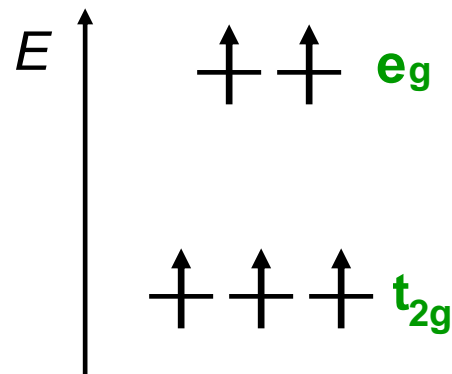


$\text{FeCl}_3$

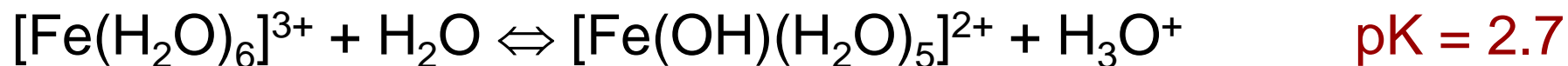
# Гидролиз соединений Fe(III)

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

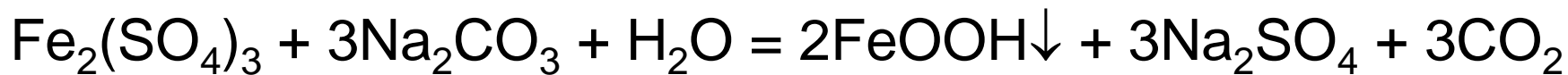
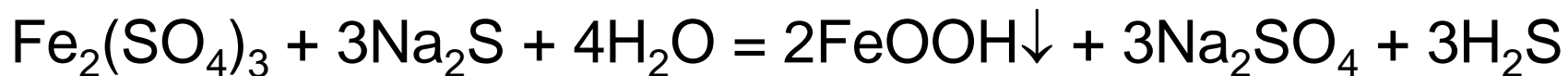
$d^5$  ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС  
ЭСКП = 0



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

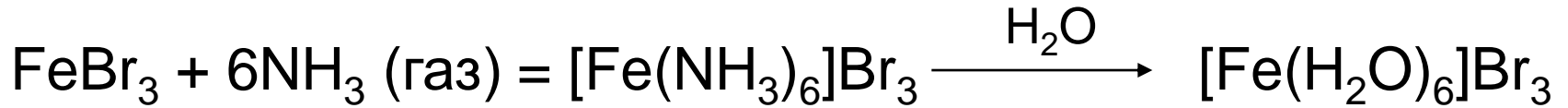


3. Гидролиз под действием производных слабых кислот

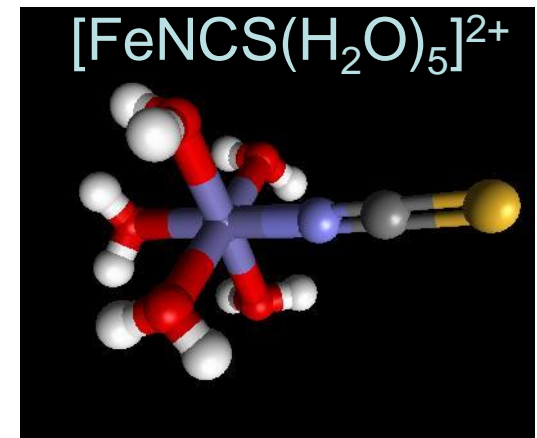
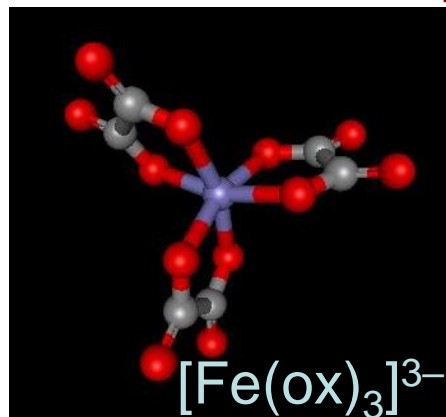
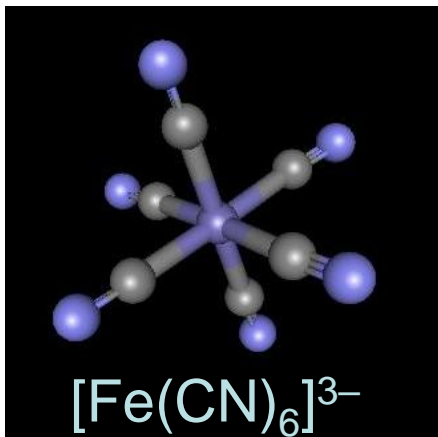
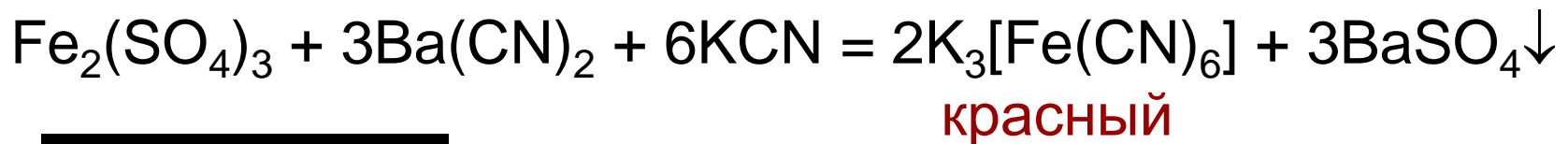
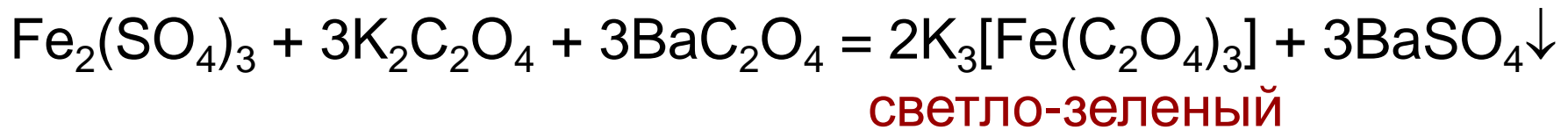


# Комплексы Fe(III)

## 1. Аммиакаты неустойчивы

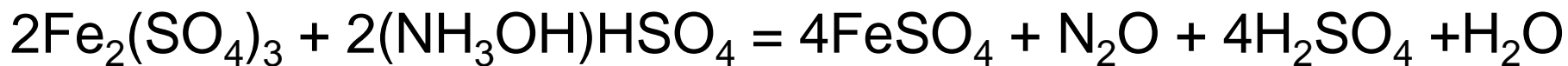
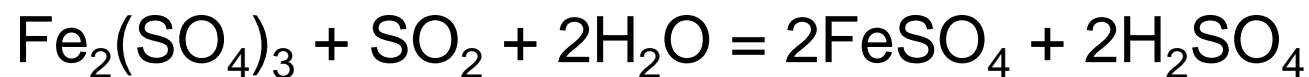


## 2. Устойчивы комплексы с $\pi$ -лигандами и хелатные



# Восстановление соединений Fe(III)

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

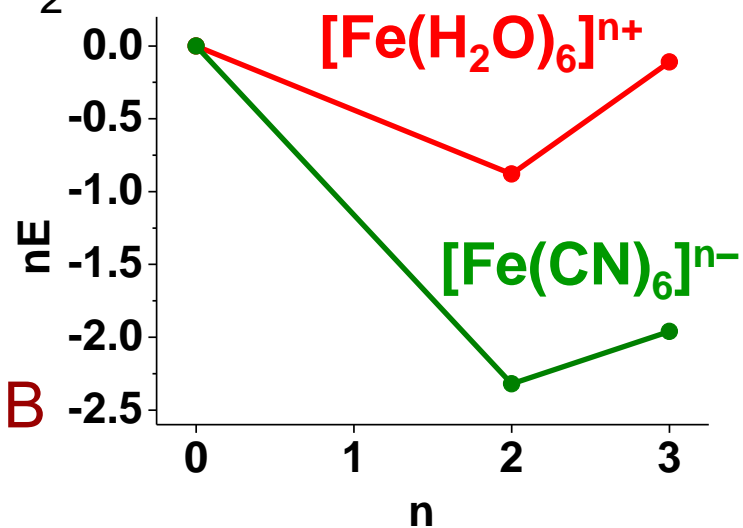
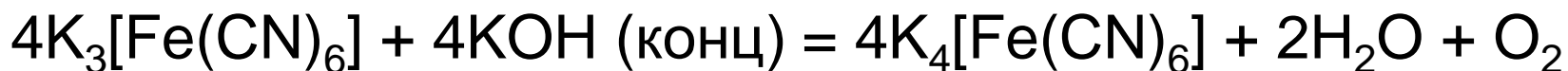
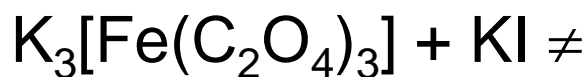


2. Влияние комплексообразования:

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

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

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



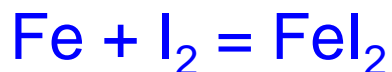
# Соединения Fe (II)

## 1. Галогениды

---

	$\text{FeF}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{FeBr}_2$	$\text{FeI}_2$
т.пл.	1100°C	674°C	688 °C	594°C
Цвет	белый	светло-желтый	светло-зеленый	коричневый
Стр. тип	$\text{TiO}_2$	$\text{CdCl}_2$	$\text{CdI}_2$	$\text{CdI}_2$

---



$\text{FeF}_2$  нерастворим в воде

$\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeBr}_2$ ,  $\text{FeI}_2$  растворимы, гидратированы в растворе

# Соединения Fe (II)

## 2. Оксид FeO

Структура NaCl

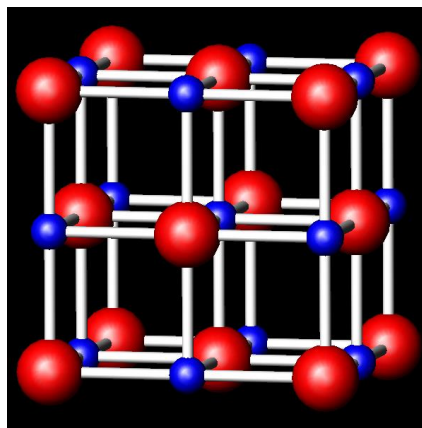
Нестехиометрия:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$       $0.05 < x < 0.16$

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

окисляется при нагревании



Получение:



FeO

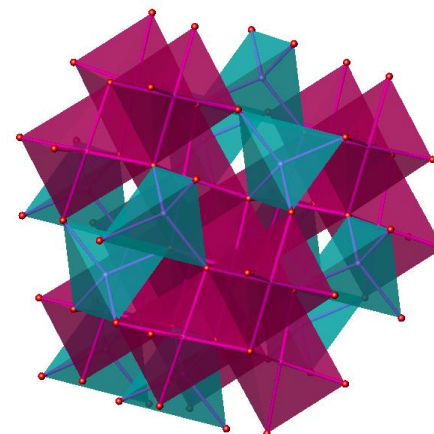
# Соединения Fe (II)

## 3. Оксид $\text{Fe}_3\text{O}_4$



обращенная шпинель

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  – ферромагнетик,  $T_C = 630 \text{ }^\circ\text{C}$

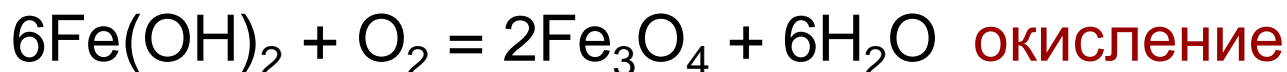
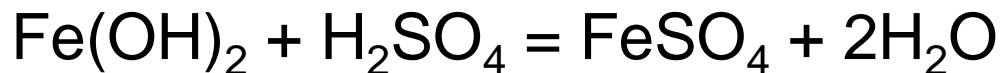


$\text{Fe}_3\text{O}_4$

## 4. Гидроксид

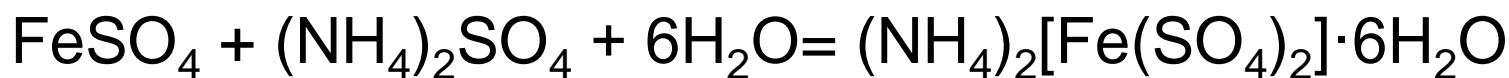
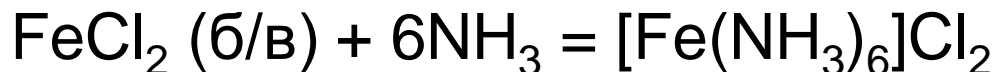
преимущественно основные свойства  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

$$pK_b = 3.9$$



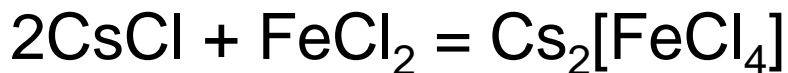
# Комплексы Fe(II)

## 1. Устойчивы октаэдрические аквакомплексы

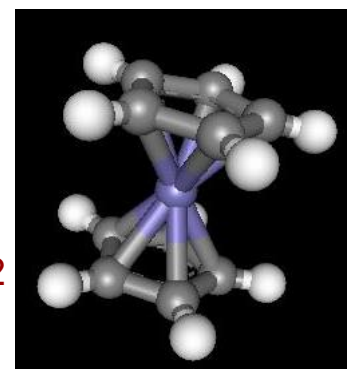


соль Мора

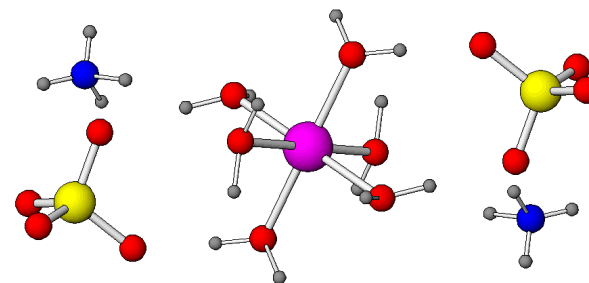
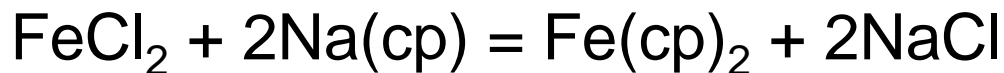
## 2. Тетраэдрические комплексы неустойчивы



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



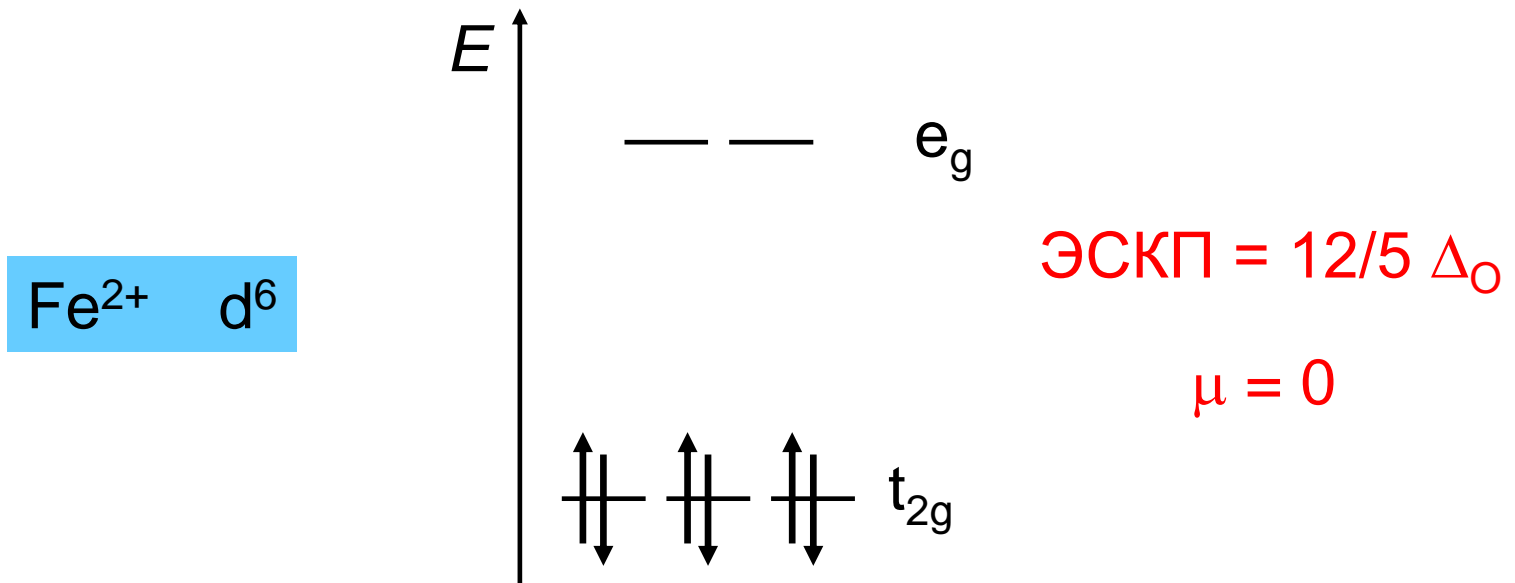
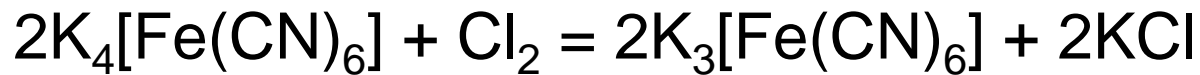
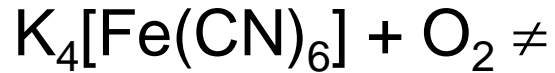
## 3. Ферроцен





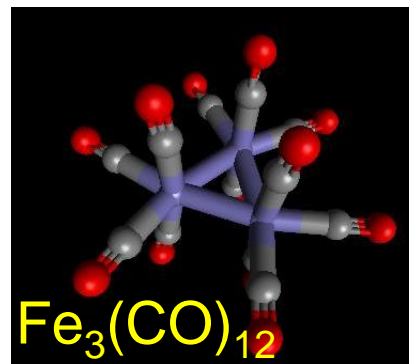
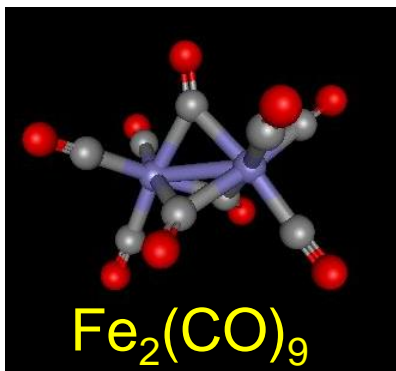
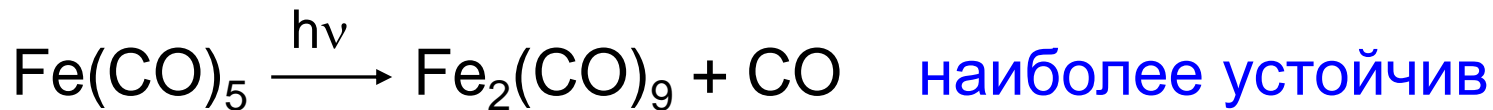
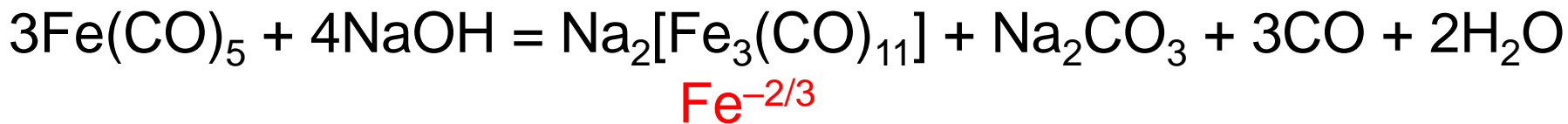
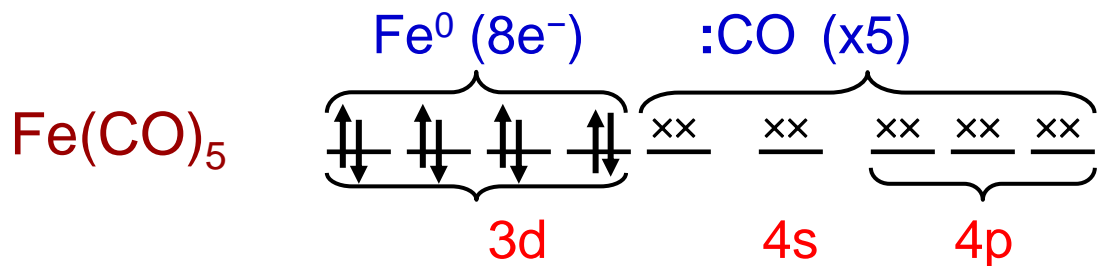
# Комплексы Fe (II)

## 4. Комплексы с лигандами сильного поля



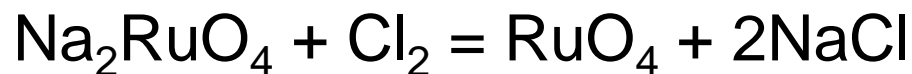
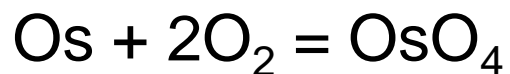
# Соединения Fe(0)

## 1. Карбонилы

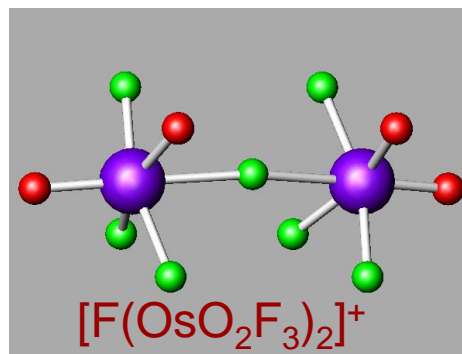
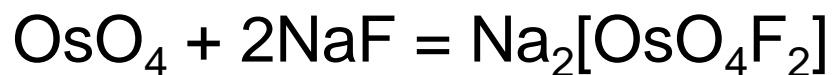


# Высшие с.о. Ru, Os

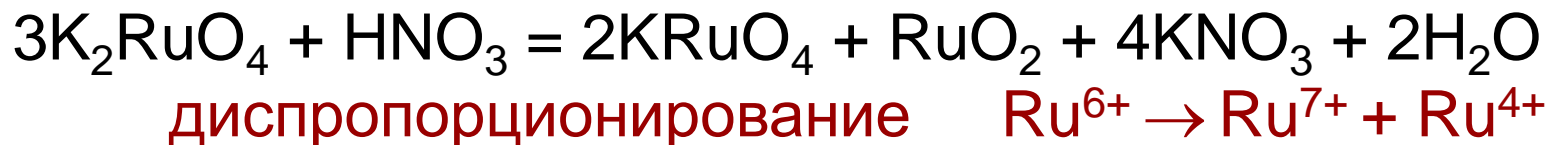
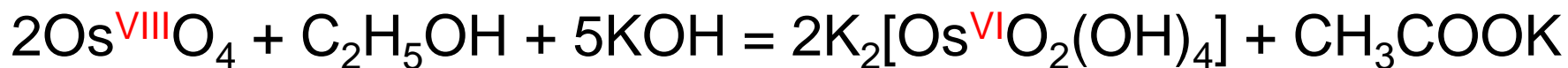
## 1. Получение



## 2. Соединения Os(VIII)



## 3. Окислительные свойства



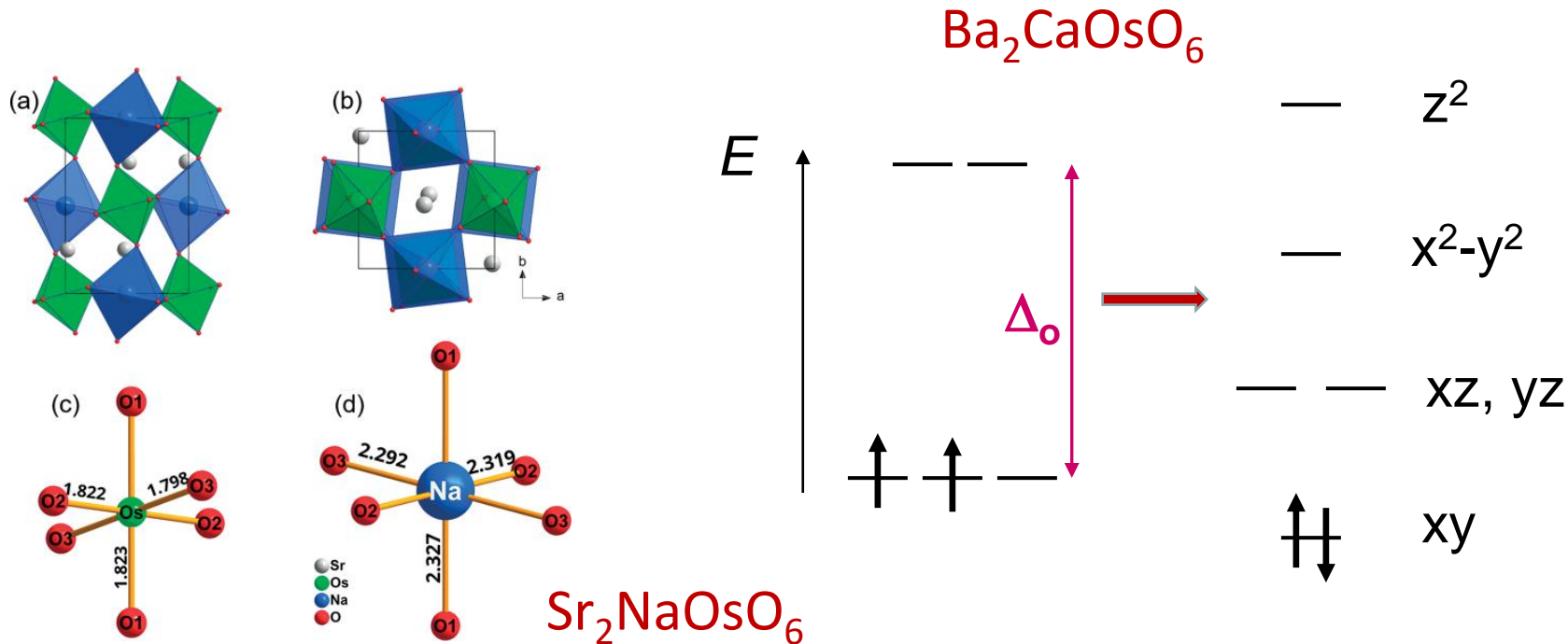
# Высшие с.о. Ru, Os

## 4. Известны $\text{RuF}_6$ , $\text{OsF}_6$



## 5. Рутенаты и осматы

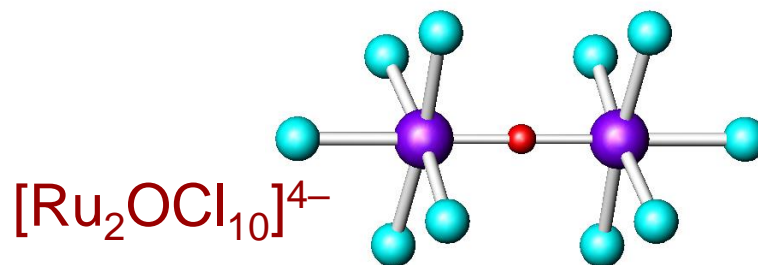
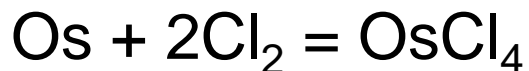
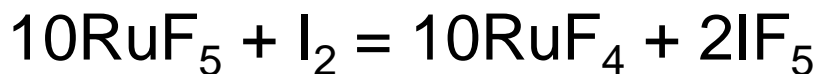
сильное ян-теллеровское искажение,  
диамагнитные ( $d^2$ )



# Соединения Ru, Os (IV)

## 1. Галогениды:

известны  $\text{RuF}_4$ ,  $\text{RuCl}_4$  (неустойчив),  $\text{OsF}_4$ ,  $\text{OsCl}_4$ ,  $\text{OsBr}_4$



## 2. Галогенокомплексы



темно-красный

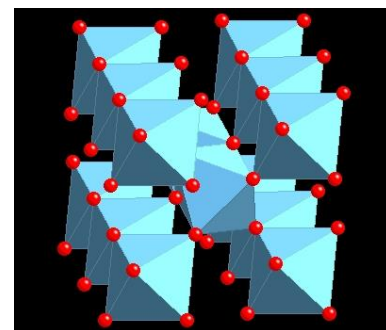
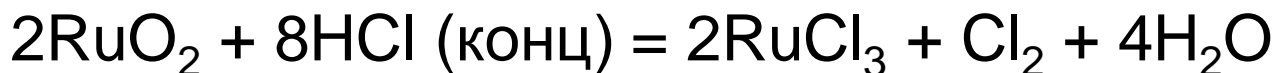
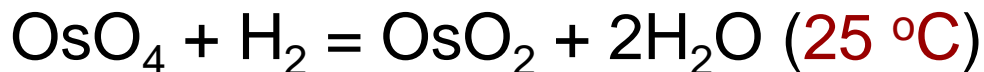
# Соединения Ru, Os (IV)

## 3. Оксиды RuO<sub>2</sub>, OsO<sub>2</sub>

структура рутила

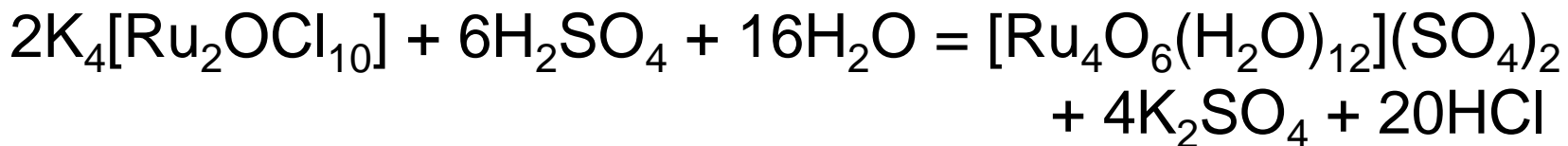
RuO<sub>2</sub> : темно-синий, т.разл. = 1200 °C

OsO<sub>2</sub> : светло-коричневый, т.разл. = 600 °C



RuO<sub>2</sub>

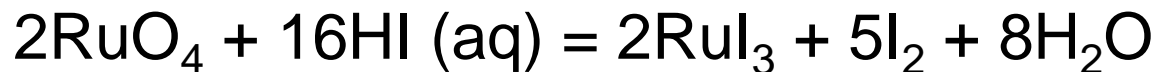
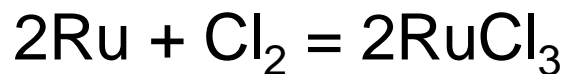
## 4. Кислородные соединения



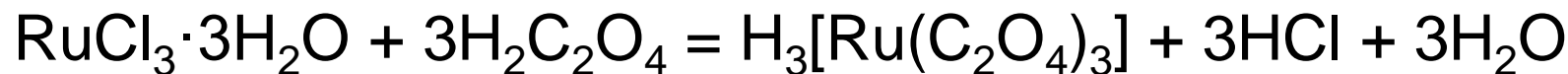
# Низшие с.о. Ru, Os

## 1. Галогениды Ru, Os(III)

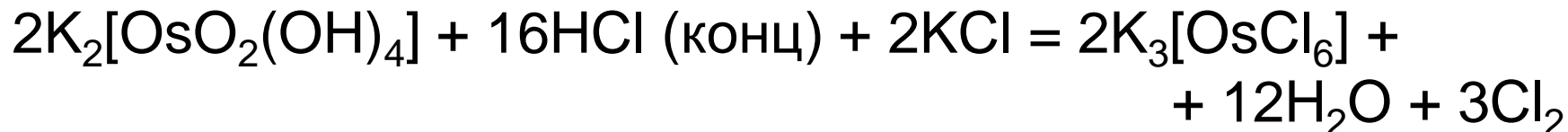
известны все  $\text{MX}_3$ , кроме  $\text{OsF}_3$



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

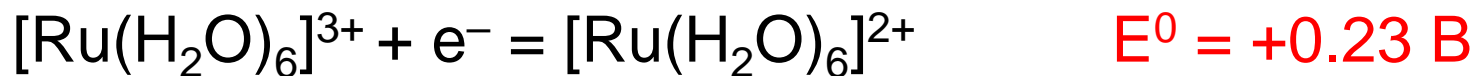


темно-зеленый



# Низшие с.о. Ru, Os

## 3. Red/Ox потенциалы

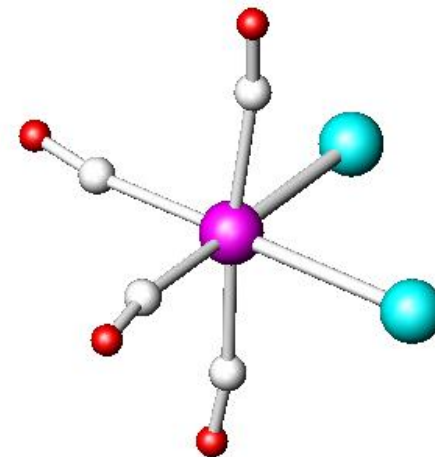


## 4. Оксиды Ru, Os(II), (III) неизвестны

## 5. Галогениды Ru, Os(II)

известны все  $\text{MX}_2$ , кроме  $\text{MF}_2$

## 6. Комплексы Ru(II)

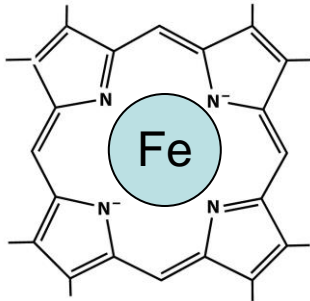


$\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$

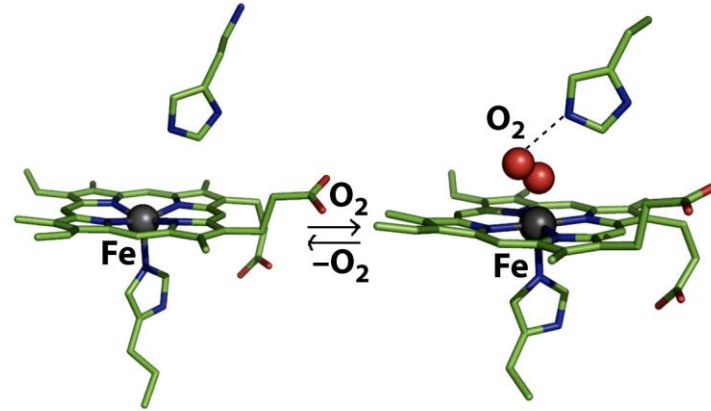


# Биологическая роль Fe

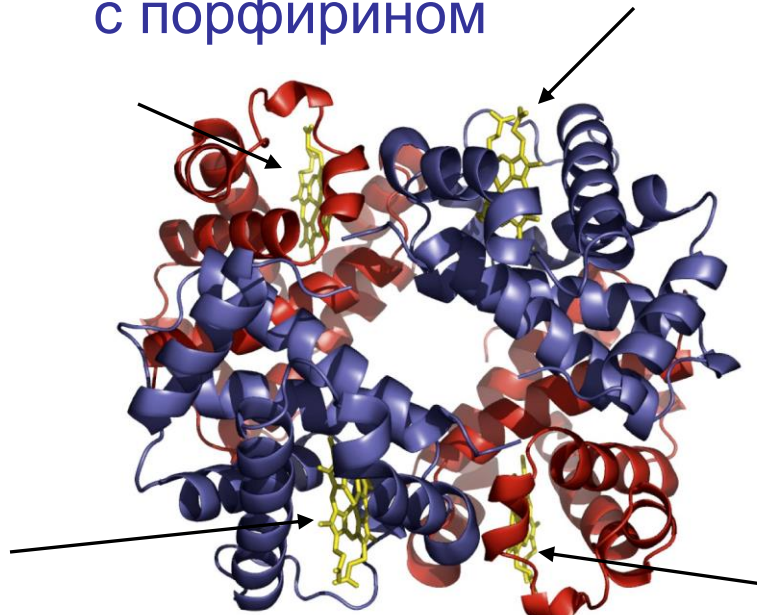
## 1. Транспорт кислорода



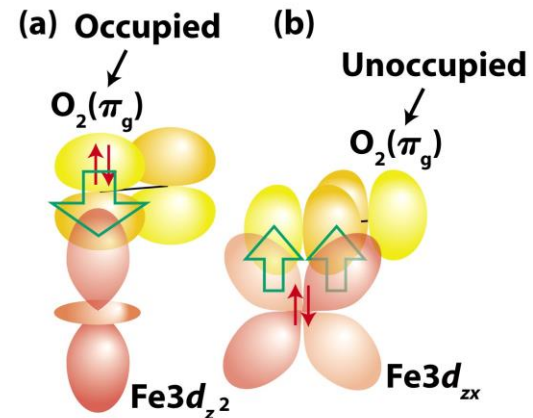
Комплекс Fe(II)  
с порфирином



Обратимый перенос кислорода



Гемоглобин: 4 активных центра

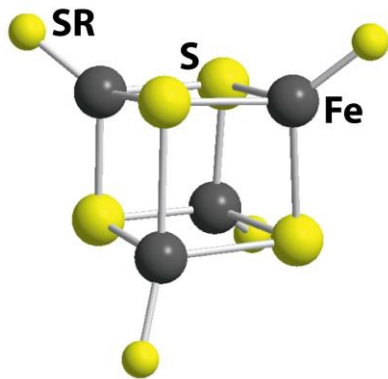


Связывание  
синглетного кислорода

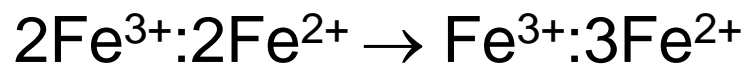
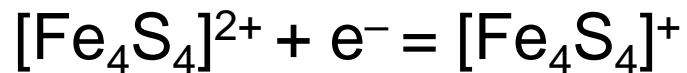
# Биологическая роль Fe

## 2. Электрохимический транспорт: перенос энергии

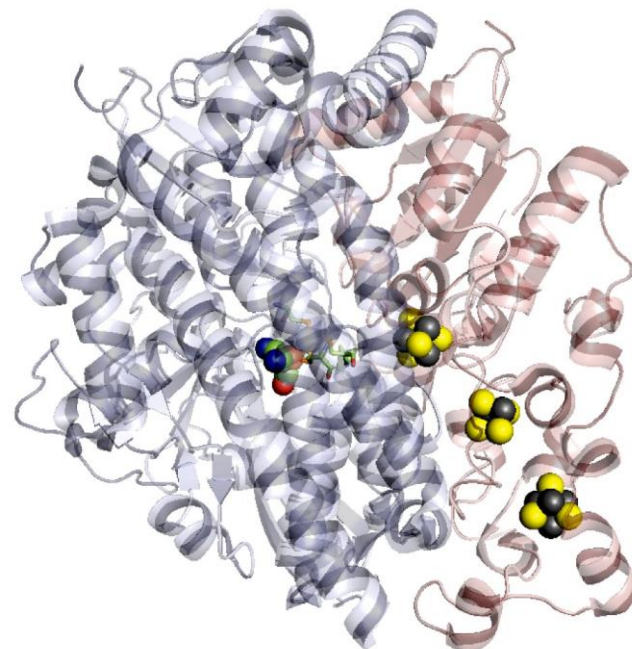
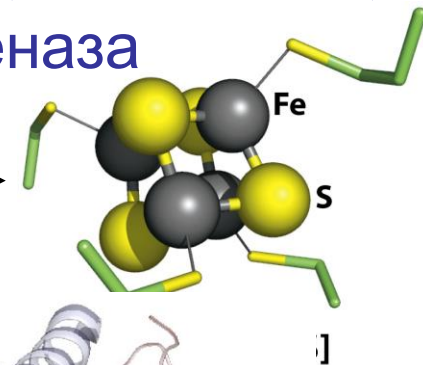
Ферменты: пероксидаза, карбоксилаза, оксигеназа, нитрогеназа, гидрогеназа



«Кубановый кластер»



ферредиксина



Кубановые кластеры в гидрогеназе