

Элементы 9 группы

# 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

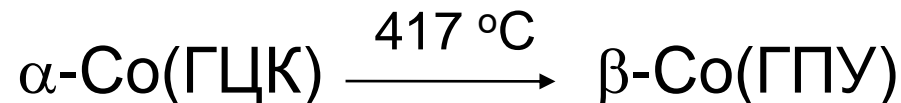
Co – кобальт, Rh – родий, Ir – иридий

# 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
$\chi$ (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

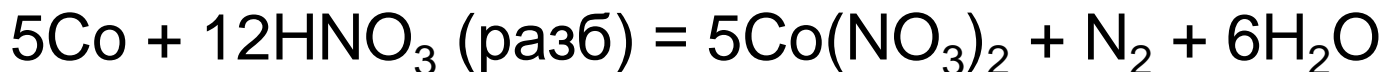
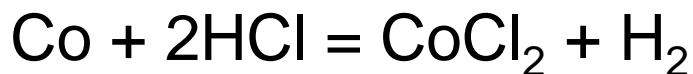
	Co	Rh	Ir
Т.пл., °С	1490	1960	2443
Т.кип., °С	3100	3730	4405
$\Delta_a H^0$ , кДж/моль	428	557	665
d, г/см <sup>3</sup>	8.90	12.41	22.56
$\sigma$ , См/м ( $\cdot 10^6$ )	15	23	21
T <sub>c</sub> , °С	1130	–	–
Стр.тип	Cu, Mg	Cu	Cu
$E^0(M^{n+}/M^0)$ , В	–0.277 (n=2)	+0.76 (n=3)	+1.0 (n=3)



# Химические свойства Co

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

2. Растворяется в кислотах-неокислителях и окислителях

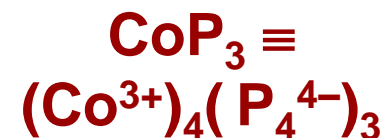
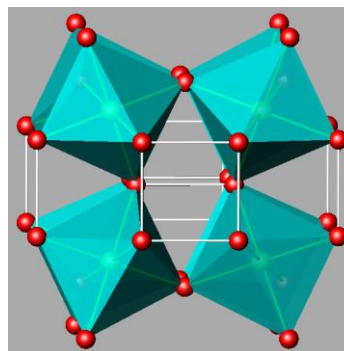
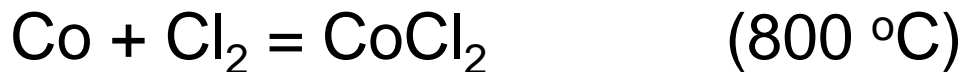


3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании



5. Реагирует с галогенами и другими неметаллами



# Химические свойства Rh, Ir

## 1. Окисление кислородом

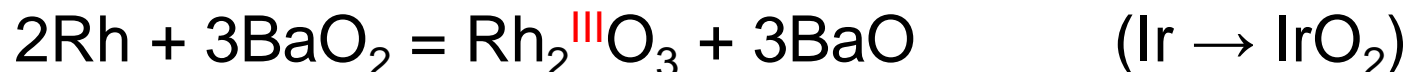
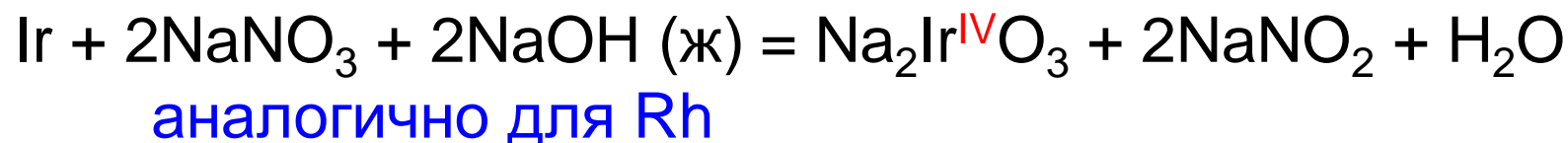


## 2. Окисление фтором

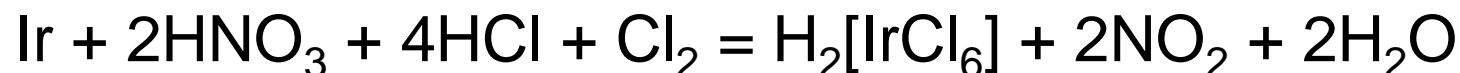


## 3. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

## 4. Щелочное окисление



## 5. Растворение в кислой среде

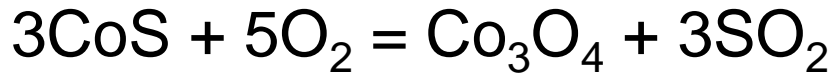


# Получение Co, Rh, Ir

Кобальт Содержание в природе (0.002 %)

основные минералы:  $\text{CoAs}_2$  кобальтовый шпейс, смальтит,  $\text{CoAs}_3$  скуттерудит;  $\text{CoAsS}$  кобальтовый блеск, кобальтит;

Обжиг сульфидов:



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

$\text{CoAs}_3$



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

$\text{CoAs}_3$  ск

Обжиг су

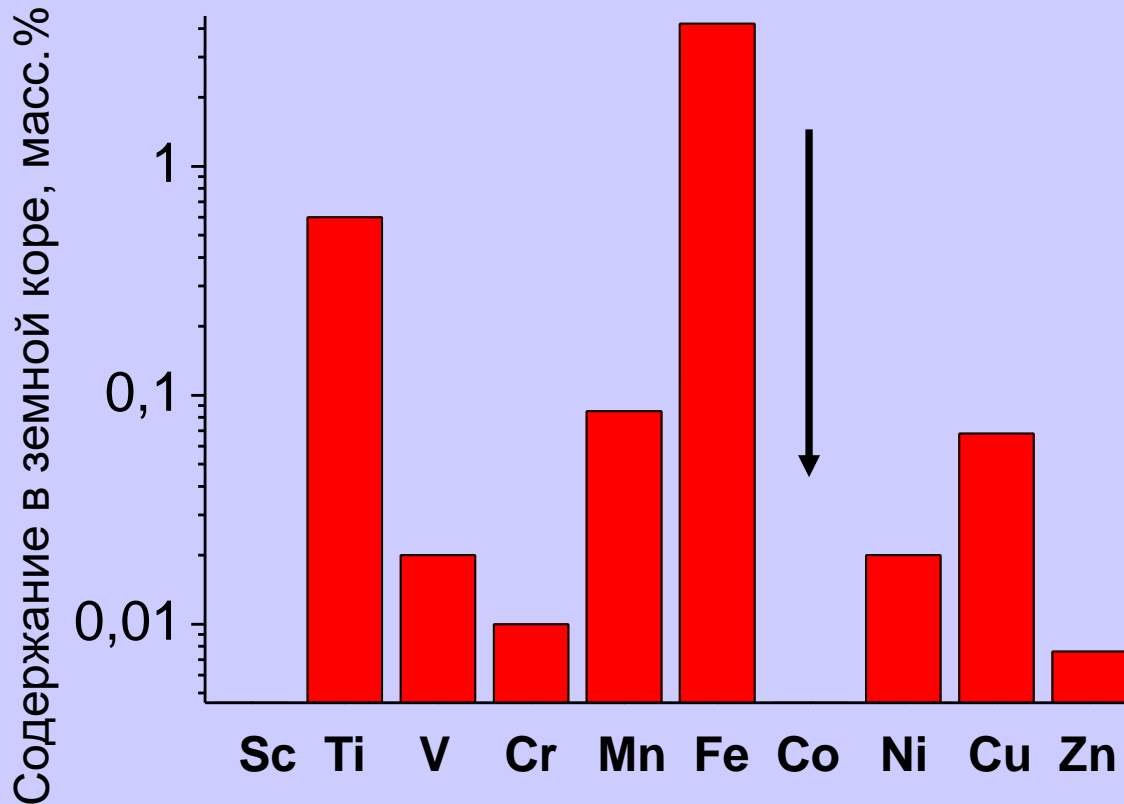
$3\text{CoS} +$

Восстанс

Про

Родий, И

Получают переработкой платиновых руд



мальтит,  
альтит;





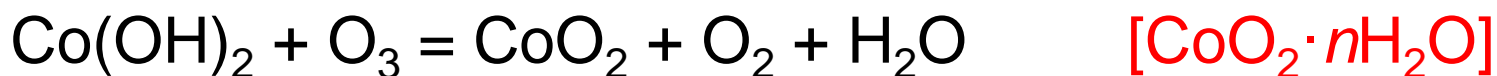
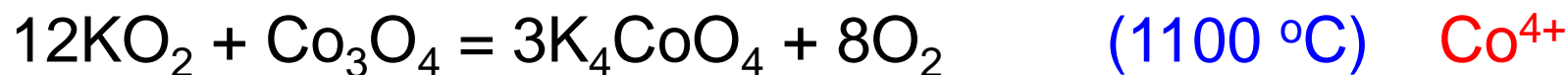
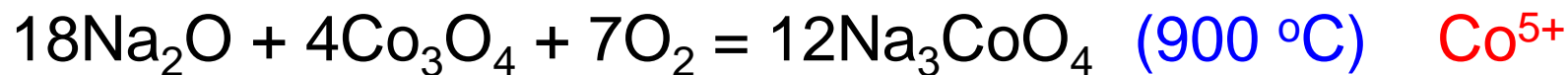
# Применение Co, Rh, Ir

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



# Соединения Co(V, IV)

## 1. Получение оксопроизводных



также известны  $\text{Ba}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CoO}_3$

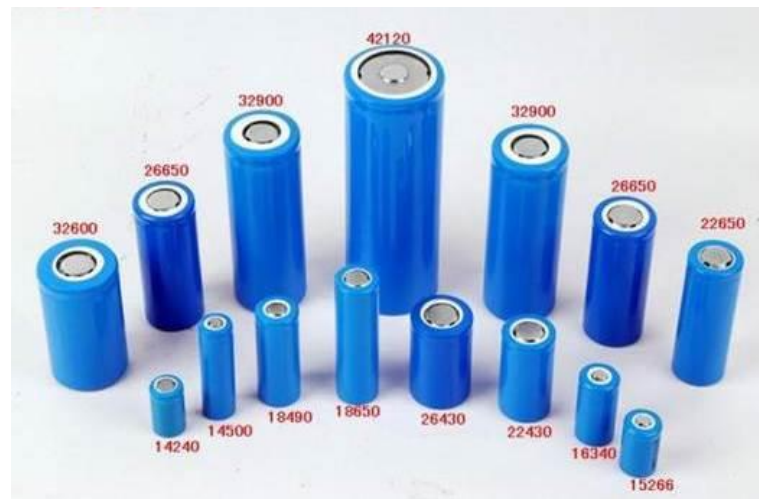
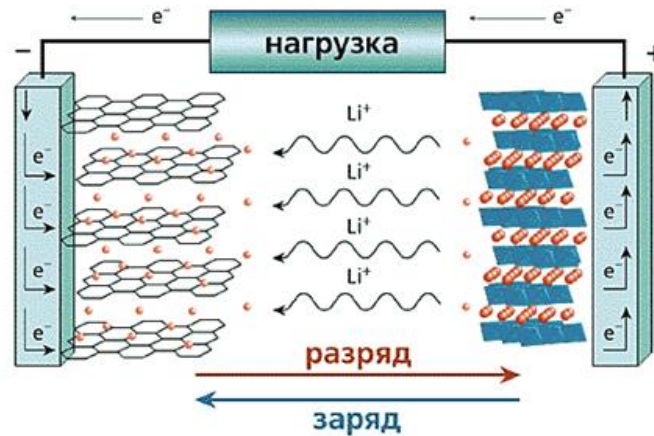
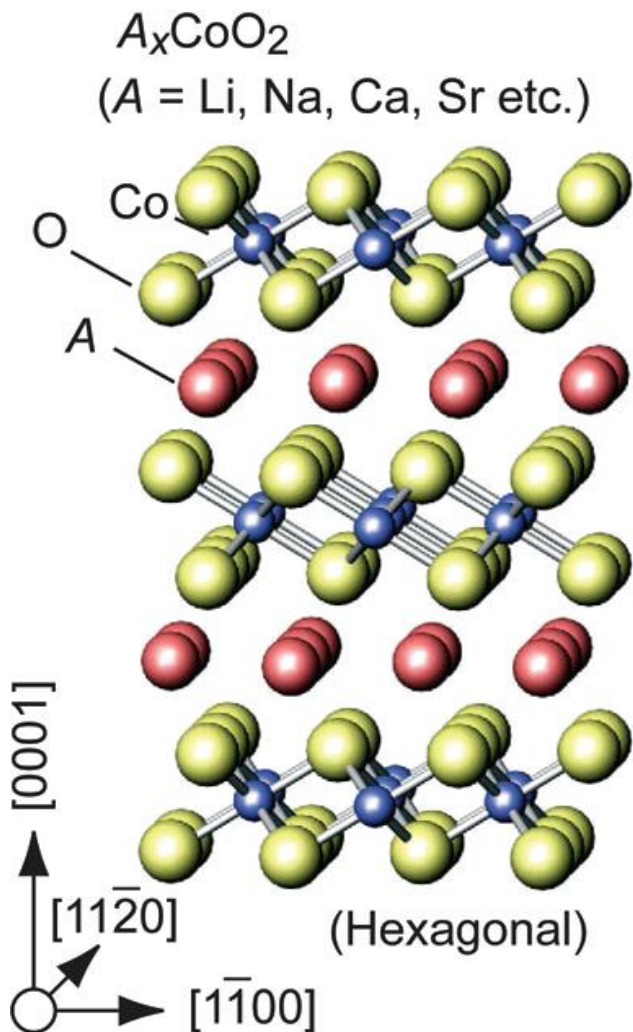
## 2. Получение фторопроизводных



## 3. Неустойчивы в водной среде

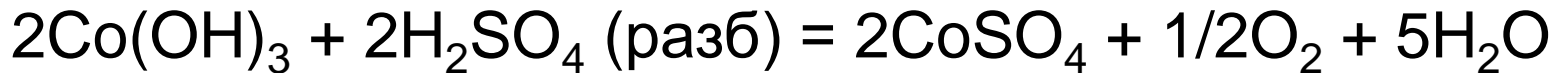
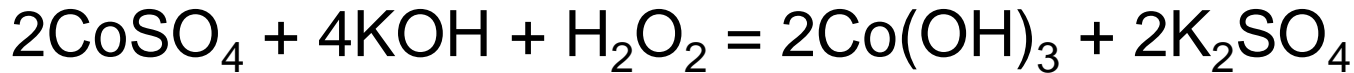


# LiCoO<sub>2</sub> / CoO<sub>2</sub> в ЛИА

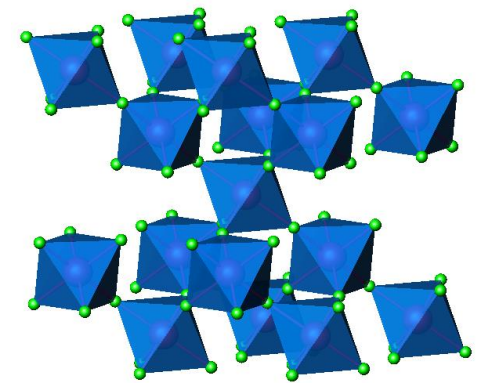
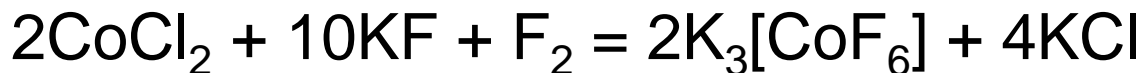
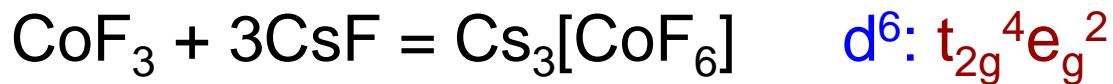
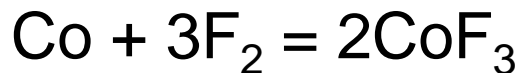


# Соединения Co(III)

## 1. Гидроксид



## 2. Фторид



**CoF<sub>3</sub>**

# Комплексы Co(III)

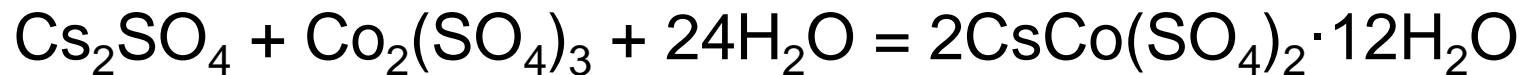
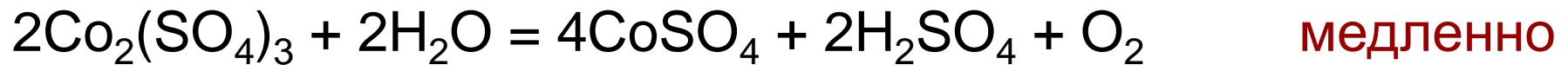
## 1. Устойчивы низкоспиновые комплексы Co(III)

с лигандами сильного поля

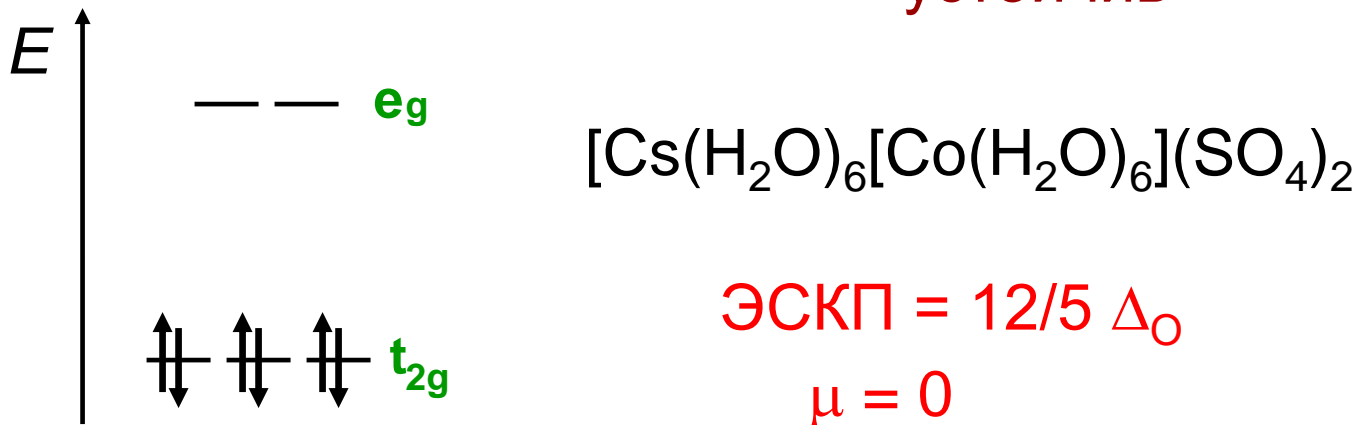
исключение:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  высокоспиновый,  $t_{2g}^4 e_g^2$



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



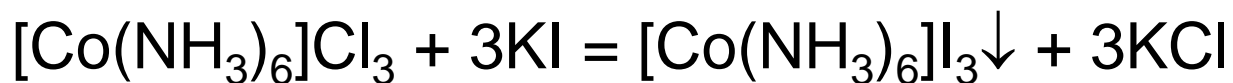
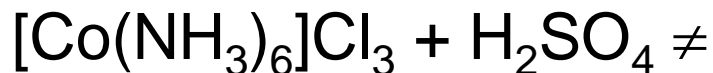
устойчив



# Комплексы Co(III)

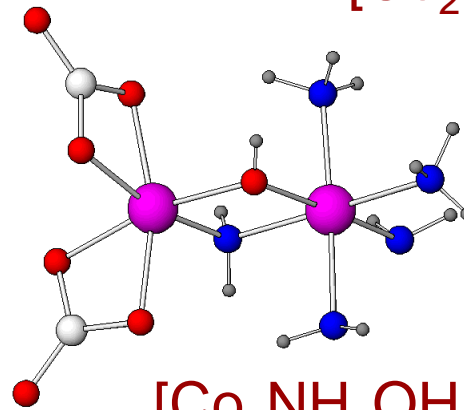
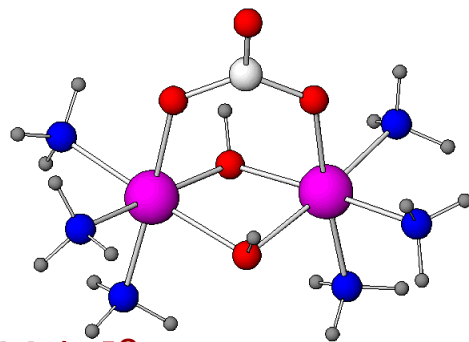
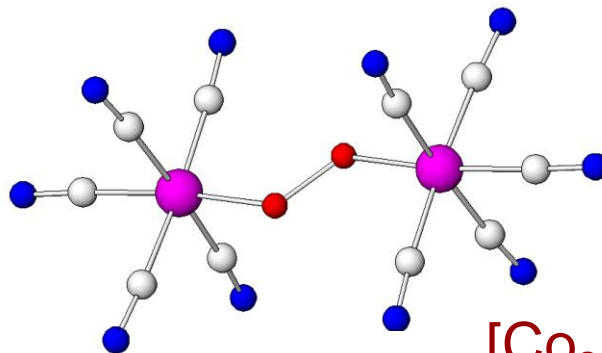
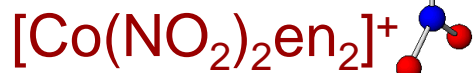
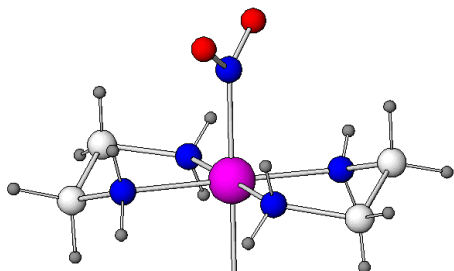
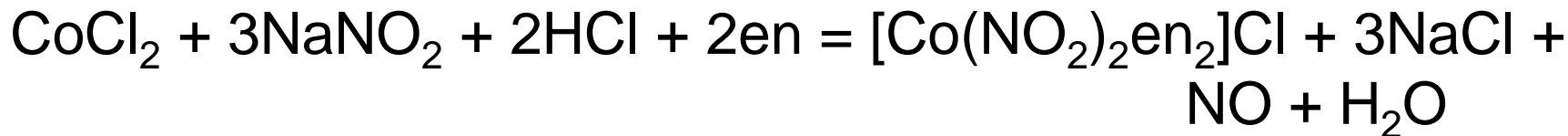
## 3. Аммиакаты

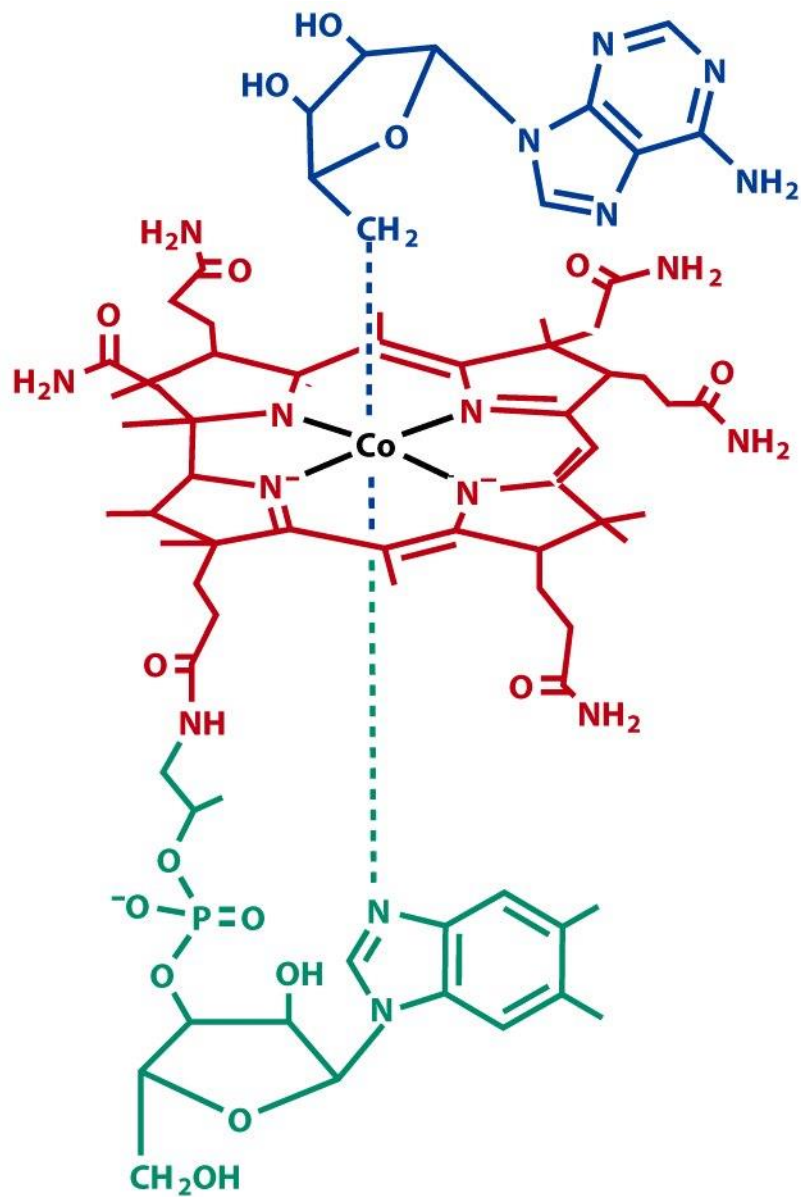
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	желтый
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	красный
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	2 изомера
$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	2 изомера



# Комплексы Co(III)

## 4. Хелатные и биядерные комплексы





## 40 Coenzyme B<sub>12</sub>

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



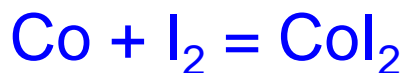
# Соединения Co(II)

## 1. Галогениды

---

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

---



CoF<sub>2</sub> нерастворим в воде, есть гидрат CoF<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O

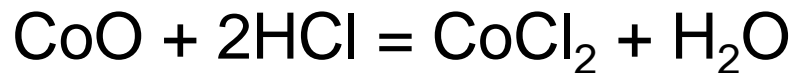
CoCl<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub> растворимы, гидратированы в растворе

# Соединения Co(II)

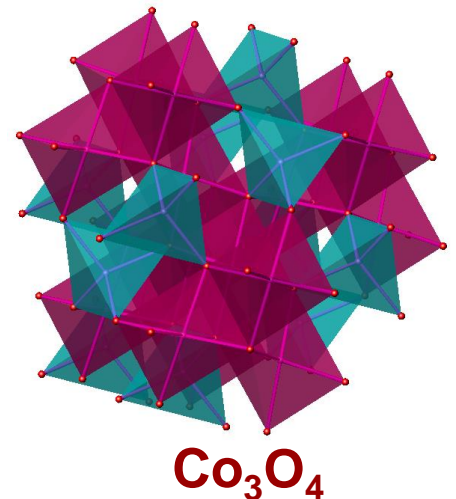
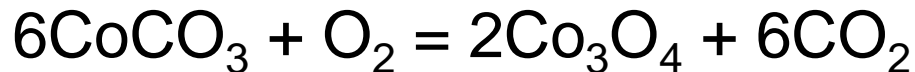
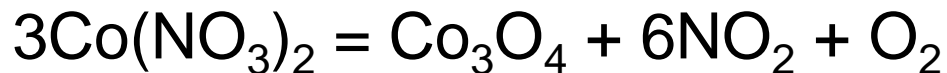
2. Оксид **CoO** зеленый, т.пл. 1805 °С

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

Только основные свойства



3. Оксид **Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** ( $\equiv \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ ), нормальная шпинель



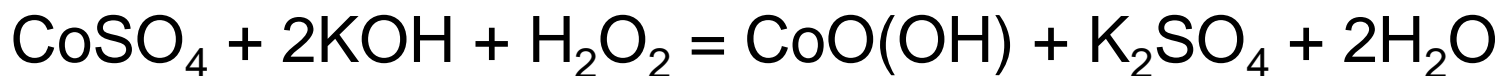
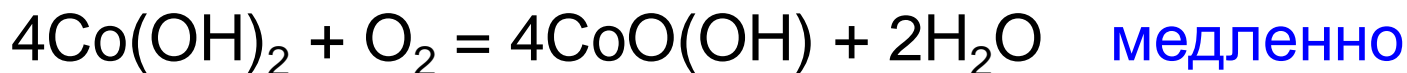
# Соединения Co(II)

## 4. Гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{p}K_b = 4.4$

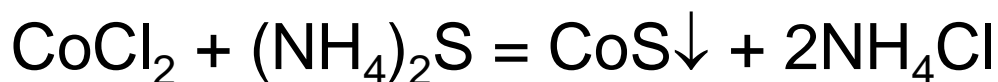
преимущественно основные свойства



## 5. Окисление

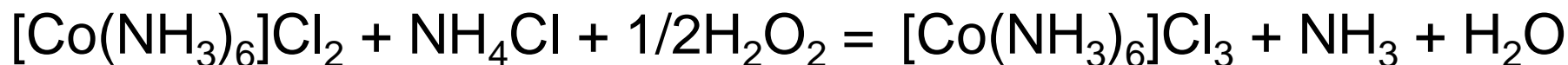
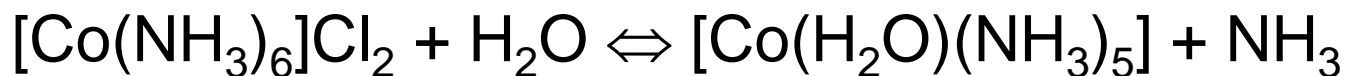
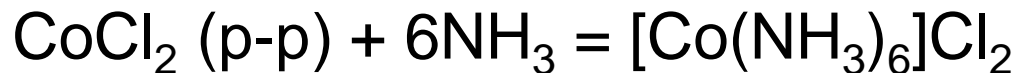


## 6. Сульфид $\text{CoS}$

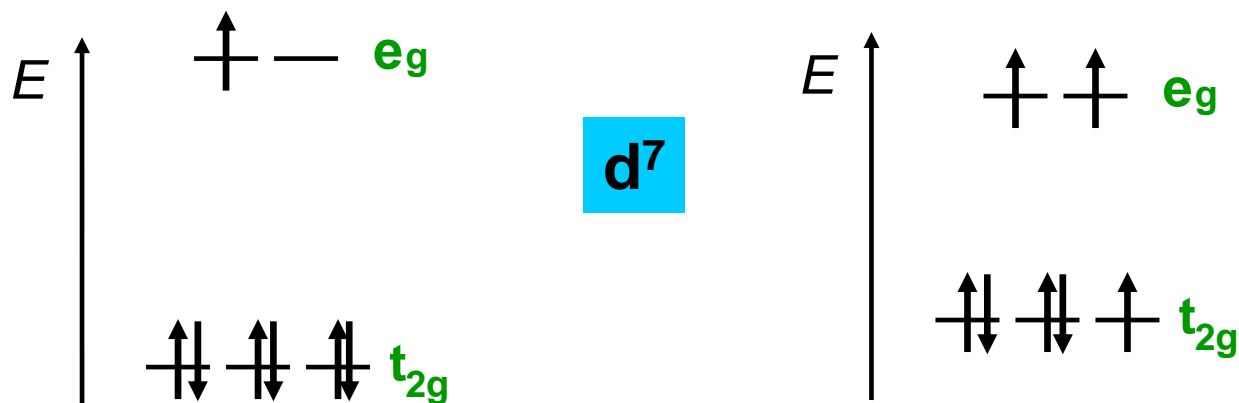
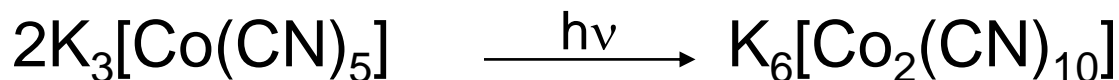
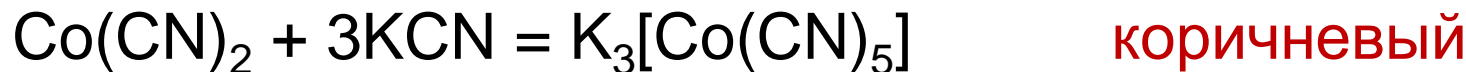


# Комплексы Co(II)

## 1. Менее устойчивы, чем комплексы Co(III)

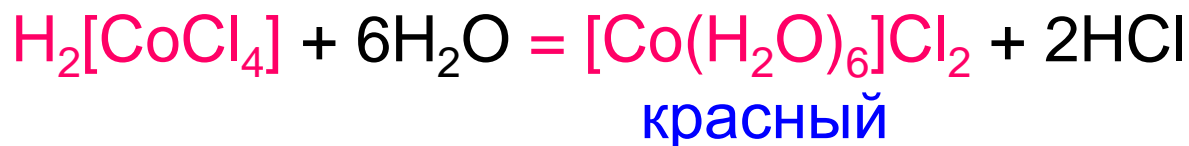
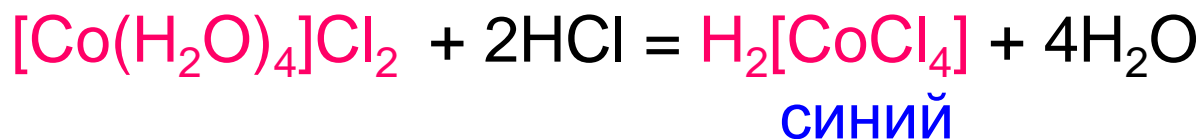
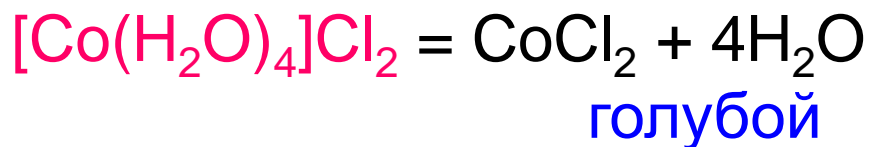
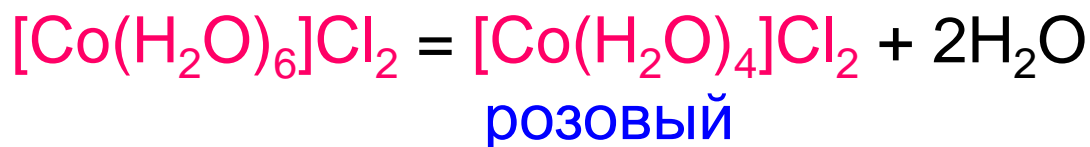
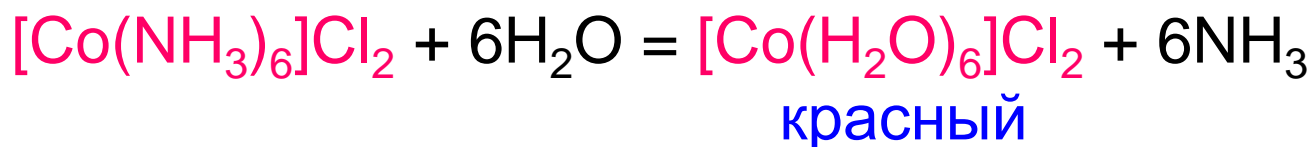
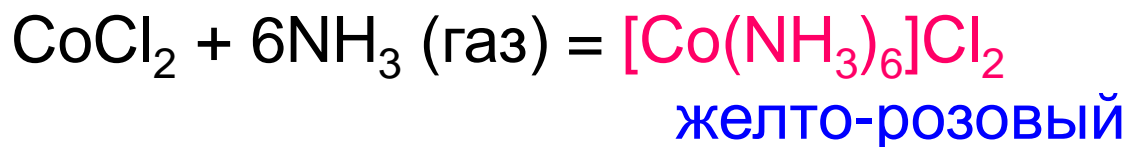


## 2. С лигандами сильного поля



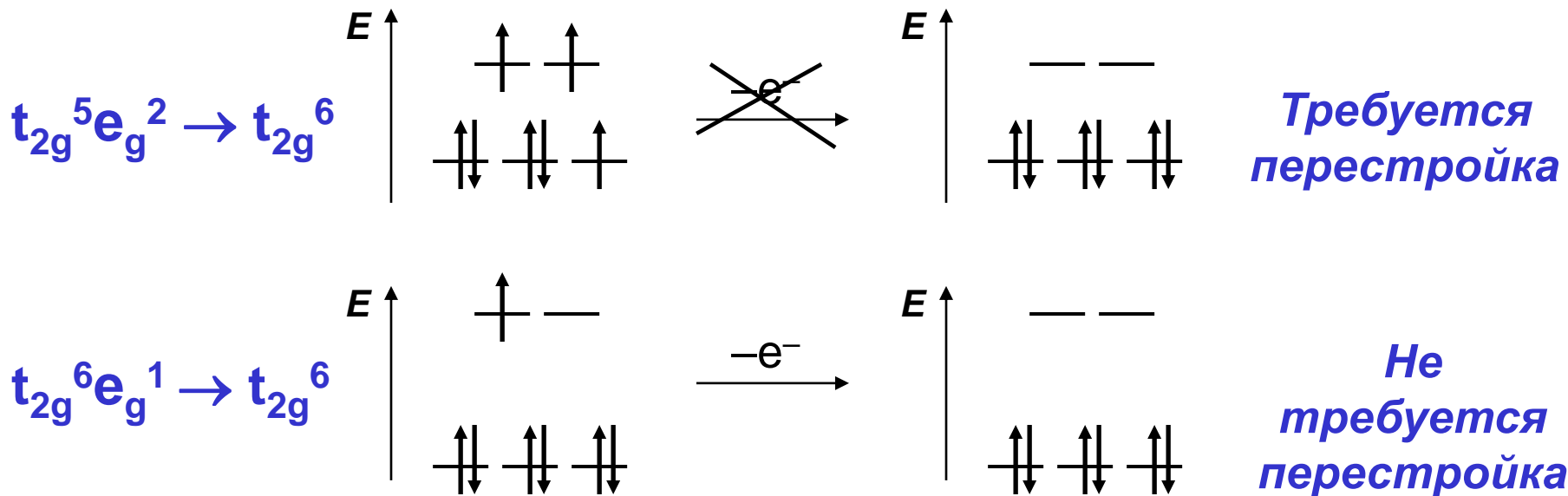
# Комплексы Co(II)

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



# Комплексы Co(II)

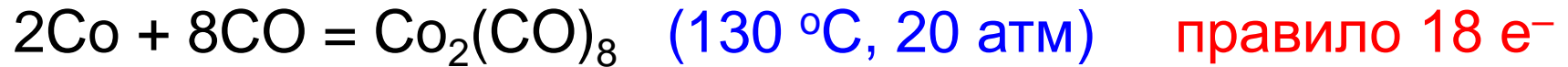
## 4. Окисление



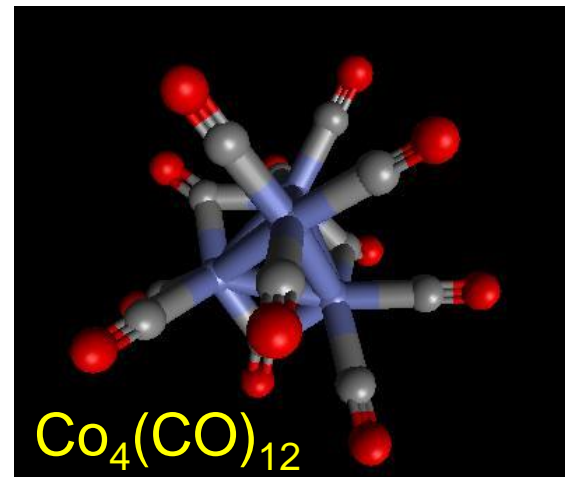
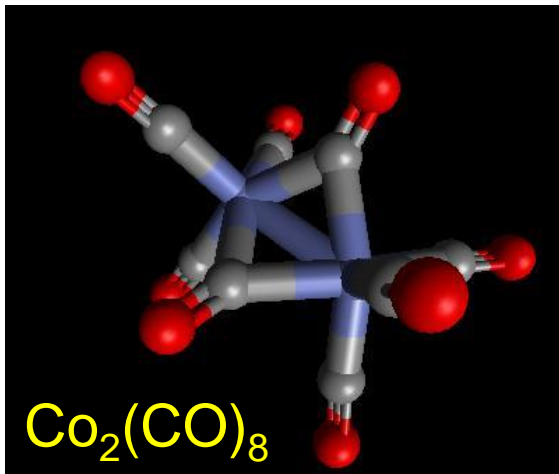
# Низшие с.о. Со

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

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



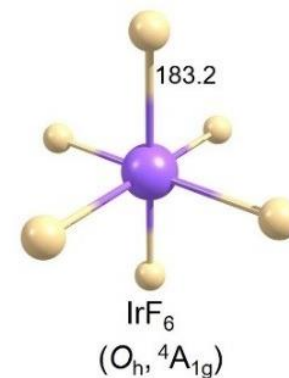
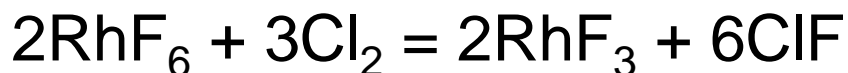
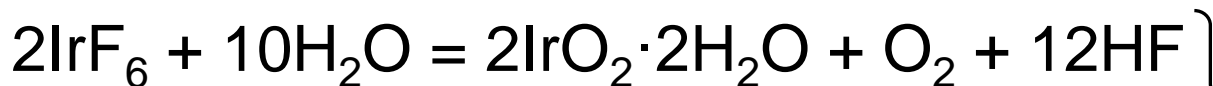
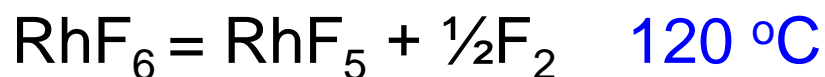
Разлагается при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$



# Высшие с.о. Rh, Ir

## 1. Соединения Rh, Ir (VI)

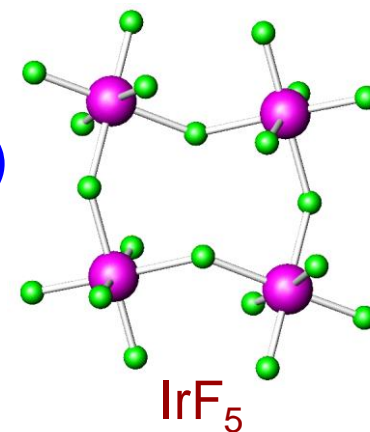
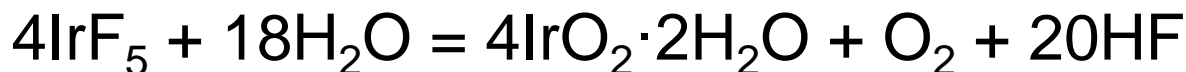
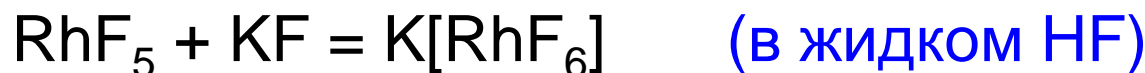
Известны  $\text{RhF}_6$ ,  $\text{IrF}_6$ ,



*сильные  
окислители*

## 2. Соединения Rh, Ir (V)

Известны  $\text{RhF}_5$ ,  $\text{IrF}_5$  (тетрамеры)

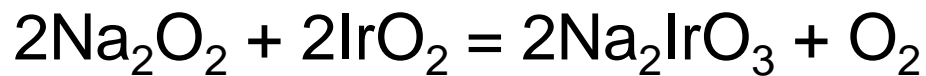




# Соединения Rh, Ir (IV)

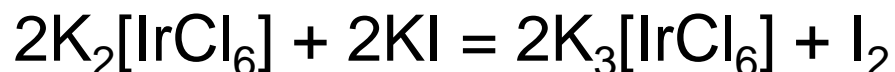
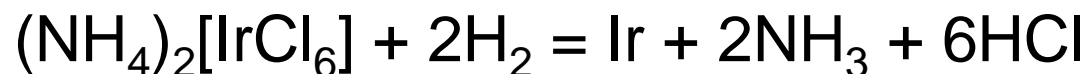
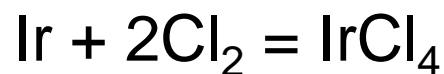
1. Оксид  $\text{IrO}_2$  – единственный оксид Ir

$\text{RhO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  – структура рутила

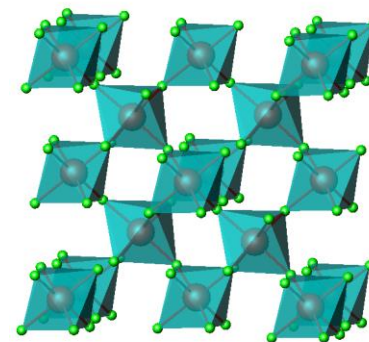


2. Галогениды Rh, Ir (IV)

Известны  $\text{RhF}_4$ ,  $\text{IrF}_4$ ,  $\text{IrCl}_4$ ,  $\text{IrBr}_4(?)$



$\text{Rh(IV)}$  – очень сильный окислитель



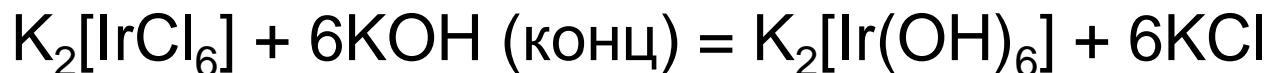
$\text{IrF}_4$

# Соединения Rh, Ir (IV)

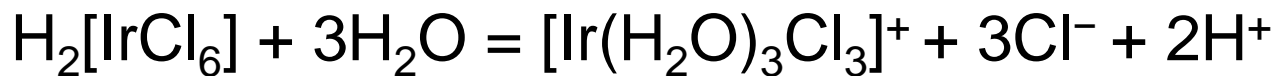
## 3. Комплексы Ir(IV)



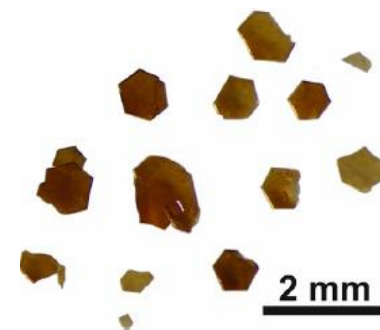
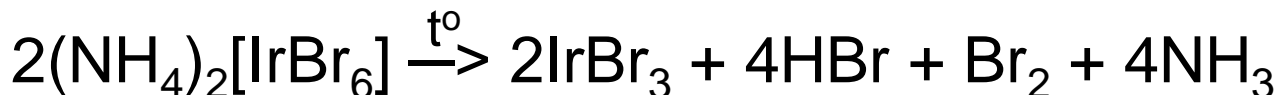
Известна кислота  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$



Катионный комплекс:



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

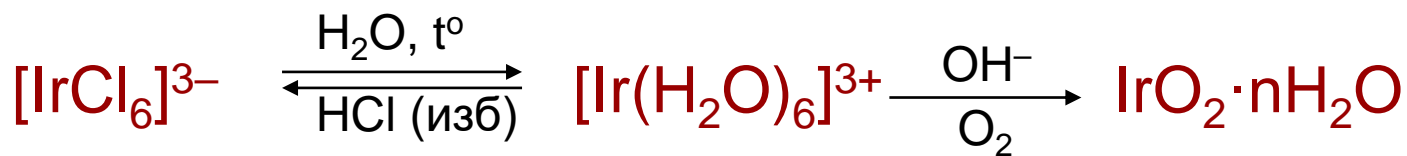
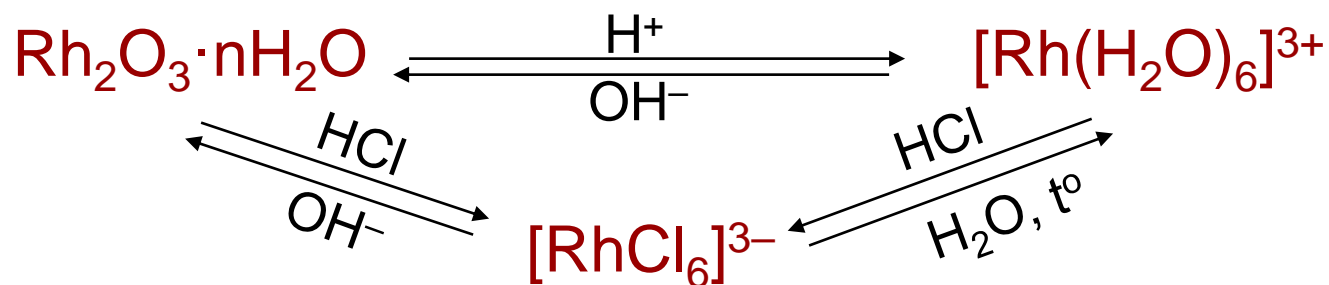


$\text{Na}_2[\text{Ir(OH)}_6]$

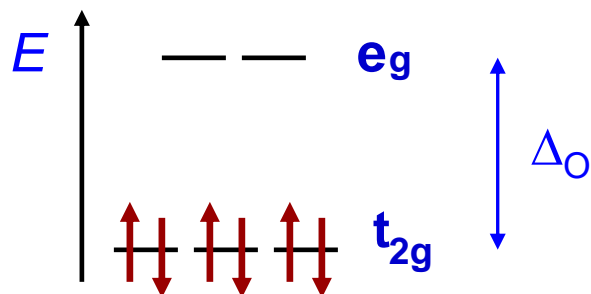
# Соединения Rh, Ir (III)

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

Известны все  $\text{MX}_3$  и  $\text{Rh}_2\text{O}_3$



## 2. Все комплексы октаэдрические, низкоспиновые

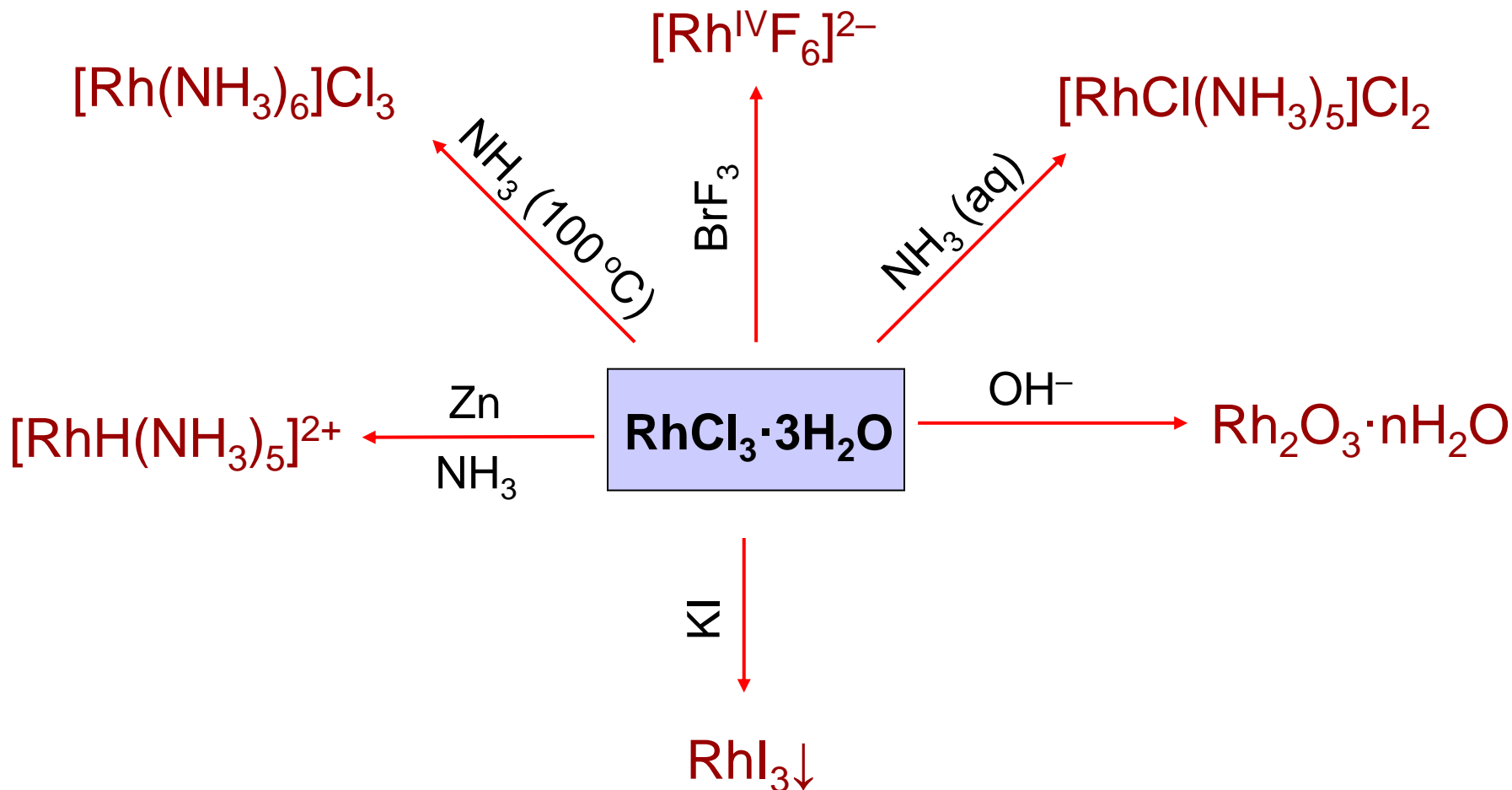


$\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+} (d^6)$

$\text{ЭСКП} = 12/5 \Delta_o$

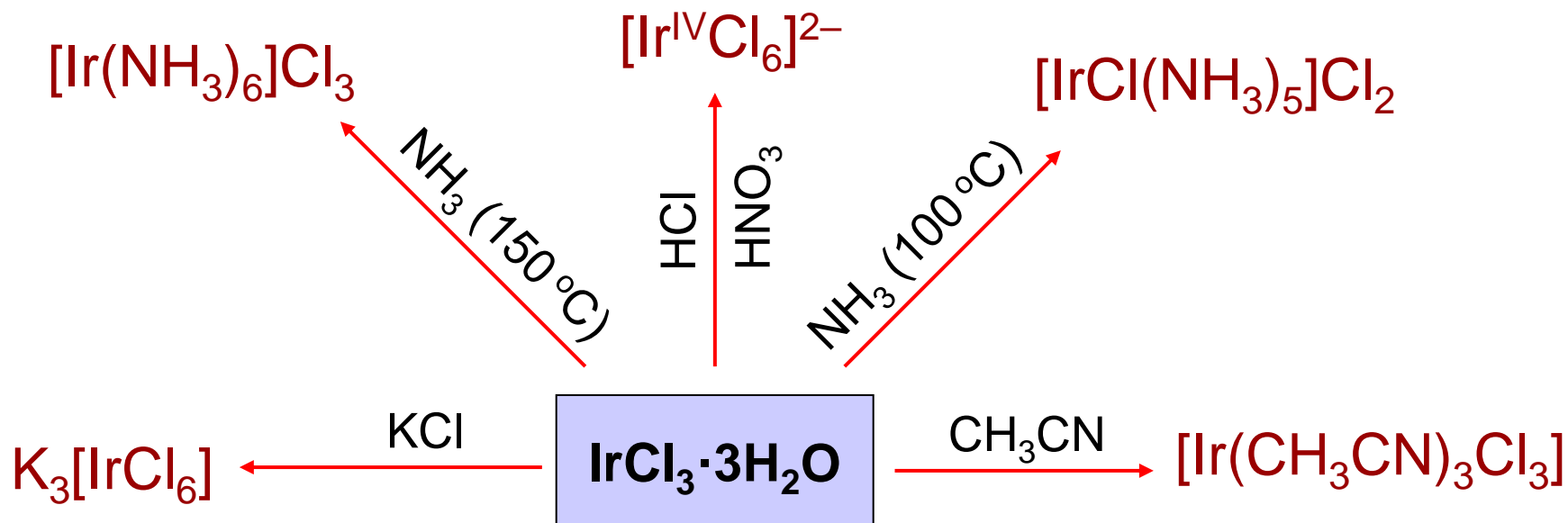
# Соединения Rh, Ir (III)

## 3. Комплексы Rh(III)



# Соединения Rh, Ir (III)

## 4. Комплексы Ir(III)

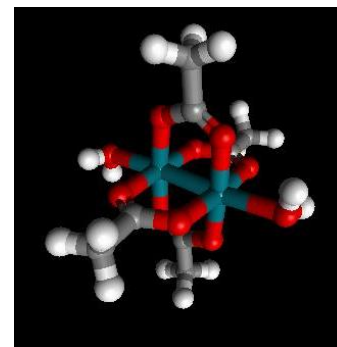
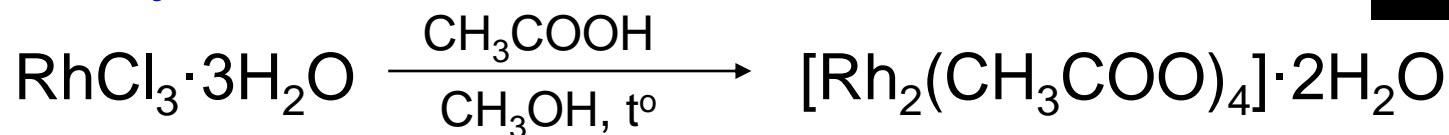


# Соединения Rh, Ir (II)

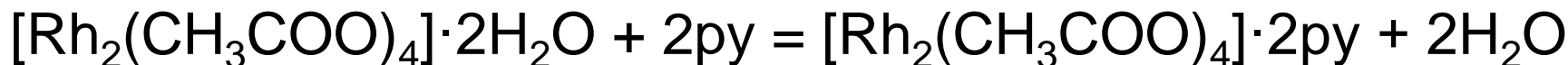
1. Все комплексы Rh(II) имеют остов  $Rh_2^{4+}$

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

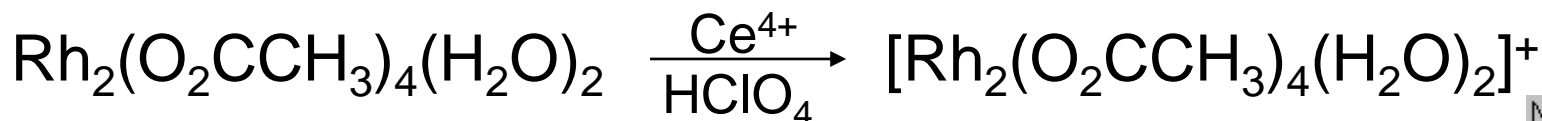
3. Получение



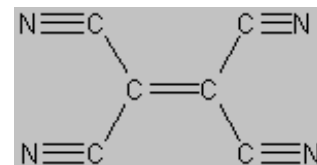
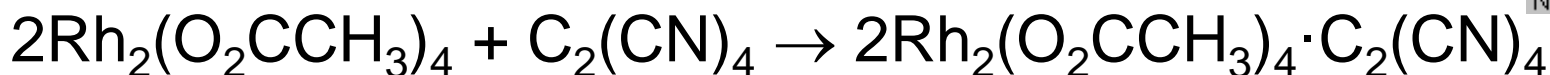
4. Замещение внешнего лиганда



5. Окисление  $Rh_2^{4+}$

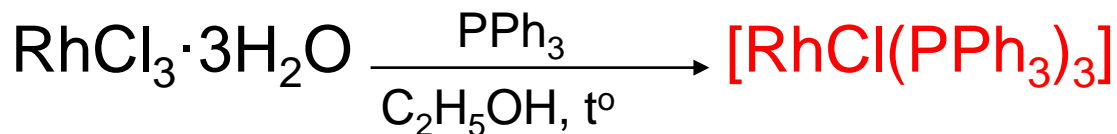


6. Образование полимера

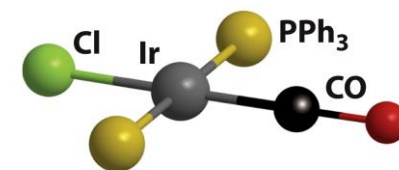
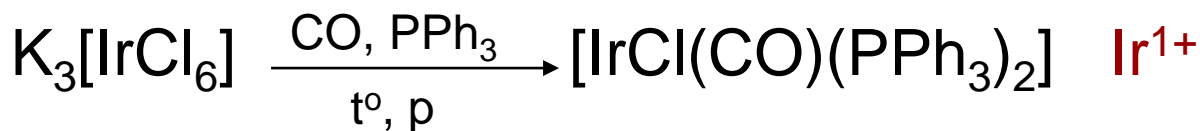


# Низшие с.о. Rh, Ir

## 1. Получение



Rh<sup>1+</sup>

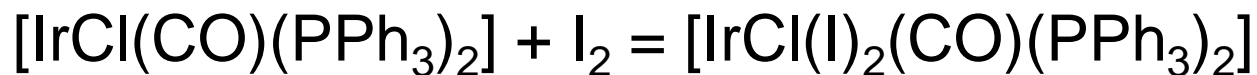


**6** *trans*-[IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

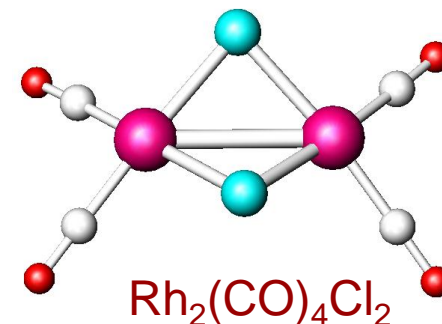
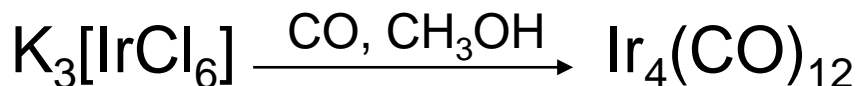
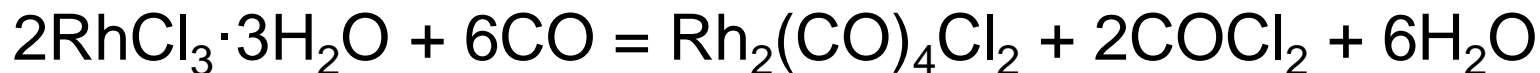
Structure 21.6  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by G. E. Shriver, P. Atkins, T. L. Overton, J. F. House, M. L. Huggins and F. A. Cotton

## 2. Все комплексы Rh(I), Ir(I) квадратные, d<sup>8</sup>

легко окисляются d<sup>8</sup> → d<sup>6</sup>



## 3. Карбонилы



**Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>**

# Rh(I) в катализе

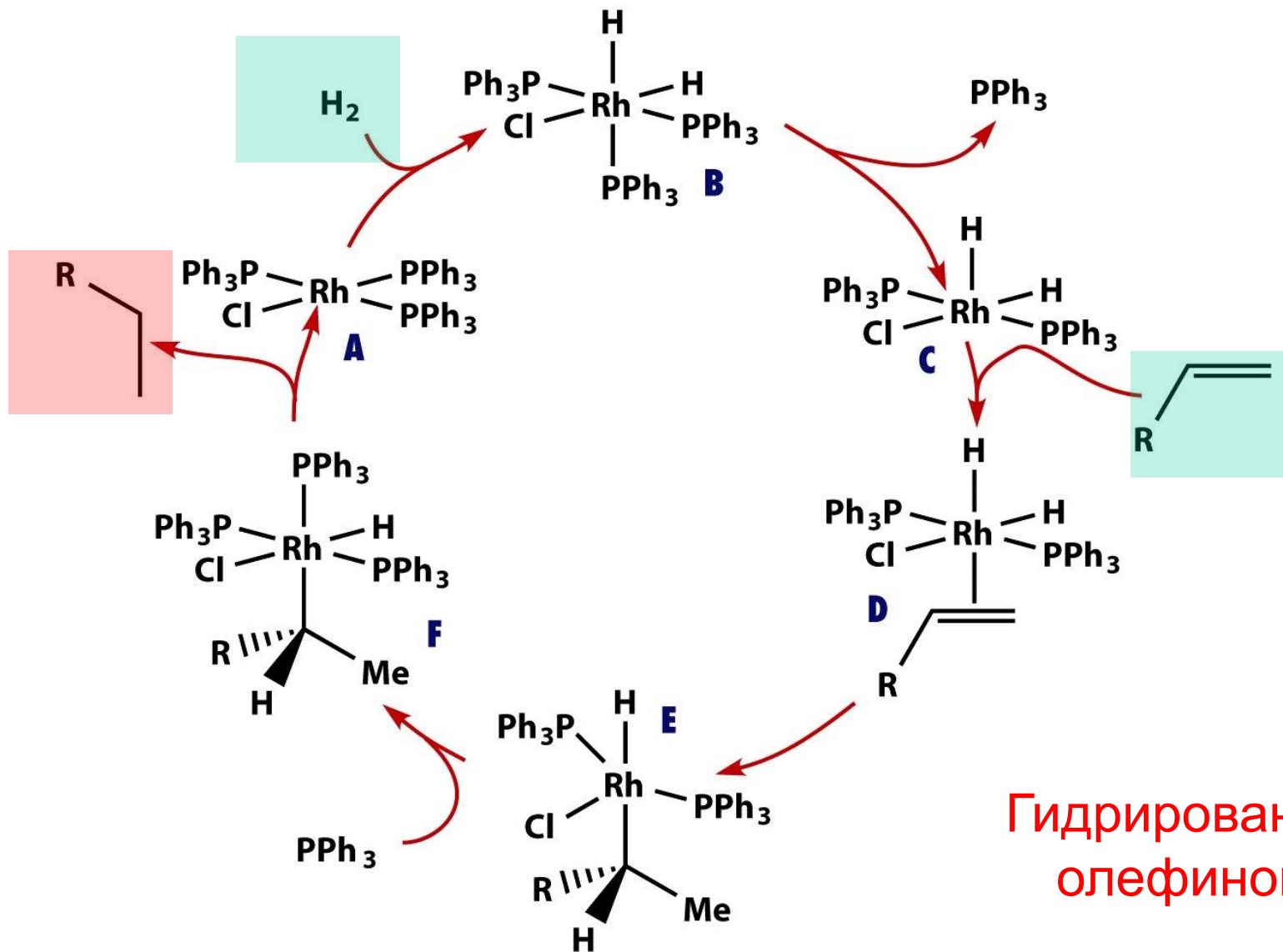


Figure 25-5

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