

# Подгруппа жезеза

# 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.	$4d^75s^1$	$4d^85s^1$	$4d^{10}5s^0$	$5d^66s^2$	$5d^76s^2$	$5d^96s^1$
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
$\chi_{AR}$	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

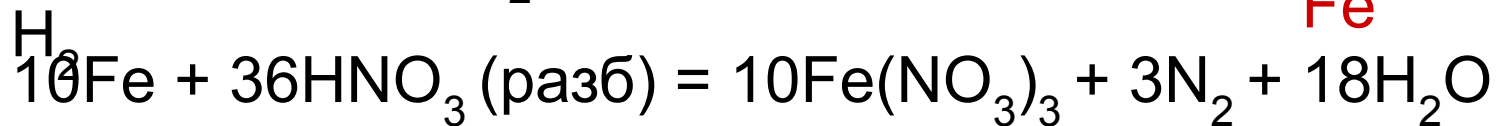
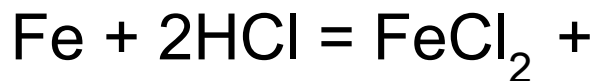
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Fe – железо, Ru – рутений, Os – осмий

# Химические свойства Fe

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

2. Растворяется в кислотах-неокислителях



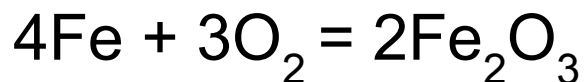
$\text{Fe}^{2+}$

$\text{Fe}^{3+}$

3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании

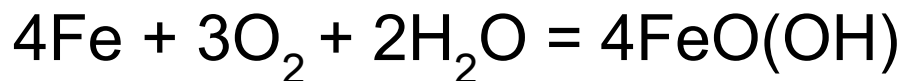
мелкодисперсное чистое железо пирофорно!



$\text{Fe}^{3+}$

# Химические свойства Fe

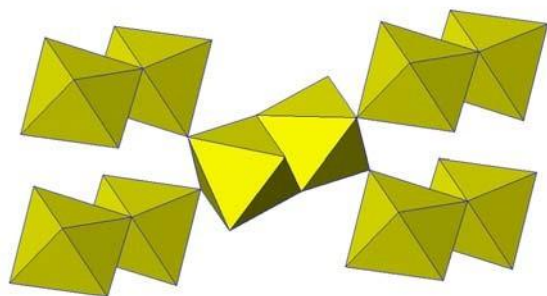
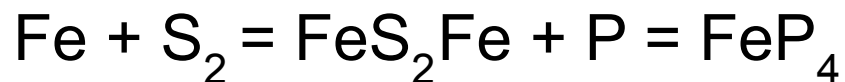
## 5. Ржавеет



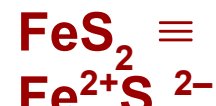
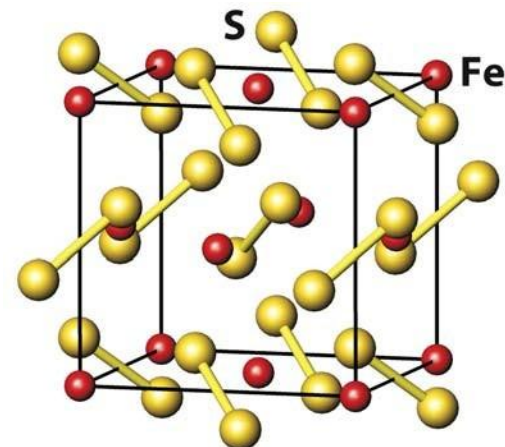
## 6. Реагирует с галогенами



## 7. Реагирует с неметаллами при нагревании

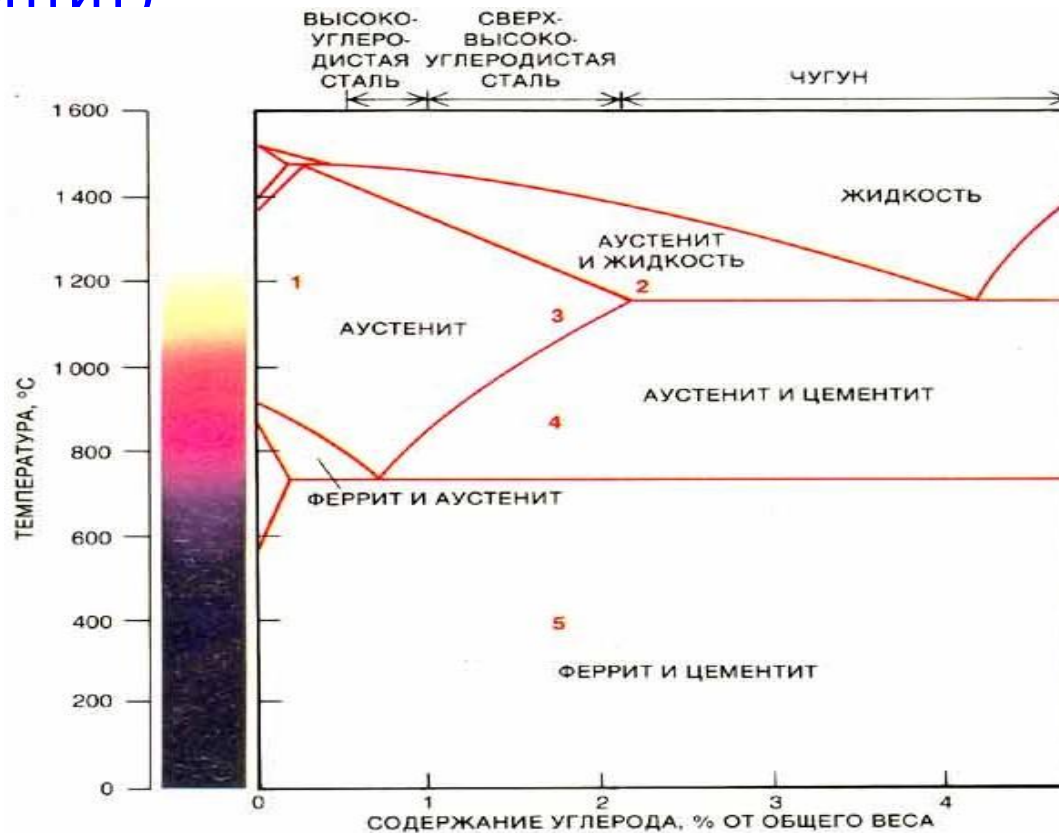
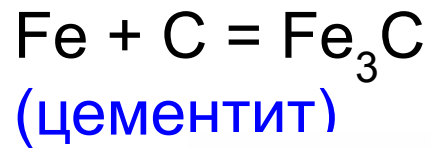


**FeO(OH)**



# Химические свойства Fe

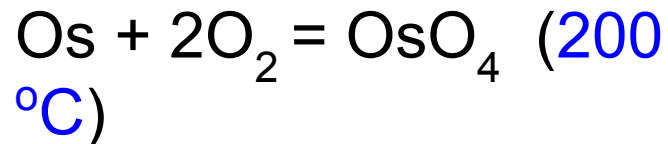
## 8. Реагирует с углеродом



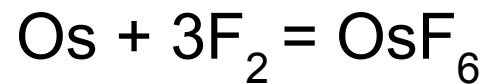


# Химические свойства Ru, Os

## 1. Окисление кислородом



## 2. Окисление фтором

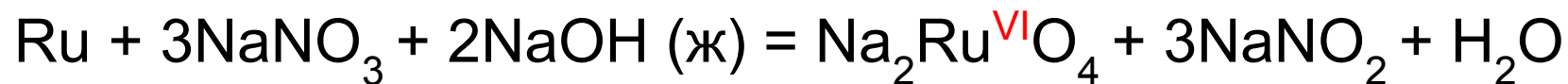


3. При  $T > 1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  реагируют с S, Se, Te, P, Si, C, B,  
но не  $\text{N}_2$



4. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

## 5. Щелочное окисление



аналогично для Os

# Получение Fe

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

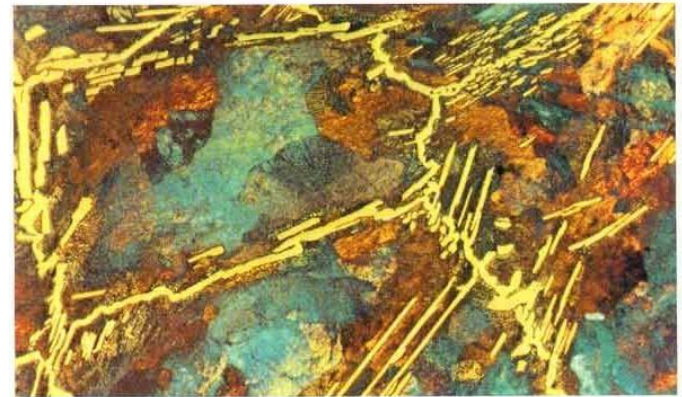
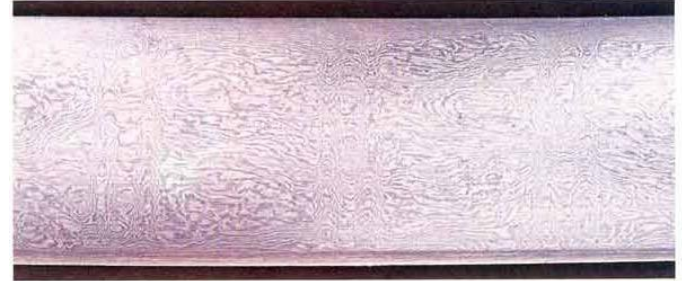
2.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в ферритах

3. Оксиды Fe – пигменты

4.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в составе катализаторов

5. Ru – в составе покрытий

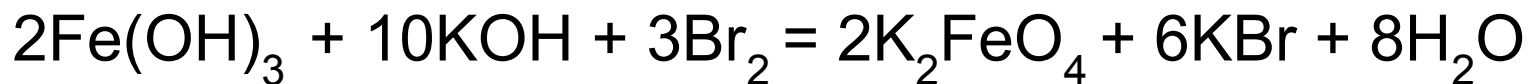
6. Ru, Os изготовление сверхтвердых, инертных и износостойких инструментов



# Соединения Fe(VI)

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

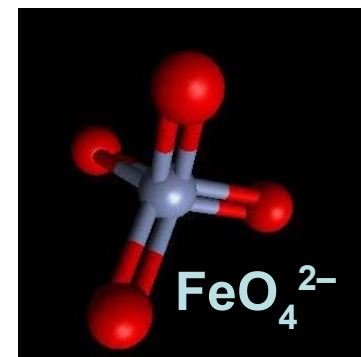
2. Получение



3. Устойчивость: стабильны только в щелочном растворе

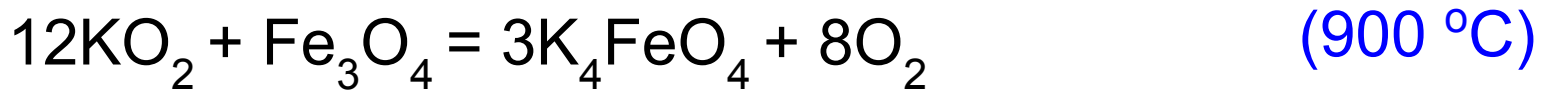


4. Окислитель

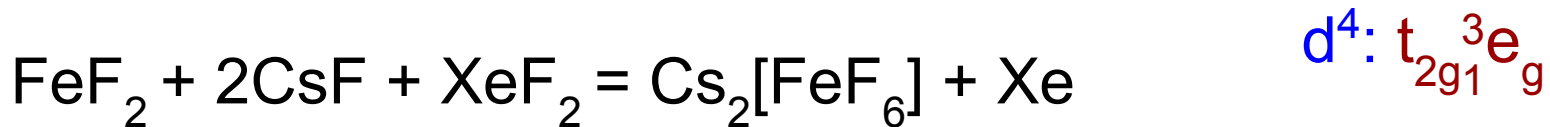


# Соединения Fe (IV, V)

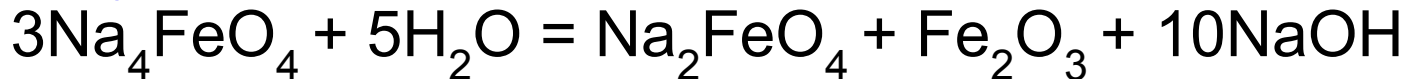
## 1. Получение оксопроизводных



## 2. Получение фторопроизводных



## 3. Неустойчивы в растворе

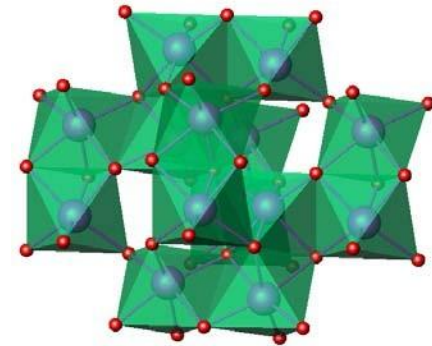


## 4. Производные Fe(V) неустойчивы



# Соединения Fe (III)

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

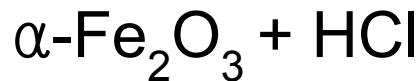
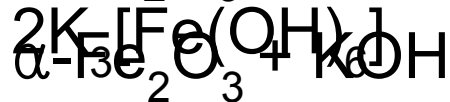
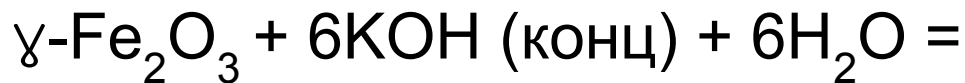
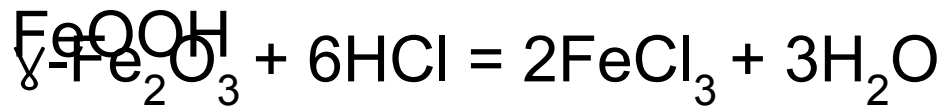
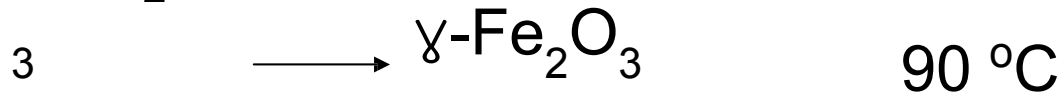
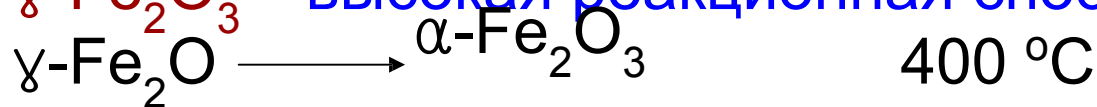


$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3

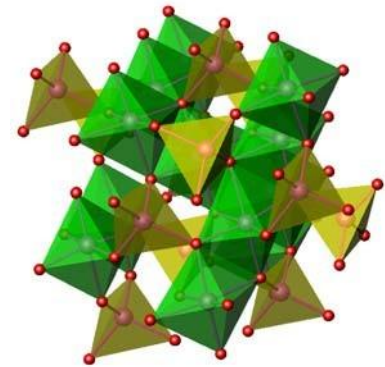
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – низкая реакционная способность

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



≠

≠

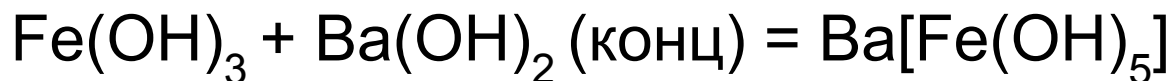
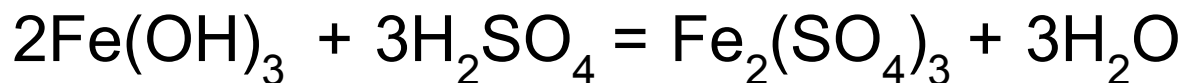
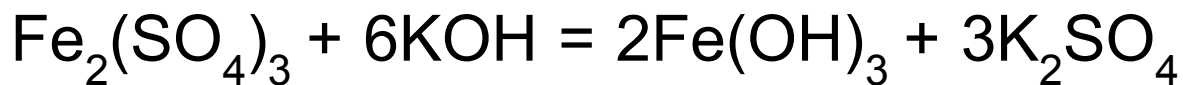


$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

3

# Соединения Fe (III)

## 4. Гидроксиды

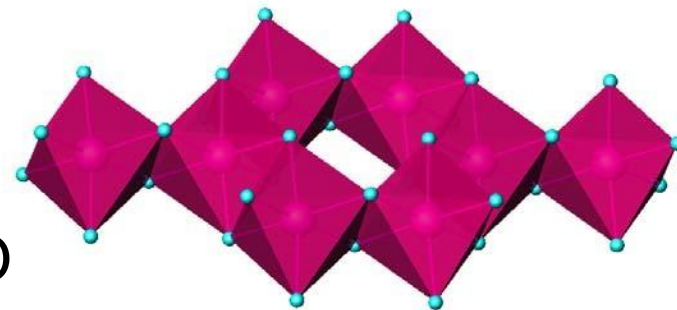
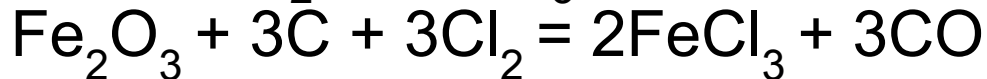
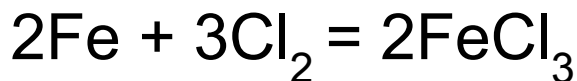


коричневый

белый

## 5. Галогениды

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

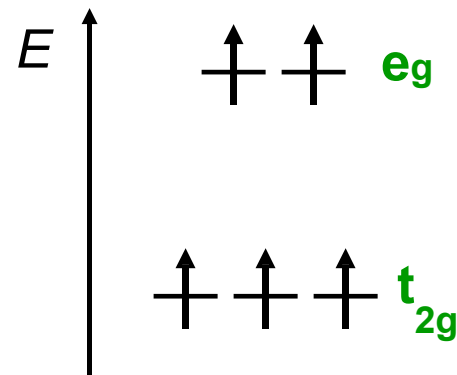


$\text{FeCl}_3$

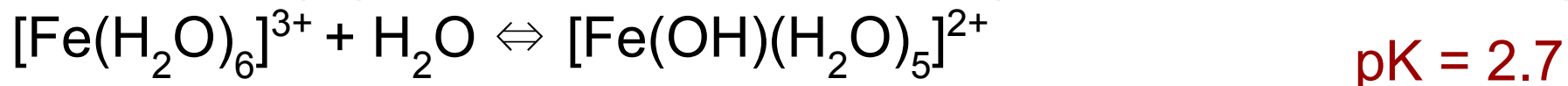
# Гидролиз соединений Fe(III)

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

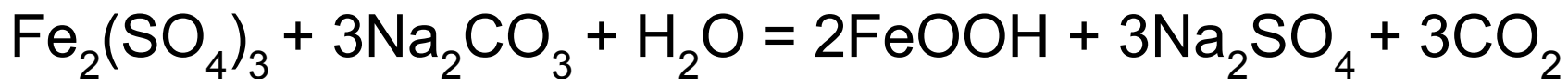
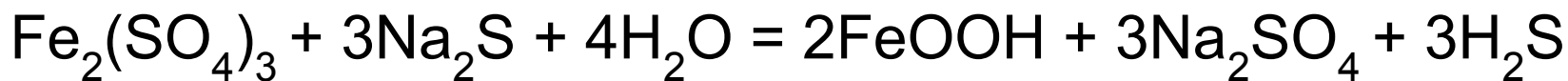
$d^5$  ВЫСОКОСПИНОВЫЙ КОМПЛЕКС  
ЭСКП = 0



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



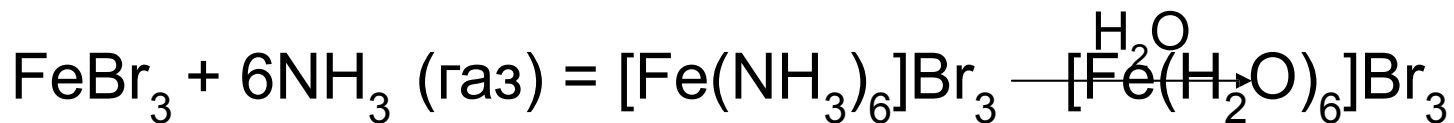
3. Гидролиз под действием производных слабых кислот



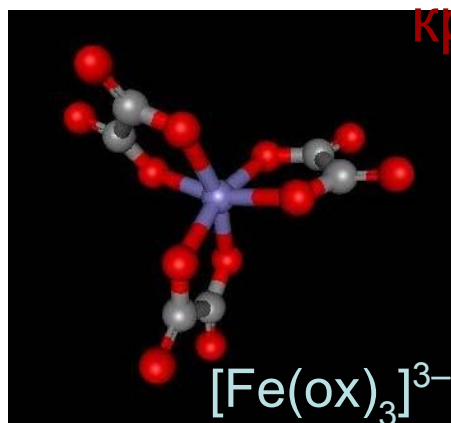
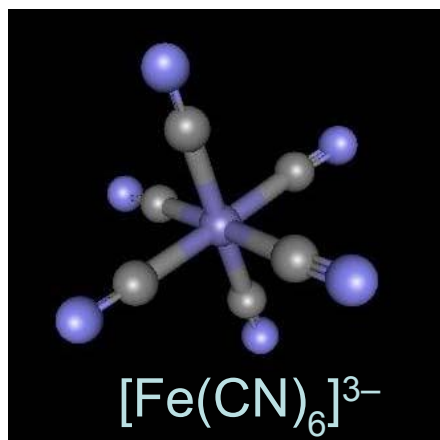
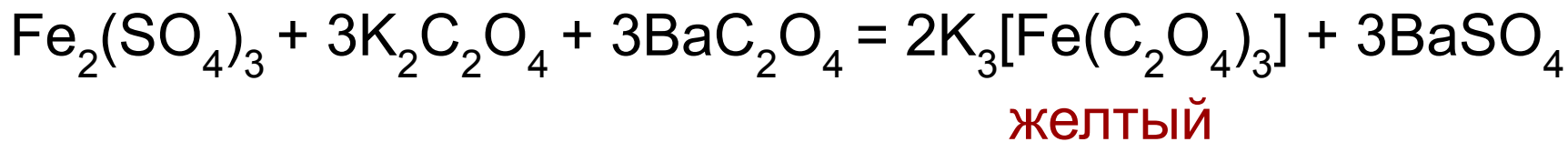


# Комплексы Fe(III)

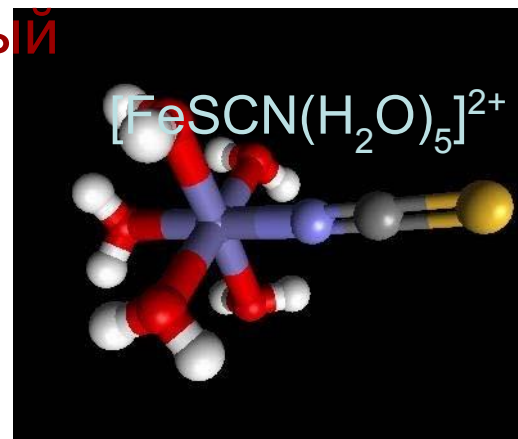
## 1. Аммиакаты неустойчивы



## 2. Устойчивы комплексы с π-лигандами и хелатные

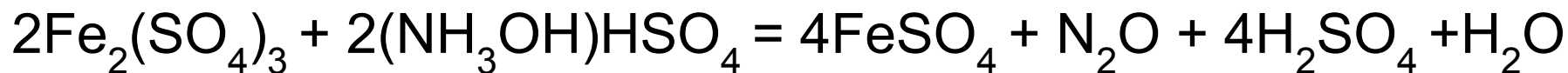
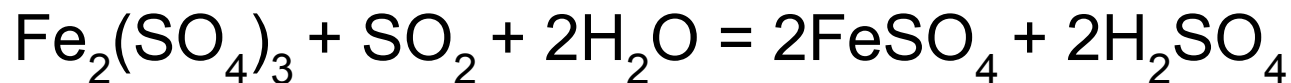


красный



# Восстановление соединений Fe(III)

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

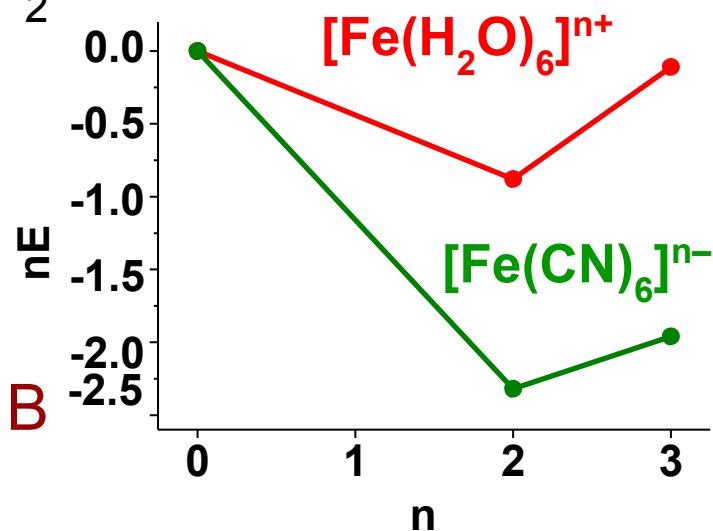
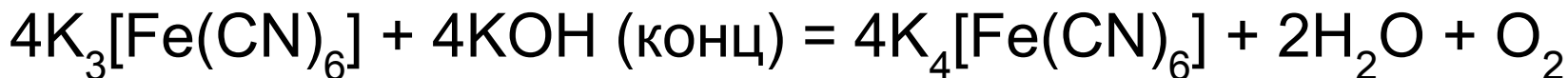


2. Влияние комплексообразования:

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

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

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



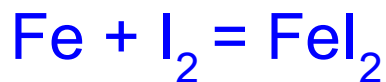
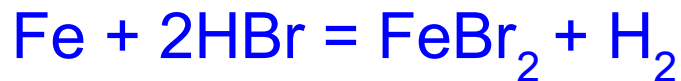
# 1. Галогениды

## Соединения Fe (II)

---

	$\text{FeF}_2$	$\text{FeCl}_2$	$\text{FeBr}_2$	$\text{FeI}_2$
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)

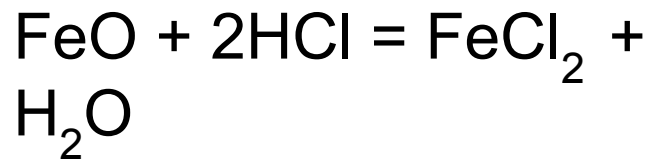
## 2. Оксид FeO

Структура NaCl

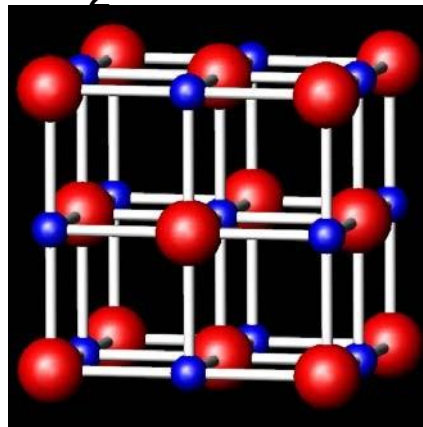
Нестехиометрия:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$   $0.05 < x < 0.16$

Только основные свойства

окисляется при нагревании



Получение:



FeO

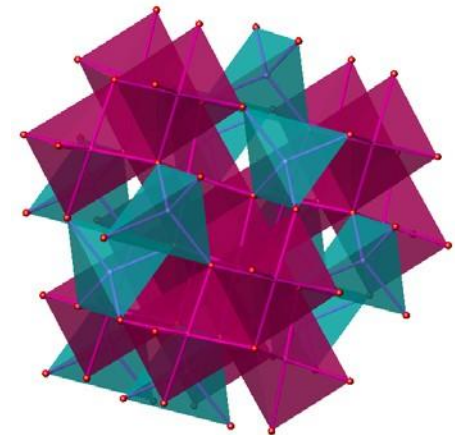
# Соединения Fe (II)

## 3. Оксид $\text{Fe}_3\text{O}_4$



обращенная шпинель

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

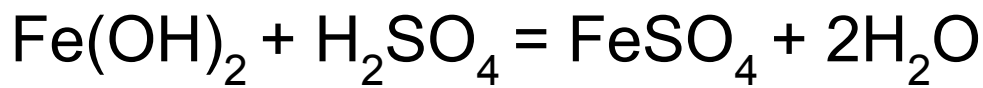


$\text{Fe}_3\text{O}_4$

## 4. Гидроксид

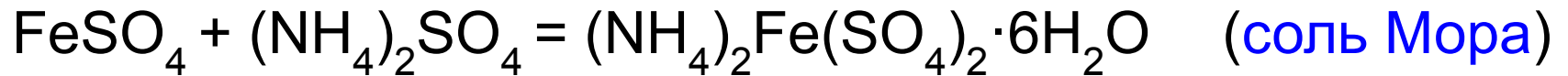
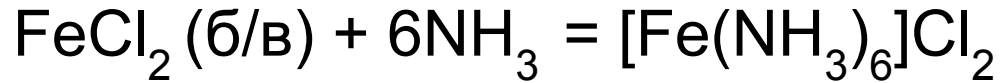
преимущественно основные свойства  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

$$pK_b = 3.9$$



# Комплексы Fe(II)

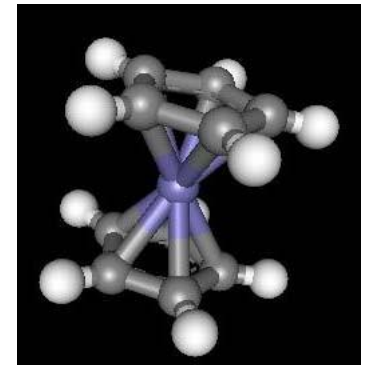
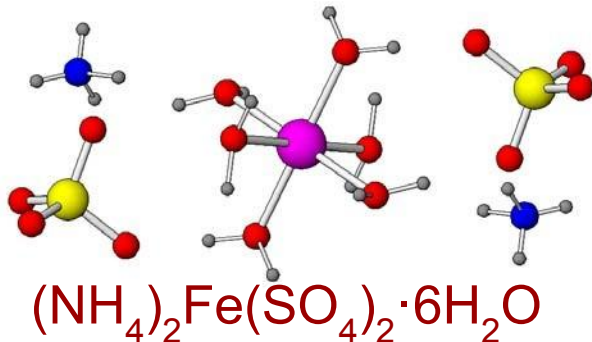
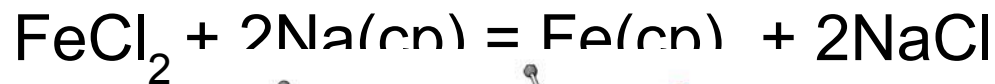
## 1. Устойчивы октаэдрические аквакомплексы



## 2. Тетраэдрические комплексы неустойчивы



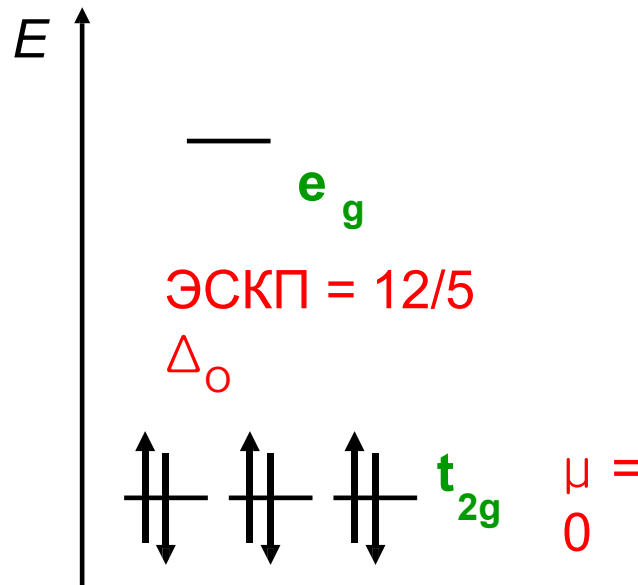
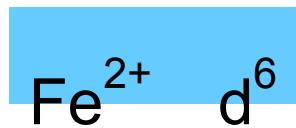
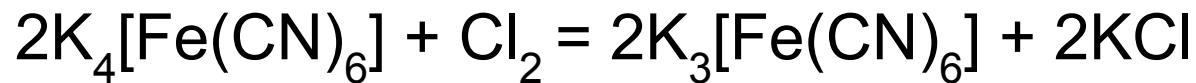
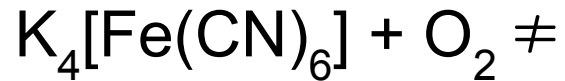
## 3. Ферроцен



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

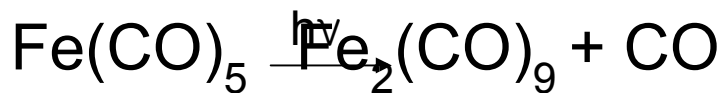
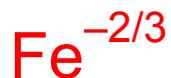
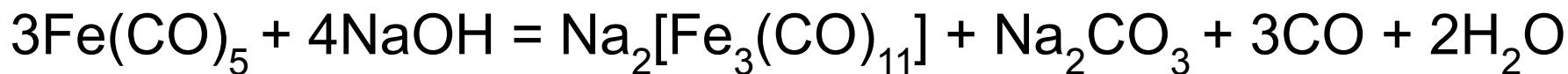
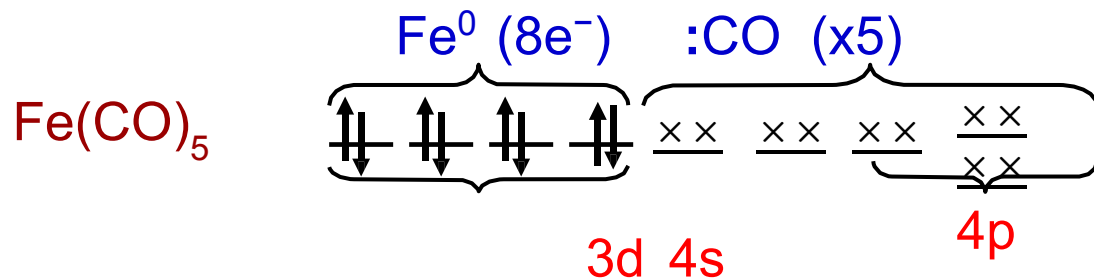
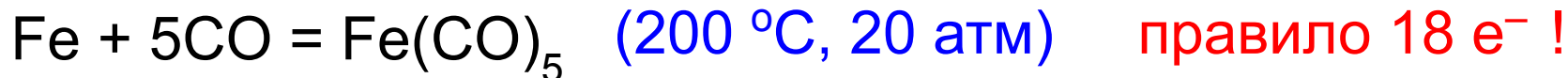
# Комплексы Fe (II)

## 4. Комплексы с лигандами сильного поля

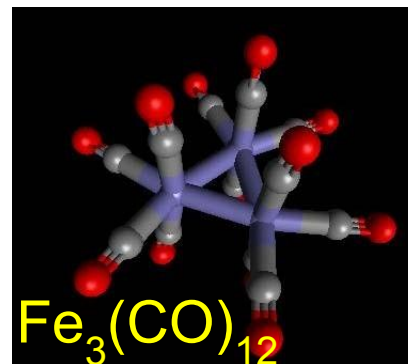
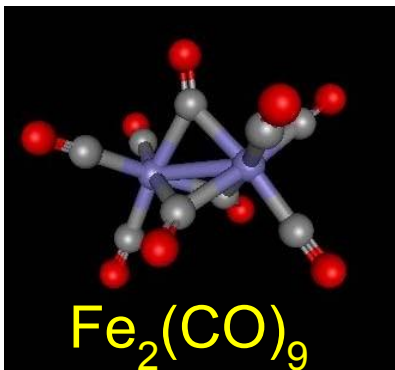


# Соединения Fe(0)

## 1. Карбонилы



наиболее устойчив



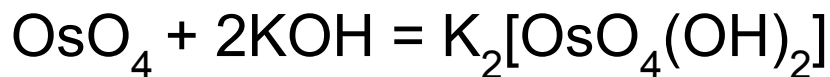


# Высшие с.о. Ru, Os

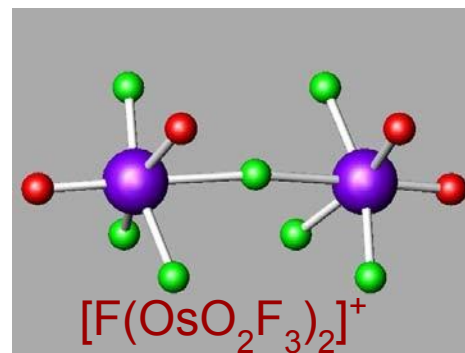
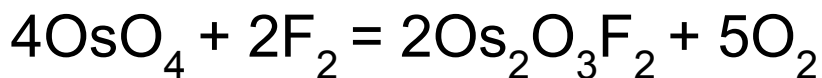
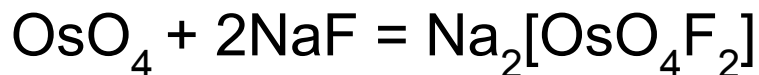
## 1. Получение



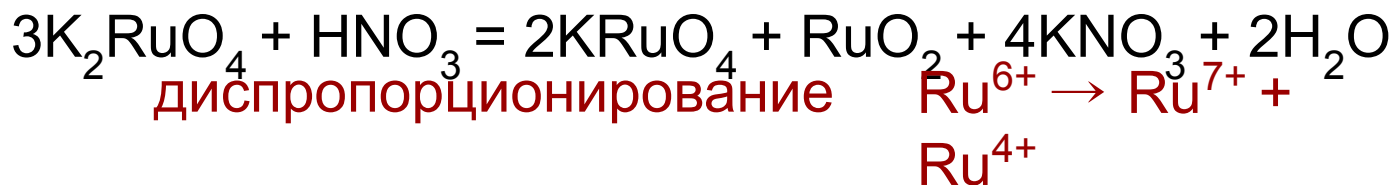
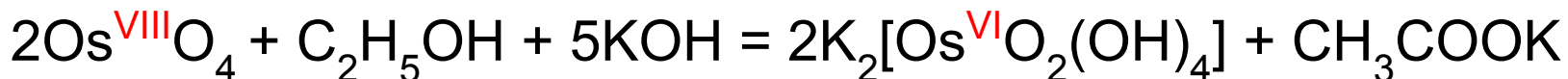
## 2. Соединения Os(VIII)



перосмат



## 3. Окислительные свойства

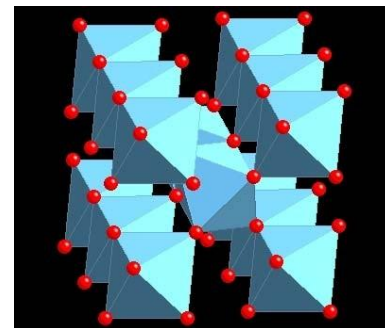


# Соединения Ru, Os (IV)

1. Галогениды: известны  $\text{RuF}_4$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{OsF}_4$ ,  $\text{OsCl}_4$ ,  $\text{OsBr}_4$



темно-красный

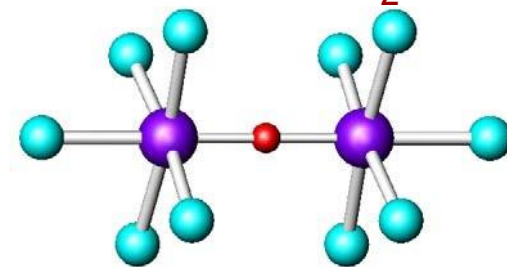
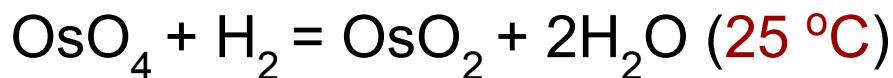


$\text{RuO}_2$

2. Оксиды  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_2$  структура рутила

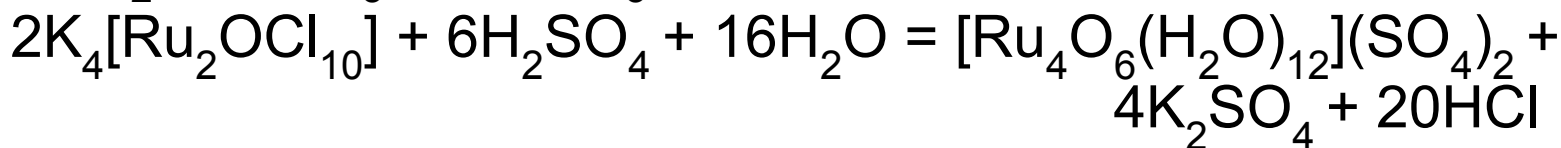
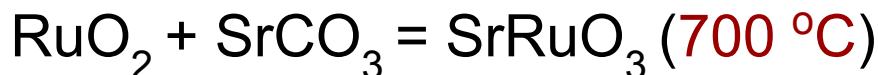
$\text{RuO}_2$ : темно-синий, т.разл. = 1200 °C

$\text{OsO}_2$ : светло-коричневый, т.разл. = 600 °C



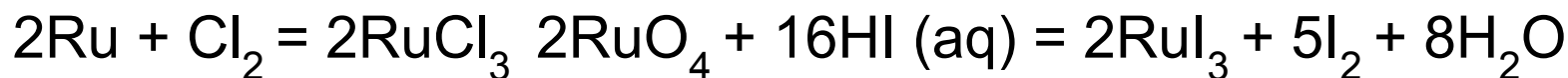
$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$

3. Кислородные соединения

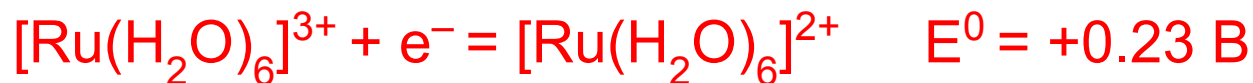
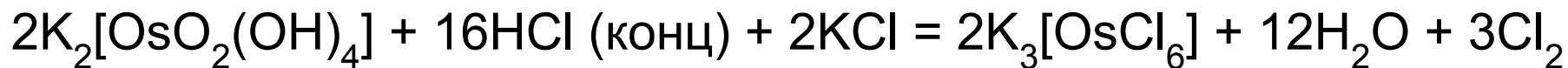
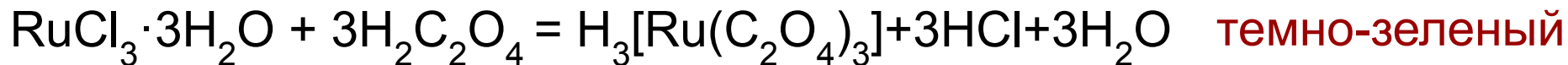


# Низшие с.о. Ru, Os

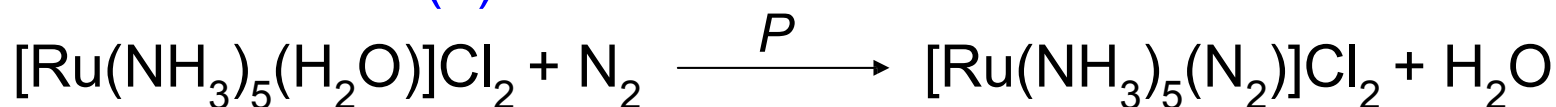
1. Галогениды: известны  $\text{MX}_3$  (кроме  $\text{OsF}_3$ ),  $\text{MX}_2$  (кроме  $\text{MF}_2$ )



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

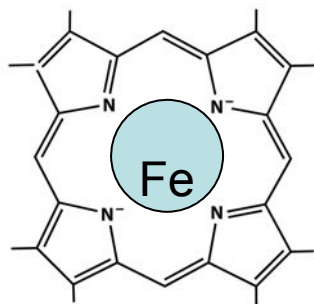


3. Комплексы Ru(II)

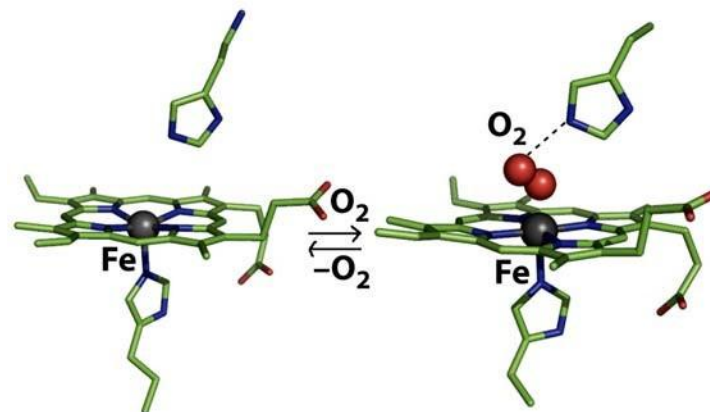


# Биологическая роль Fe

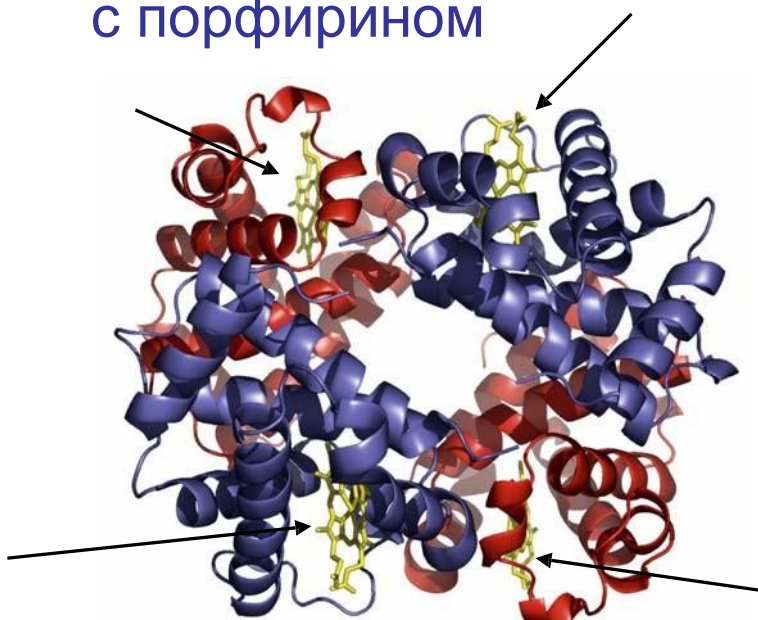
## 1. Транспорт кислорода



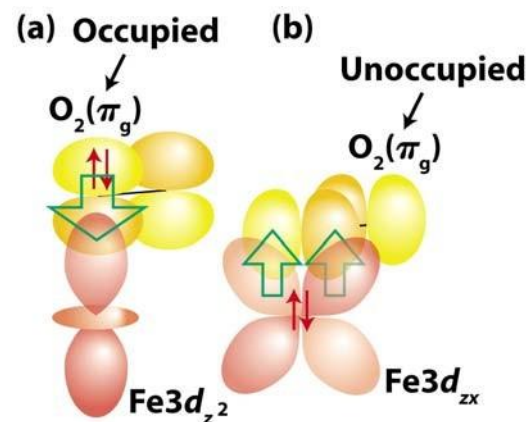
Комплекс Fe(II)  
с порфирином



Обратимый перенос кислорода



Гемоглобин: 4 активных центра

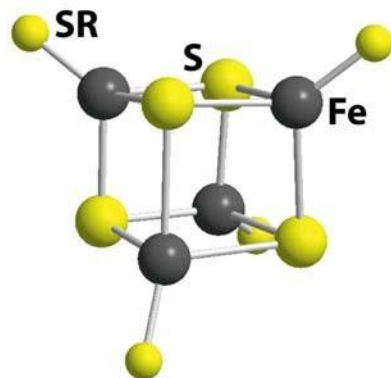


Связывание  
синглетного кислорода

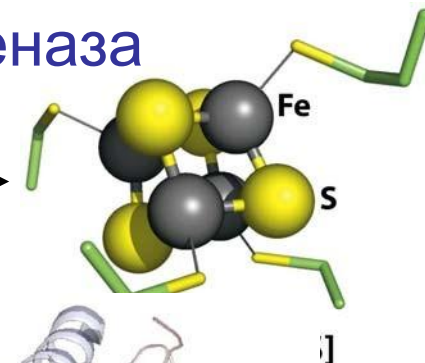
# Биологическая роль Fe

## 2. Электрохимический транспорт: перенос энергии

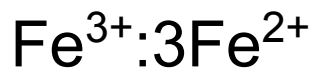
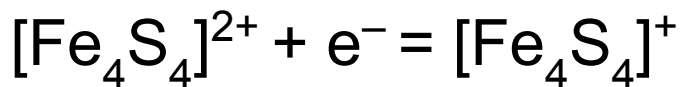
Ферменты: пероксидаза, карбоксилаза, оксигеназа, нитрогеназа, гидрогеназа



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



«Кубановый кластер»



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

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

