

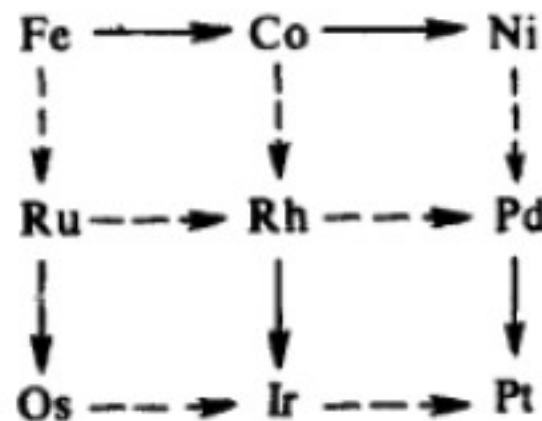
Елементи VIIIB групи Періодичної системи

Особливості елементів VIIIB групи періодичної системи:

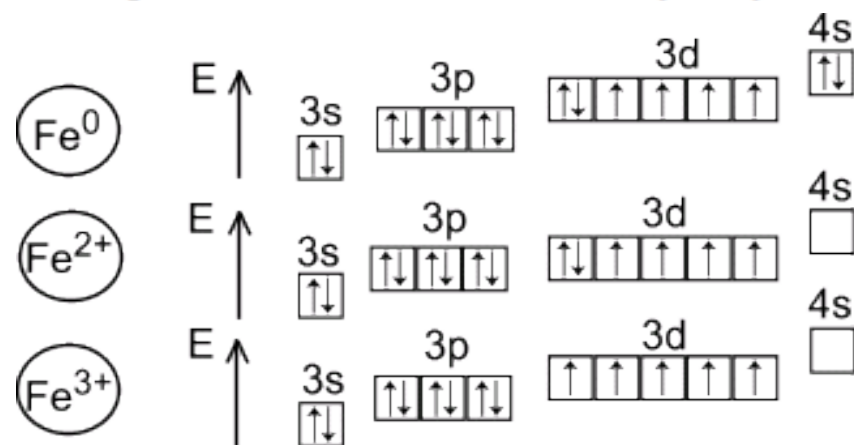
- Число валентних електронів елементів Co, Ni є більшим за номер групи. За цією ознакою тільки Fe є елементом VIII-ї групи;
- В жодній сполуці елементи тріади феруму не проявляють ступінь окислення, який би відповідав номеру групи; тобто навіть ферум відноситься до цієї групи формально;
- в рамках однієї групи об'єднуються горизонтально по три елементи.

Характер аналогії серед VIIIB групи можна виразити схемою:

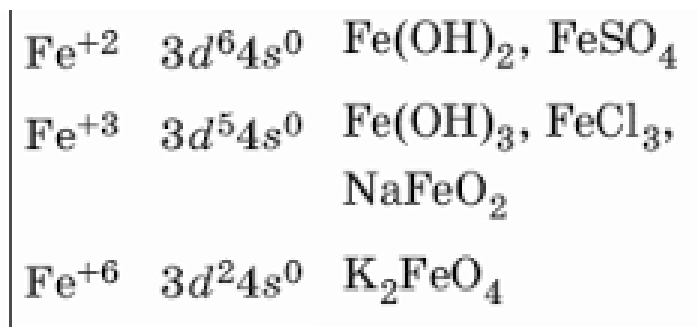
Властивості Fe, Co, Ni дуже подібні між собою але сильно відрізняються від інших елементів групи. Тому Fe, Co, Ni виділяють в сімейство заліза, і інші важкі метали VIII групи Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt - в сімейство платинових елементів.



Елементи родини Феруму (Ферум, Кобальт та Нікол), що входять до складу VIIIВ підгрупи, на відміну від платинових металів не мають вільного *f*-під-рівня, а *d*-підрівень передостаннього електронного рівня майже повністю добудовується:



Однак не всі електрони *d*-підрівня беруть участь в утворенні хімічних зв'язків. Тому максимальний ступінь окислення заліза +6 (звичайно +3 та +2).



Fe – самий розповсюджений елемент земної кори після Al. У вільному стані зустрічається в метеоритах (~ 300 тон метеоритів щорічно падає на Землю).

Мінерали Fe

FeS_2 – пірит (залізний колчедан; «золото дурнів»); FeCO_3 – сидерит

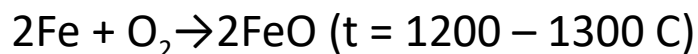
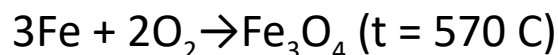
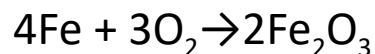
Fe_2O_3 – гематит (червоний залізняк); $\text{FeO}(\text{OH})$ – лимоніт (бурий залізняк)

Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – магнетит (магнітний залізняк)

Кобальт і нікель — малопоширені елементи. Їх важливі мінерали: кобальтовий блиск (кобальтин) CoAsS та нікелін NiAs . Ці мінерали, як правило, зустрічаються разом із сполуками заліза, міді та інших d-елементів у складі поліметалічних руд.

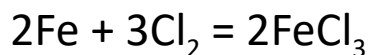
За відсутності вологи залізо доволі стійке і за звичайних умов не реагує з O_2 , S, Cl_2 , Br_2 .

При нагрівання всі метали сімейства заліза реагують майже з усіма неметалами.

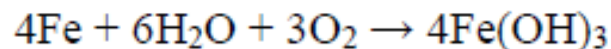


У випадку взаємодії з галогенами найменш інтенсивно реакція протікає з F_2 .

Особливо легко залізо взаємодіє з хлором оскільки FeCl_3 леткий і не утворює захисної плівки на поверхні металу

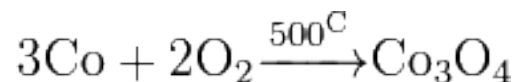


Наявність домішок сильно знижує стійкість металів, особливо феруму, до агресивної атмосфери у присутності вологи. Це призводить до корозії – іржавіння заліза. Схематично це можна записати так:



Кобальт та нікель в корозійному відношенні стійкіші.

При нагріванні до 300 °С кобальт окислюється з утворенням оксиду CoO, а при підвищенні температури до 500 °С буде утворюватися суміш оксидів CoO·Co₂O₃ яка деградує до CoO при подальшому нагріванні понад 900 °С.

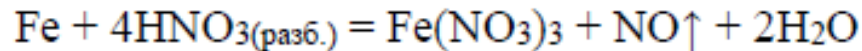


Хлоридна і розведена сульфатна кислоти окиснюють ферум до Fe (II):

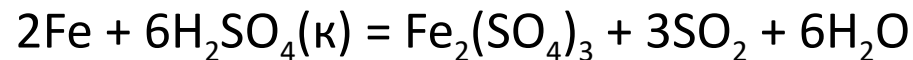
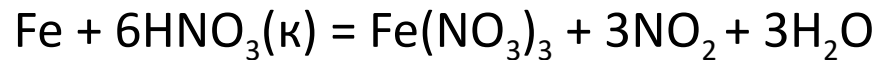


У водних розчинах Fe (II) існує у вигляді аквакомплексів блідо-зеленого кольору $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

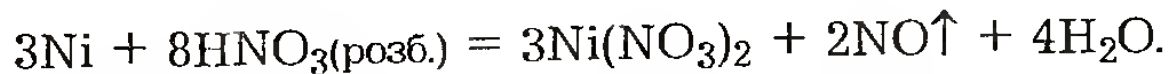
З розведеною HNO_3 (30%) залізо вступає в наступну реакцію:



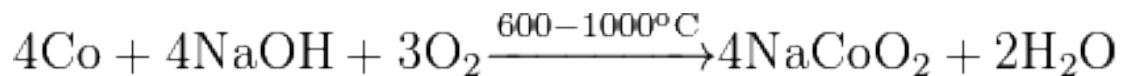
Метали пасивуються концентрованими H_2SO_4 и HNO_3 , але при нагріванні пасивація знімається.



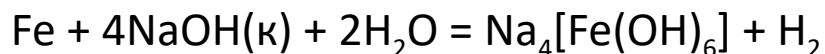
У ряду Fe — Co — Ni стійкість проти дії азотної кислоти зменшується. Слід зазначити, що на відміну від заліза під дією кислот-окисників кобальт і нікель окиснюються тільки до ступеня окиснення +2:



Кобальт не взаємодіє із розчинами лугів, проте реагує із їхніми розплавами з утворенням яскраво забарвлених кобальтатів (червона сполука).

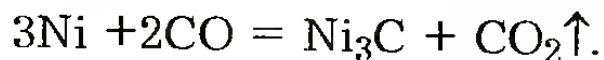
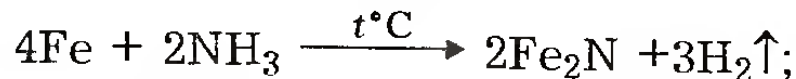


З гарячим концентрованим розчином NaOH реагує лише Fe.

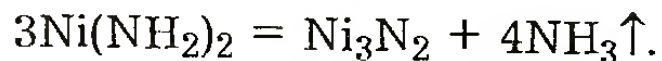


Такі неметали як азот, фосфор, вуглець, силіцій, бор можуть розчинятись в твердих металах залізо, кобальт, нікель з утворенням “твердих” розчинів. Їх розглядають як індивідуальні хімічні сполуки з металічним зв'язком.

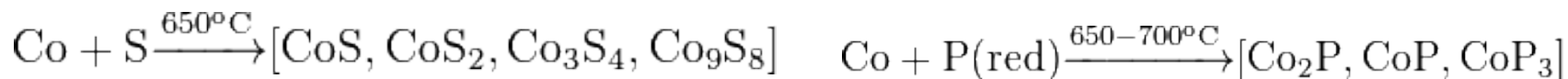
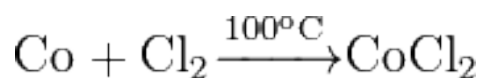
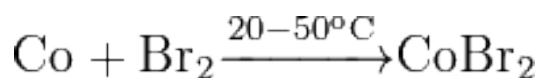
Для добування цих сполук найчастіше використовують реакції взаємодії простих речовин, або замість неметалів використовують їх сполуки:



Нітриди кобальту і нікелю можна одержати розкладом відповідних амідів:

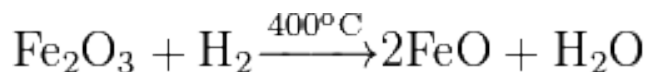


Кобальт з окисниками типу галогенів взаємодіє за незначного нагрівання, а з сіркою, фосфором та СО — при високих температурах.

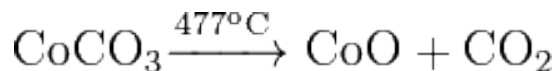
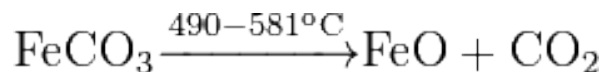
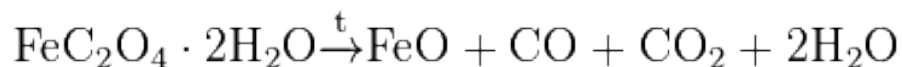
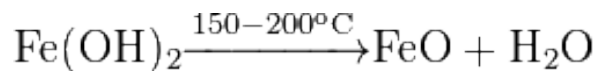


Сполуки зі ступенем окиснення +2

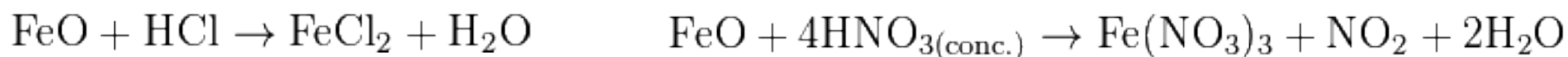
FeO отримують відновленням оксиду заліза (III), наприклад, воднем або оксидом вуглецю СО:



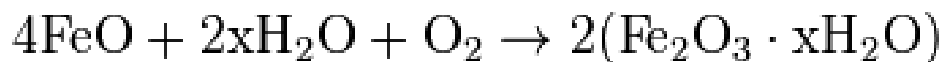
Іншим способом є термічне розкладання оксигеновмісних сполук заліза(II) без доступу кисню:



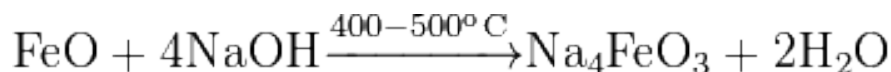
Метали утворюють оксиди FeO, CoO, NiO, які проявляють основні властивості, вони не розчиняються у воді та лугах, легко взаємодіють з кислотами, утворюючи солі



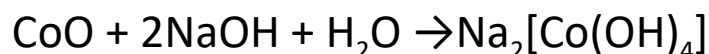
на вологому повітрі утворюються гідрати оксиду Fe(III) (т.зв. іржа):



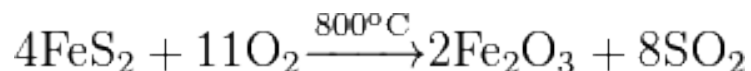
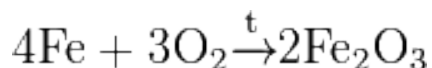
Оксид заліза (II) сплавляється із лугами з утворенням феритів:



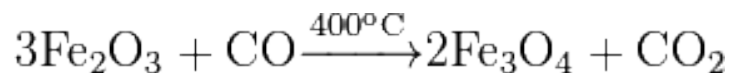
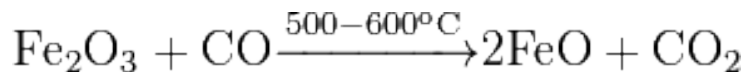
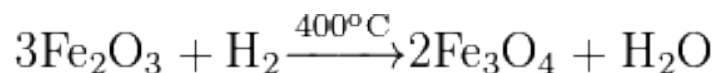
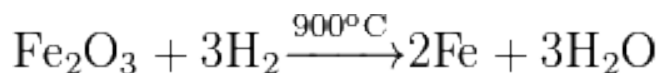
CoO при кипінні в концентрованих розчинах лугів розчиняється



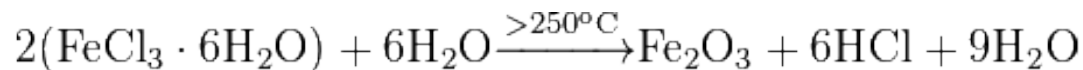
Оксид заліза(III) отримують окисненням заліза, а також деяких його бінарних сполук, наприклад, мінералу піриту:



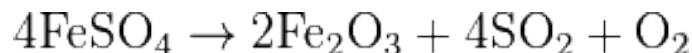
Fe₂O₃ відновлюється воднем та оксидом вуглецю CO:



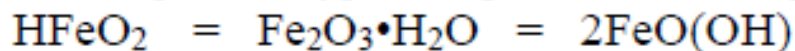
Також оксид заліза утворюватиметься при нагріванні його галогенідів у струмені водяної пари:



термічне розкладання оксигеновмісних сполук Fe(II) та Fe(III):

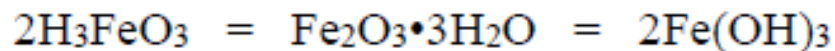


Оксид заліза (III) Fe_2O_3 – червоно-бурий порошок, має амфотерні властивості:



метаферитна кислота

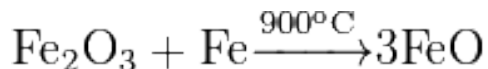
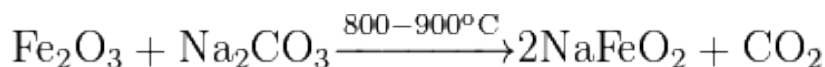
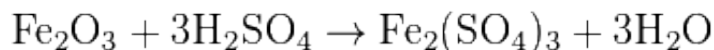
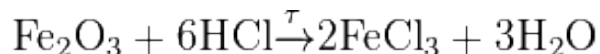
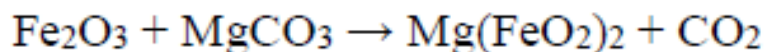
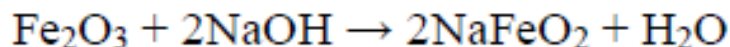
метагідроксид заліза (III)



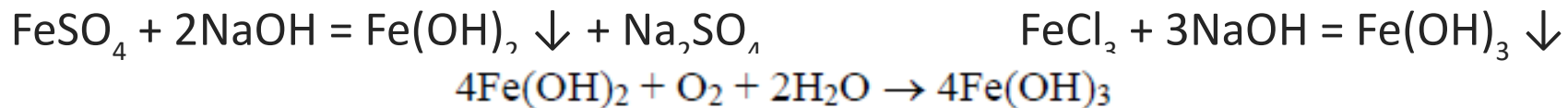
ортоферитна кислота

ортогідроксид заліза (III)

При сплавлянні реагує з лугами і солями:

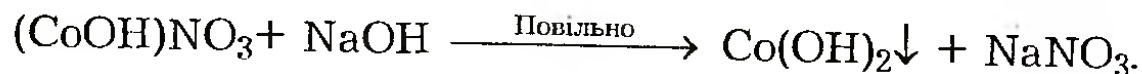
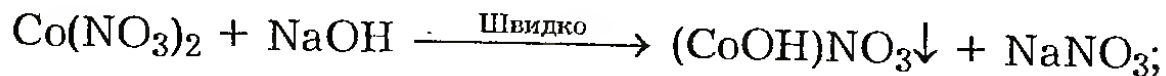


Оскільки оксиди заліза з водою не реагують, то гідроксиди одержують шляхом дії лугів на розчини солей заліза. Гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$ добувають за реакціями обміну відповідних солей металів з лугами. Наприклад:

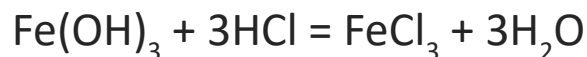
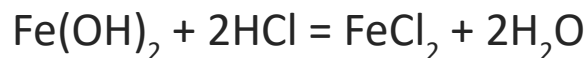


Для кобальту така реакція характерна в меншій мірі, а для ніколу взагалі не характерна.

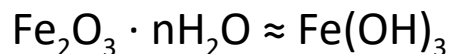
Внаслідок дії лугів на розчини солей кобальту (II) спочатку утворюється синій осад основних солей, який за надлишку лугу перетворюється в рожевий $\text{Co}(\text{OH})_2$.



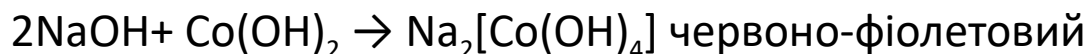
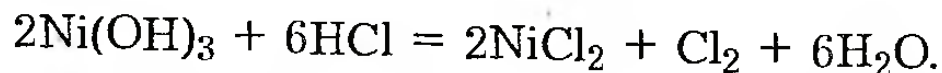
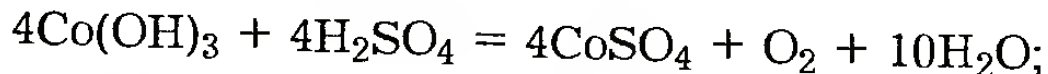
Гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ і $\text{Ni}(\text{OH})_2$ мають основні властивості, досить легко розчиняються в сильних кислотах з утворенням солей металів (II).



Гідроксиди складу $\text{Me}(\text{OH})_3$ насправді невідомі, хоча формула $\text{Fe}(\text{OH})_3$ широко відома

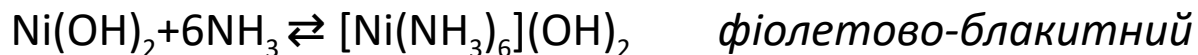
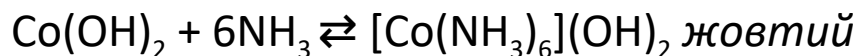


Гідроксиди Me розчиняються в кислотах. Амфотерність $\text{Me}(\text{OH})_3$ слабка.



$\text{Ni}(\text{OH})_2$ в розчинах лугів не розчиняється.

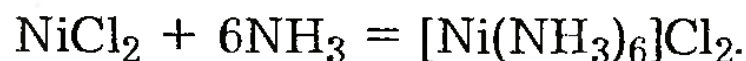
$\text{Me}(\text{OH})_2$ утворюють безліч комплексних сполук



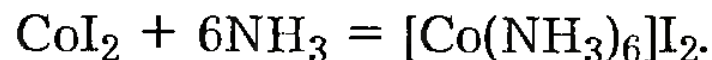
Аналогічно добувають аміачні комплекси заліза (II). Аміакати заліза (II), кобальта (II), нікеля (II) стійкі лише в твердому стані та за великого надлишку аміаку. У воді ці комплекси легко руйнуються



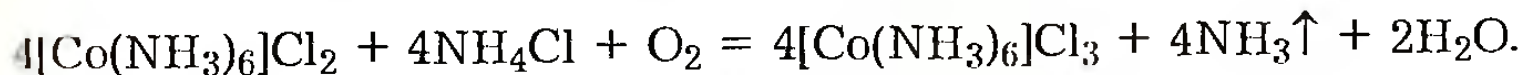
В ряду **Fe(II) - Co(II) - Ni (II)** стійкість аміачних комплексів зростає, тому аміачний комплекс нікелю утворюється в разі дії розведеного розчину аміаку на розчини солей нікелю (II):



Кристалічні комплекси Co(II) з аміаком можна добути дією газоподібного NH_3 на зневоднені солі кобальту (II):



Комплекси кобальту(II) з аміаком на відміну від аналогічних сполук заліза(II) і нікелю(II) легко окиснюються з утворенням аміачних комплексів кобальту(III), наприклад:



Під дією на солі кобальту(II) іонів CN^- також утворюється октаедричний комплекс:

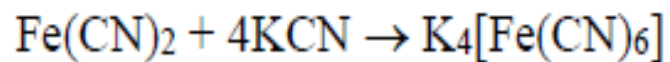
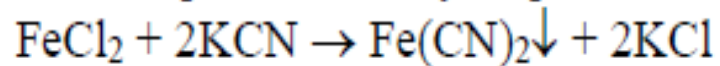


але на відміну від аналогічної сполуки заліза(II) він легко окиснюється киснем, а без доступу кисню навіть здатний відновити водень води:

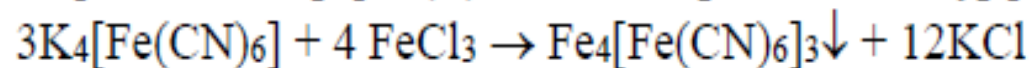


У заліза виражена здатність утворювати комплексні сполуки (координаційне число феруму – 6). Із комплексних сполук феруму особливий інтерес викликають гексаціаноферат(II) калію (*жовта кров'яна сіль*) та гексаціаноферат(III) калію (*червона кров'яна сіль*), які отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза.

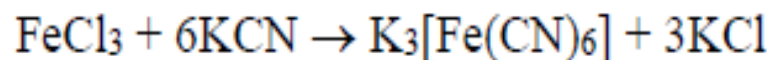
Жовта кров'яна сіль утворюється при дії ціаніду калію на хлорид заліза (II):



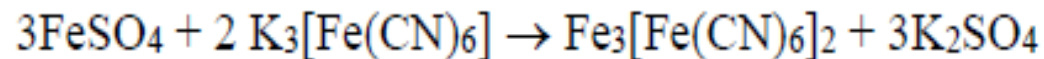
При обробці розчину цієї солі концентрованим розчином FeCl_3 утворюється синій осад [гексаціаноферат(II) заліза – *берлінська лазур*]:



Червону кров'яну сіль отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза (III):

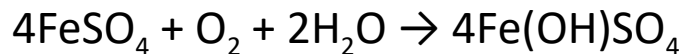


При обробці солей заліза (III) розчином червоної кров'яної солі отримують осад інтенсивно-синього кольору [гексаціаноферат(III) заліза – *турнбулеву синь*]:

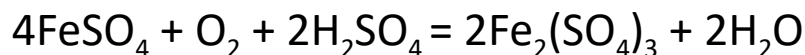


Наразі відомо, що турнбулева синь та берлінська лазур — це одна й та сама речовина, а під час реакції відбувається перехід електронів, т.зв. валентна перебудова електронів.

Солі Fe^{2+} легко окиснюються киснем нейтральному середовищі до основних солей Fe^{3+}

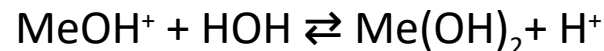
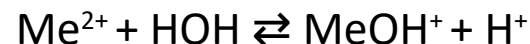


В кислому середовищі солі Fe^{2+} окиснюються до середніх солей Fe^{3+}



Більш стійка до окиснення киснем сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ніж $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Солі Me^{2+} гідролізують за схемою:

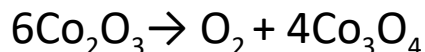


Сполуки зі ступенем окиснення $+3$

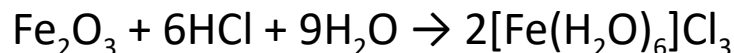
Ступінь окиснення $+3$ найбільш характерна для заліза. Відомо багато комплексних сполук для Fe^{+3} і Co^{+3} , але для Ni^{+3} відомі лише одиничні комплексні сполуки

а) Оксиди Me_2O_3

- Стійкий тільки Fe_2O_3 ;
- Ni_2O_3 і Co_2O_3 за звичайних умов не стійкі і розкладаються



- Fe_2O_3 розчиняється в кислотах

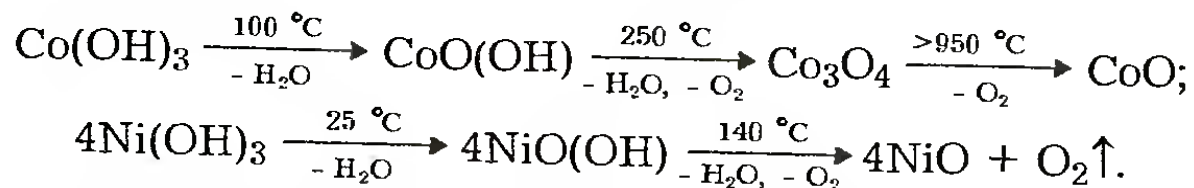


- Ni_2O_3 і Co_2O_3 проявляють окиснювальні властивості

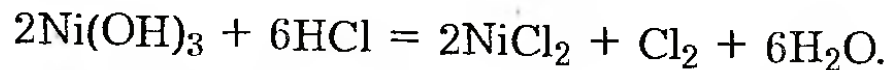
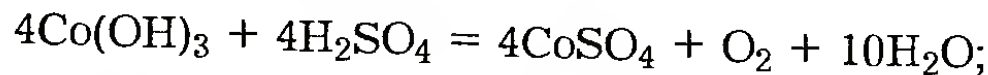


гідроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$ має буро-коричневе, $\text{Co}(\text{OH})_3$ — чорно-коричневе, а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ — чорне забарвлення. Під час нагрівання $\text{Fe}(\text{OH})_3$ відщеплює воду і перетворюється на Fe_2O_3 , який є термічно стійким до температури 1400°C , а за вищих температур розкладається.

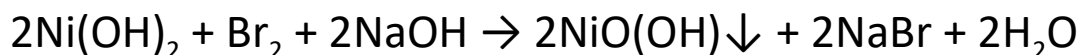
У разі нагрівання $\text{Co}(\text{OH})_3$ і $\text{Ni}(\text{OH})_3$ відповідні оксиди Co_2O_3 і Ni_2O_3 не утворюються; продуктом розкладу $\text{Co}(\text{OH})_3$ є Co_3O_4 , а $\text{Ni}(\text{OH})_3$ — NiO :



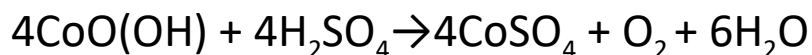
На відміну від $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гідроксиди кобальту(III) і нікелю(III) з лугами практично не реагують, а під дією кислот кобальт(III) і нікель(III) відновлюються:



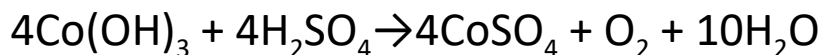
Гідроксиди і Метагідроксиди Me³⁺



Кислотно-лужні властивості метагідроксида Co^{3+} визначити майже неможливо через високу активність в окисно-відновних реакціях



або

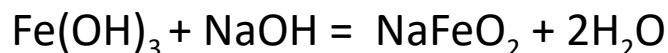


Аналогічні реакції характерні для NiO(OH) .

NiO(OH) и CoO(OH) не реагують з розчинами лугів, але FeO(OH) помітно розчиняється в концентрованих розчинах лугів, утворюючи гексагідроксоферрати (III)

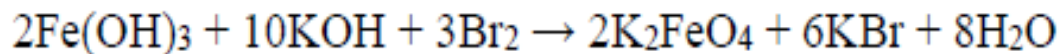


При сплавленні:

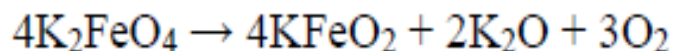


Феррит натрія

При окисленні гідроксиду заліза (III) у лужному середовищі утворюються солі залізної кислоти – феррати (у вільному стані ця кислота невідома).



Ферати термічно нестабільні і при невеликому нагріванні (100 – 200⁰C) перетворюються у метаферити:



У вільному стані кислота H_2FeO_4 та оксид FeO_3 не виділені.

Всі ферати – сильні окисники (сильніші, ніж перманганат калію).

Солі Me^{3+} сильні окислювачі. Окислють воду:

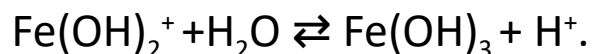
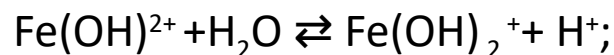
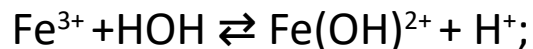


або

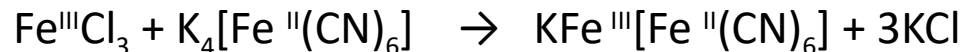


Солі Fe^{3+} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – залізоамонійні галуни

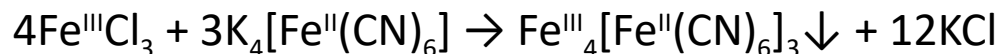
Солі Fe^{3+} гідролізують сильніше ніж солі Fe^{2+}



Якісна реакція на Fe^{3+} :



жовта кров'яна сіль берлінська лазур розчинна

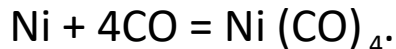


берлінська лазур не розчинна

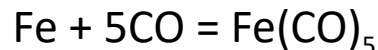
Карбоніли.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ добувають дією CO на дрібнодисперсні метали.

Найлегше з CO реагує нікель. Реакція відбувається за атмосферного тиску і температури 50-80 °C.



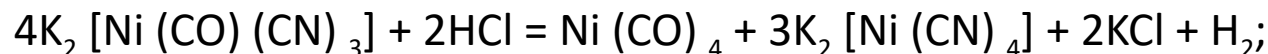
Залізо і кобальт сполучаються з CO за температур 150-200 °C і підвищеного тиску (10 і 25 Па, відповідно).



Також $\text{Ni}(\text{CO})_4$ можна отримати дією оксиду вуглецю (II) під тиском 50-100 ат. на концентрований розчин хлориду гексаміну нікелю, нагрітого до 80°:



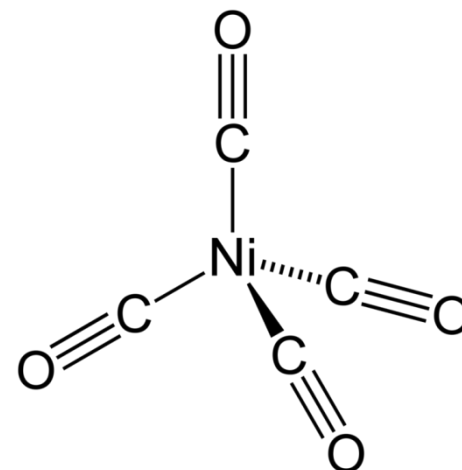
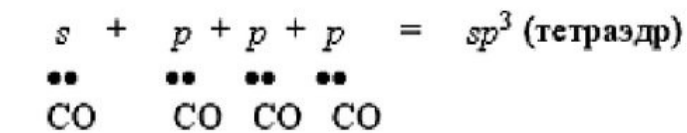
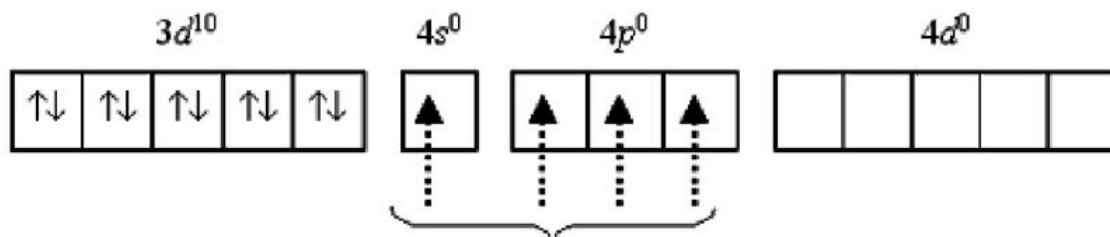
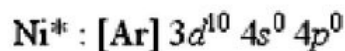
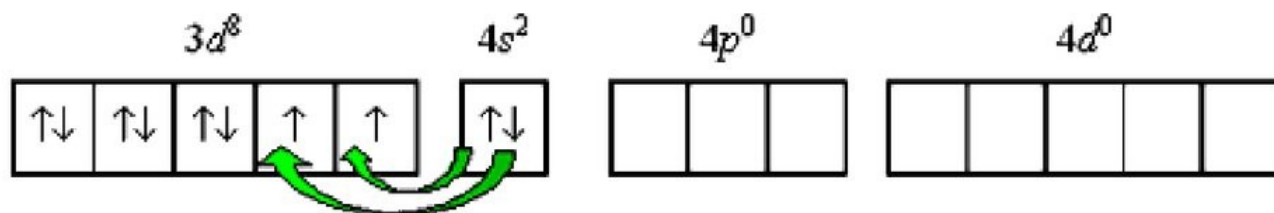
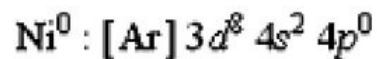
обробкою сполуки $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})(\text{CN})_3]$ кислотами:



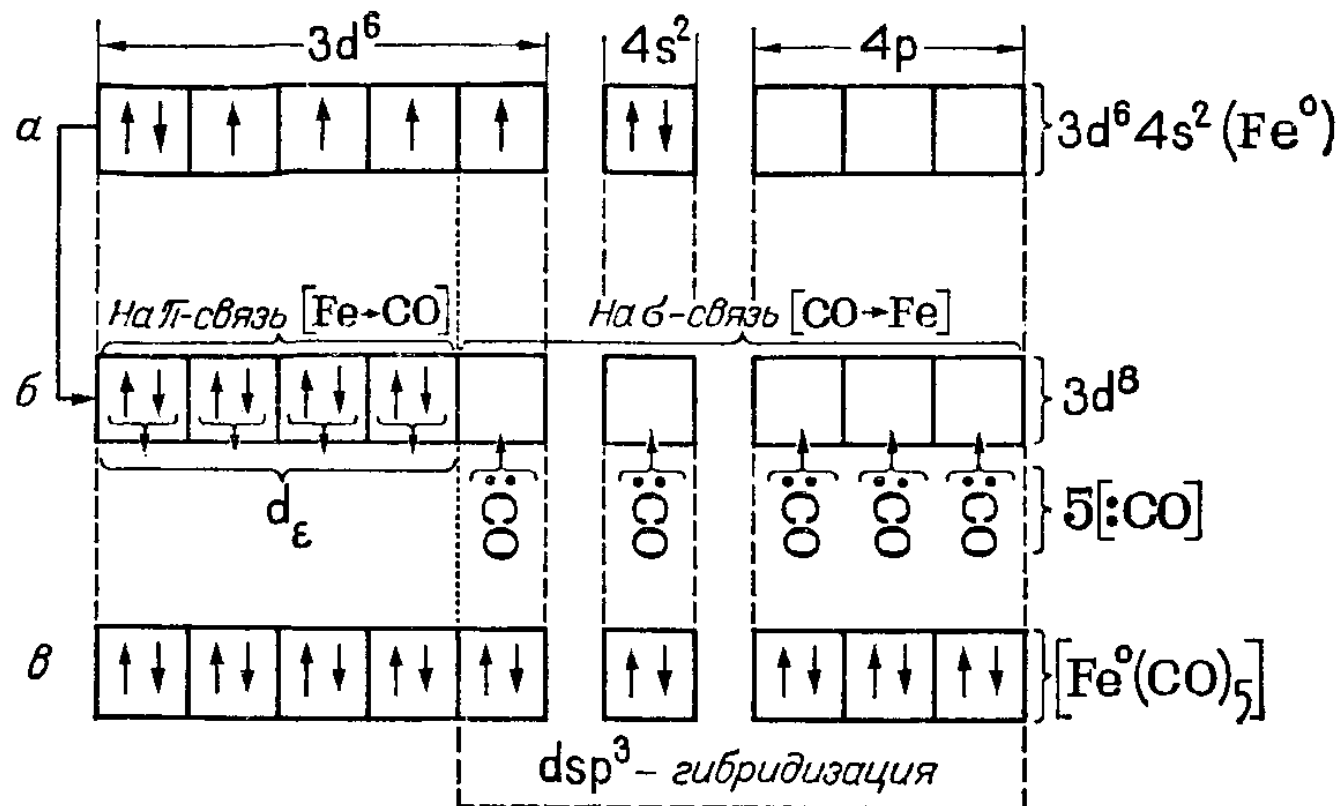
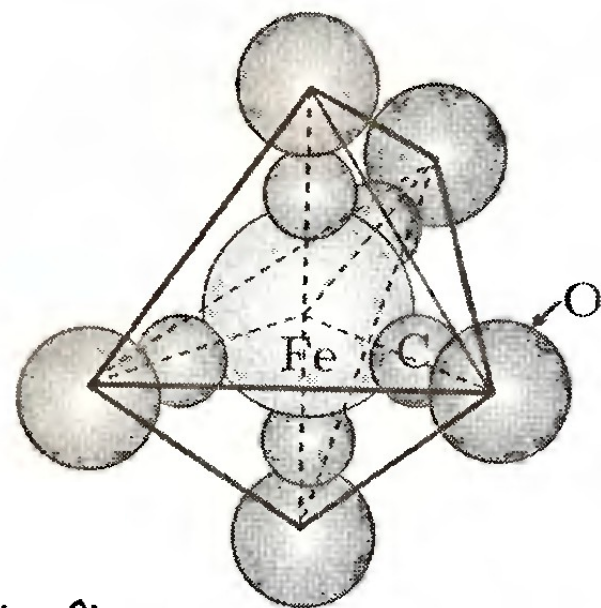
Молекула $\text{Ni}(\text{CO})_4$ має тетраедричну будову внаслідок sp^3 гібридизації орбіталей атомів нікелю.



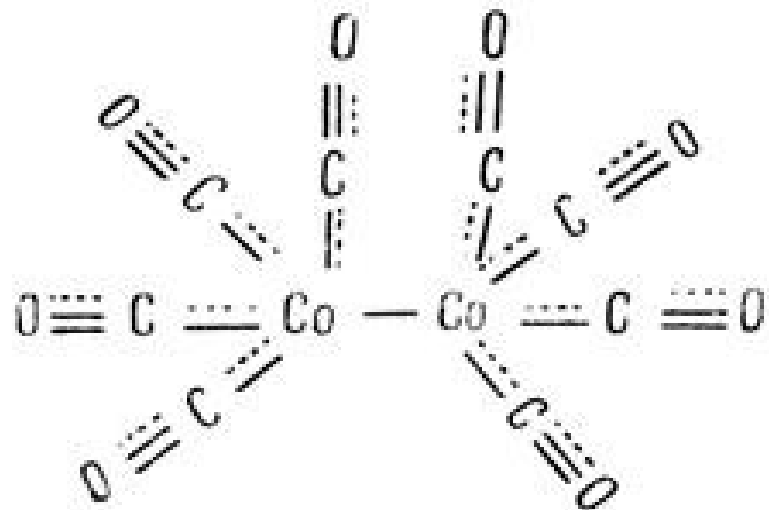
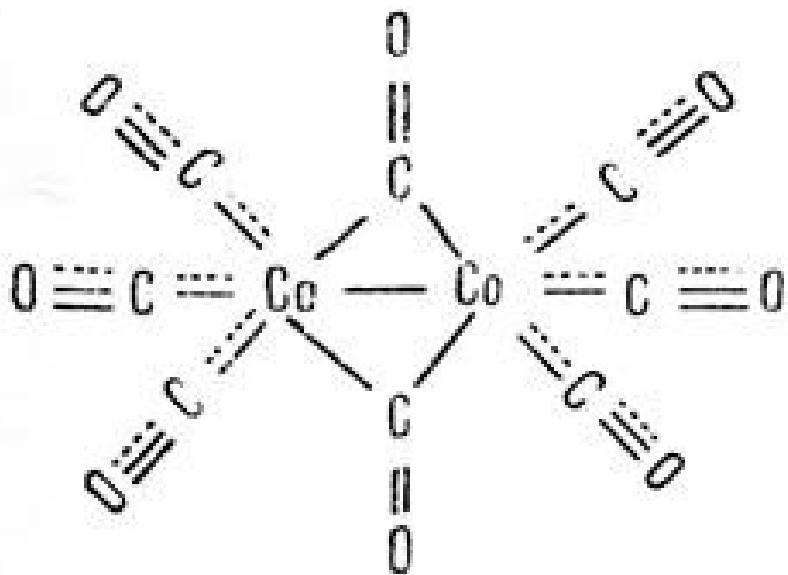
5 електрони атома нікелю переходять на d підрівень



Молекула пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ є тригональною біпірамідою.



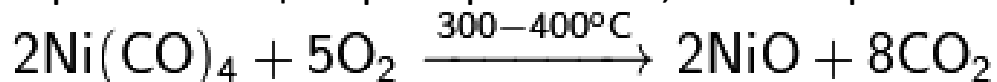
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – це біядерний комплекс. В молекулі $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ додатково здійснюється зв'язок між атомами металу за участю їхніх неспарених електронів. Крім того, в одній з модифікацій дві молекули CO є місточковими між атомами кобальту



Карбоніли практично не розчинні у воді, але добре розчиняються у багатьох органічних розчинниках.



Карбоніли – це горючі речовини, на повітрі легко займаються



У разі нагрівання карбонілів без доступу повітря за звичайного тиску вони розкладаються з утворенням металу і CO.

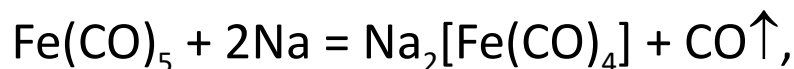


Реакція розкладу $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ починається за температури 50°C , $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – 140°C , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – 180°C .

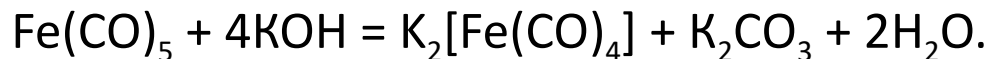
У вологих умовах повільно окиснюється:



$\text{Fe}(\text{CO})_5$ у рідкому аміаку реагує з натрієм:

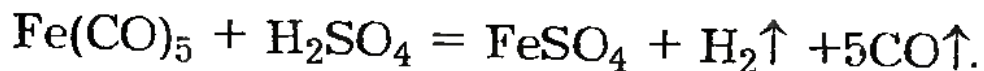


а в спиртовому розчині — з лугом:



Ці сполуки можна розглядати як похідні феруму зі ступенем окиснення 2.

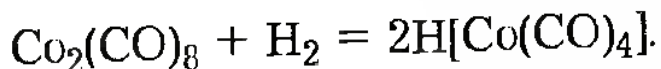
Карбоніл заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ взаємодіє з сульфатною кислотою в ефірному розчині



У цій реакції карбоніл заліза поводить себе як металічне залізо.

Карбоніли можуть окислюватись і відновлюватись, частково або повністю зберігаючи координовані групи CO.

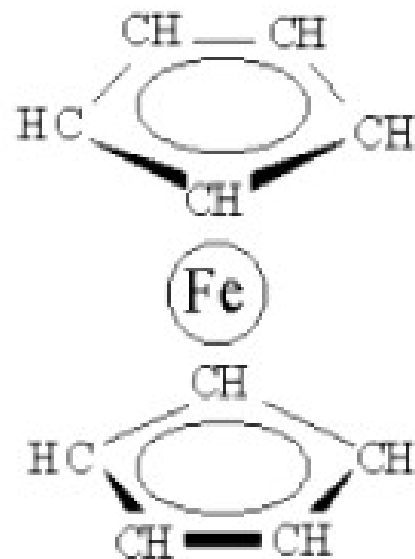
Карбоніл кобальту $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ також здатний відновлюватись. Під дією на нього водню за підвищеного тиску утворюється *карбонілгідрид кобальту*.



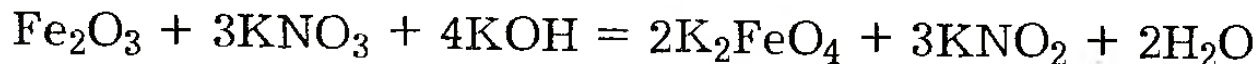
Ще однією особливістю металів тріади феруму є утворення так званих сендвічевих сполук – наприклад, комплексу феруму з циклопентандієном:

Ця сполука називається **фероцен**, кільця можуть вільно обертатись в молекулі одне відносно іншого навколо осі, яка з'єднує центри обох кілець і атом феруму наскрізь.

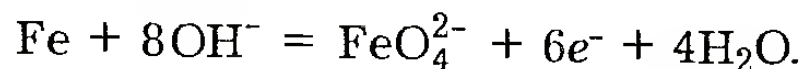
Фероцен стабільний на повітрі при нагріванні до 400 °С. Використовується для отримання ліків для лікування дефіциту заліза в організмі, для приготування барвників і пігментів.



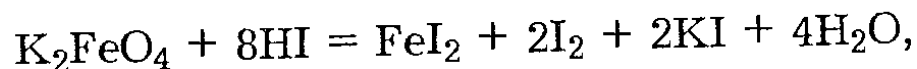
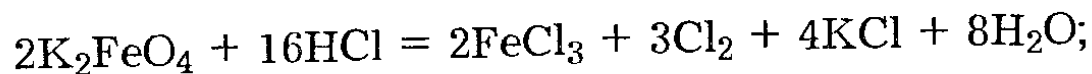
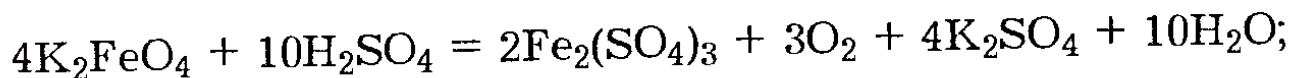
Сполуки заліза (VI). Цей ступінь окиснення залізо має у фератах, що містять іон FeO_4^{2-} . Отримують шляхом сплавлення Fe_2O_3 з окисником і лугом:



або електроліз концентрованого розчину лугу із залізним анодом:

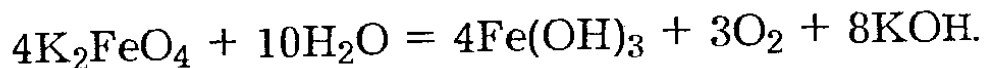


Ці сполуки досить нестійкі, що пояснюється сильними окиснювальними властивостями заліза (VI), яке здатне окиснювати навіть кисень (-2). Цей процес прискорюється в кислому середовищі:



тому неможливо добути кислоту H_2FeO_4 , яка відповідає фератам, та її ангідрид FeO_3 .

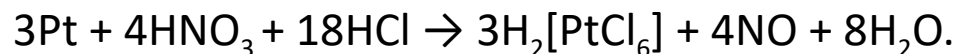
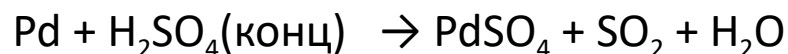
У водному розчині ферати повільно розкладаються:



Платинові метали.

Pd (II)	+2	Ru, Os	+6
Rh, Ir	+3	Ru, Os	+8
Pt, Ir, Ru	+4		

Pt –метали не реагують с HCl, з розведеними H₂SO₄ и HNO₃.



Pd, Os розчиняються в царській горілці.



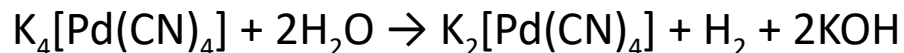
При хлоруванні в лужних розчинах при наявності хлориду натрію.



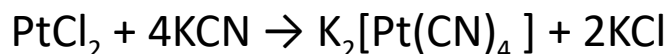
Загальною особливістю платинових металів є:

- здатність досить легко відновлюватись із сполук до металів під дією відновників;
- величезна схильність до комплексоутворення;
- величезна схильність до гідролізу і полімеризації.

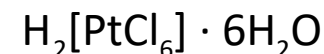
Pt- метали – здатні до комплексо утворення, представляють інтерес сполуки Pd і Pt з ступенем окислення 0,+2,+4



сильний відновник



Зі ступенем окислення +4 найбільш стійкі сполуки Pt



Для Ru и Os відомі солі K_2RuO_4 (рутенат), K_2OsO_4 – осмат.

Отримання:

