**ТЕМА: ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА VIIIB ГРУПИ**

План

1. Характеристика елементів підгрупи феруму.
2. Знаходження в природі.
3. Фізичні властивості феруму, кобальту, ніколу.
4. Хімічні властивості феруму, кобальту, ніколу.
5. Сполуки елементів.
6. Отримання.

VIII - В група різко відрізняється у структурному відношенні від інших груп Періодичної системи. В її склад входять 9 елементів, які об’єднуються зазвичай в родину феруму ( Fe , Co , Ni ) та платинові метали, які включають інші елементи. Крім того, платинові метали доцільно розділити на три вертикальні діади ( Ru - Os , Rh - Ir , Pd - Pt ) , в межах якої властивості елементів особливо близькі, що обумовлено лантаноїдним стисненням. В даній групі спостерігається унікальне в періодичній системі явище: число валентних електронів елементів (Со, Ni ) є більшим за номер групи. З а цією ознакою тільки ферум можна було б вважати елементом 8 - В групи. Проте існує і друга особливість, властива елементам тріади феруму: в жодній своїй сполуці вони не проявляють валентності (чи ступеня окиснення) , які б відповідали номеру групи. З цієї точки зору, навіть Fe мождна віднести до 8В - групи тільки формально. Третя особливість, як вже говорилося, полягає в тому, що в рамках однієї підгрупи об ’єднується горизонтальна родина з трьох елементів. Причини такої різноманітності структури 8В - групи в цілому та тріади феруму зокрема багатопланові. Суттєву роль тут відіграє та обставина, що в тріаді феруму найяскравіше проявляється відома горизонтальна аналогія, характерна для d - елементів в цілому. Важливим фактором також , який визначає подібність Fe , Co , Ni і їх відмінність від платинових металів, є кайносиметричність 3 d - оболонки. Кайносиметричні орбіталі (від грец. «кайнос» - новий, тобто новий тип симетрії кристалів) – орбіталі, які з ’являються вперше. До таких орбіталей належать 1 s , 2 p , 3 s , 4 F

**Характеристика елементів підгрупи Феруму** .

Елементи родини Феруму ( Ферум , Кобальт та Нікол), що входять до складу VIII В підгрупи, на відміну від платинових металів не мають вільного f - підрівня, 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).

**Знаходження в природі**

Залізо. Природна суміш складається із чотирьох стабільних ізотопів заліза, мас.%: Fe 54 26 5,84; Fe 56 26 91,68; Fe 57 26 2,17; Fe 58 26 0,31. Штучні ізотопи Fe 55 26 та Fe 59 26 застосовують як радіоактивн і індикатори (періоди напіврозпаду 2,94 року і 45,1 дні). Ферум – другий за розповсюдженням метал, який поступається лише алюмінію, і четвертий (після О, Si , Al ) за наявністю у земній корі елемент. На його долю припадає 4 мас.% земної кори. У вільному стані залізо знаходиться лише в метеоритах і в самородному стані в Гренландії. Припускається, що ядро нашої планети складається, головним чином, із заліза, а земна куля в цілому приблизно на 40% складається із заліза. Залізо входить до складу живих організмів , відіграючи в них дуже важливу роль біокаталізаторів. Гемоглобін крові містить залізо у вигляді складної органічної сполуки. Найважливішими рудами заліза є магнітний залізняк Fe3O4 , червоний залізняк Fe 2 O 3 , бурий залізняк 2 Fe 2 O 3 ⋅ 3 H 2 O та шпатовий залізн як FeCO 3 . Пірит , або залізний колчедан, FeS 2, який зустрічається у великій кількості, рідко застосовується в металургії, оскільки чавун з нього виходить дуже низької якості внаслідок великого вмісту сірки (в значних кількостях залізний колчедан використову ють для виробництва сірчаної кислоти). Кобальт і Нікель-малопоширені елементі.Їх важливі мінерали:кобальтовий блиск CoAsS та нікелін NiAs.

**Фізичні властивості Феруму, Кобальту та Ніколу**

Це сріблясто - білі метали з сіруватим (ферум), рожевим (кобальт) і жовтуватим (нікол) відблиском. Чисті метали пластичн і, але навіть незначна кількість домішок (головним чином С) підвищує їх твердість і крихкість, що особливо помітно у кобальту. Для феруму і кобальту характерний поліморфізм, в той час як нікол – мономорфний. Відомі чотири поліморфні модифікації заліза: α - , β - , γ - та δ - залізо. Поліморфні перетворення заліза супроводжуються зміною кристалічної решітки та фізичних властивостей заліза. Наприклад, перехід α - і β - заліза в γ - модифікацію супроводжується зміною кристалічної решітки із об ’ємно - центровано ї на гранецен тровану, причому густина металу зростає від 7,86 до 8,1 г/см 3 . Всі три метали – феромагнітні. Магнітні моменти атомів однаково орієнтовані, тому самовільно намагнічуються навіть при відсутності зовнішнього магнітного поля. При нагріванні до певної температури (точки Кюрі) феромагнітні властивості зникають і метали стають парамагнітними. Перехід феромагнетика в пармагнетик не супроводжується перебудовою кристалічної структури, і є фазовим переходом 2 роду. У дрібнодисперсному стані ці метали пірофорні – самозаймаються на повітрі. В 1925 р. англійський хімік М.Реней приготував сплав металу з алюмінієм, взявши обидва компоненти в еквімолярних кількостях (рівних по числу молей). Потім, подрібнивши сплав, він обробив його надлишком розчину лугу. Отримав чорний порошкоподібний металічний порошок. Реней промив його водою і поставив сушитися на столі, а сам пішов обідати. По в ернувшись пізніше, ніж зазвичай, з кафе, хімік виявив, що вся лабораторія в диму – загорівся лабораторний дерев’яний стіл, якраз в том у місці, де він залишив фільтрувальний папір з чорним порошком. Це свідчить про пірофорні властивості дрібнодисперсного порошкоподібного нікелю який стали називати нікель Ренея .

**Хімічні властивості Феруму , Кобальту та Ніколу**

За хімічною поведінкою всі три метали відносять до металів середньої активності. В ряду стандартних електродних потенціалів вони розташовані лівіше водню, між цинком і станумом. 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: 4 Fe + 6 H 2 O + 3 O 2 → 4 Fe ( OH ) 3

Кобальт та нікель в корозійному відношенні стійкіші. При нагріванні метали реагують з киснем, хлором, сіркою, бромом, азотом та ін.

Fe + O 2 → Fe 3 O 4 Ni + O 2 → NiO (CoO )

Особливо легко залізо взаємодіє з хлором, оскільки FeCl 3 леткий і не утворює захисної плівки на поверхні металу: Fe + Cl 2 → FeCl 3

Фториди даних металів на відміну від хлоридів, нелеткі, тому Fe , Co , і особливо Ni стійкі до дії фтору. Нікель не руйнується фтором навіть при температурі кольору жару, тому з нього виготовляють хімічну апаратуру, яка стійка в атмосфері фтору. Хлоридна і розведена сульфатна кислоти окиснюють ферум до Fe ( II ): Fe + HCl → FeCl 2 + H 2 ↑ У водних розчинах Fe ( II ) існує у вигляді аквакомплексів блідо - зеленого кольору [Fe(H 2 O) 6 ] 2+ . З розведеною HNO 3 (30%) залізо вступає в наступну реакцію: Fe + 4HNO 3( разб .) = Fe(NO 3 ) 3 + NO↑ + 2H 2 O

Концентровані HNO 3 і H 2 SO 4 пасивують три метали з утворенням на поверхні оксидного шару. Водні розчини лугів на залізо не діють.

**Сполуки елементів**

Метали утворюють оксиди FeO , CoO , NiO , які проявляють основні властивості, вони не розчиняються у воді та лугах, легко взаємодіють з кислотами, утворюючи солі Е 2+ . Слід мати на увазі, що FeO як такий не існує, існує нестехіометрична фаза Fe 0,95 O – вюстит, в якій крім Fe 2+ міститься ще й Fe 3+ . Даним оксидам відповідають наступні основи: Fe ( OH ) 2 – білий Со(ОН) 2 – рожевий Ni (ОН) 2 – зелений Гідроксид заліза (ІІ) Fe ( OH ) 2 отримують дією лугів на розчини солей заліза (ІІ):

FeSO 4 + 2 NaOH → Fe ( OH ) 2 ↓ + Na 2 SO 4

Він легко окислюється киснем повітря до червоно - бурого гідроксиду заліза (ІІІ) : 4 Fe(OH) 2 + O 2 + 2H 2 O → 4Fe(OH) 3

Для того, щоб отримати неокиснений гідроксид, реакцію потрібно проводити, наприклад під шаром бензолу. Для кобальту така реакція характерна в меншій мірі, а для ніколу взагалі не характерна. Ступінь окиснення +3 більш характерна для феруму, сполуки кобальту +3 і Ni +3 – сильні окисники. Оксид заліза (ІІІ) Fe 2 O 3 – червоно - бурий порошок, має амфотерні властивості: HFeO 2 = F e 2 O 3 •H 2 O = 2Fe О (OH) метаферитна кислота метагідроксид заліза (ІІІ) 2H 3 FeO 3 = Fe 2 O 3 •3H 2 O = 2Fe(OH) 3

При окисленні гідроксиду заліза (ІІІ) у лужному середовищі утворюються солі залізної кислоти – феррати ( у вільному стані ця кислота невідома). 2Fe(OH) 3 + 10KOH + 3Br 2 → 2K 2 FeO 4 + 6KBr + 8H 2 O

Ферати термічно нестабільні і при невеликому нагріванн і (100 – 200 0 C ) перетворюються у метаферити: 4 K 2 FeO 4 → 4 KFeO 2 + 2 K 2 O + 3 O 2 У вільному стані кислота H 2 FeO 4 та оксид FeO 3 не виділені. Всі ферати – сильні окисники (сильніші, ніж перманганат калію). У заліза виражена здатність утворювати комплексні сполуки ( координаційне число феруму – 6) . Із комплексних сполук феруму особливий інтерес викликають гексаціаноферат(ІІ) калію ( жовта кров’яна сі ль) та гексаціаноферат(ІІІ) калію ( червона кров’яна сіл ь), які отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза. Жовта кро в’яна сіль утворюється при дії ціаніду калію на хлорид заліза (ІІ): FeCl 2+2KCN→ Fe(CN)2↓+2 KCl Fe (CN)2+4 KCN→K4[Fe(CN) 6 ] При обробці розчину цієї солі концентрованим розчином FeCl 3 утворюється синій осад [гексаціаноферат(ІІ) заліза – берлінська лазур ]:

3K 4 [Fe(CN) 6 ] + 4 FeCl 3 → Fe 4 [Fe(CN) 6 ] 3 ↓ + 12KCl

Червону кров’яну сіль отримують дією ціаніду калію на хлорид заліза (ІІІ): FeCl 3 + 6KCN → K 3 [Fe(CN) 6 ] + 3KCl

При обробці солей заліза ( ІІІ ) розчином червоної кров ’ яної солі отримують осад інтенсивно - синь ого кольору [ гексаціаноферат(ІІІ) заліза – турнбулеву синь ]:

3FeSO 4 + 2 K 3 [Fe(CN) 6 ] → Fe 3 [Fe(CN) 6 ] 2 + 3K 2 SO 4

Червона кров ’я на сіль – якісний реактив на іони Fe 2+ . Для металів тріади феруму характерне утворення карбонілів – сполук із СО. Саме ці карбоніли були отримані найпершими (наприкінці 18 - поч. 19 ст.). Пентакарбонілферум Fe ( CO ) 5 – летка рідина світло - жовтого кольору Со 2 (СО) 8 – кристалічна речовина жовтогарячого кольору Тетракарбонілнікол Ni ( CO ) 4 – рідина, безбарвна Елементи тріади феру му утворюють типові подвійні солі типу шенітів і галунів. З перших найбільш відомою є сіль Мора ( NH 4 ) 2 SO 4 ∙ FeSO 4 ∙ 6 H 2 O . Вона є найбільш стійкою сполукою феруму(ІІ), яка не вивітрюється, не втрачає воду на повітрі і використовується для приготування станд артних розчинів в лабораторній практиці. Галуни відомі тільки для феруму та кобальту, наприклад ферумамонійні галуни ( NH 4 ) 2 SO 4 ∙ Fe 2 ( SO 4 ) 3 ∙ 24 H 2 O , кобальтокалієві галуни К 2 SO 4 ∙ Со 2 ( SO 4 ) 3 ∙ 24 H 2 O і т.п. Ще однією особливістю металів тріади феруму є утворення так званих сендвічевих сполук – наприклад комплексу феруму з циклопентадієном.

**Отримання**

Залізо отримують із руд шляхом відновлення. Відновлення може проводи тись воднем при нагріванні: Fe 2 O 3 + 3Н 2 → 2 Fe + 3Н 2 O

Чисте залізо отримують і термічним розкладом пентакарбонілу заліза Fe(CO)5 без доступу повітря при температурі вище 140 ° С та електролізом водного розчину FeCl 2 при 30 ° С. Технічно чисте залізо одержую ть алюмо чи кремнійтермічним відновленням : Fe 2 O 3 + 2 Al → 2 Fe + Al 2 O 3

Залізо високого ступеня чистоти отримують методом зонної плавки . Виплавку чавуну проводять у доменних печах. При неповному згорянні коксу утворюється оксид вуглецю (ІІ): С + О 2 → СО 2 ↑ С О 2 + С → 2СО ↑ Оксиди заліза відновлюють СО та вугіллям. Найважливіші стадії доменного процесу можна представити рівняннями: 3 Fe 2 O 3 + СО → 2 Fe 3 O 4 + СО 2 Fe 3O 4 + СО → 3 FeO + СО 2 FeO + СО → Fe + СО 2 FeO + С → Fe + СО

Залізо при переміщенні у більш гарячу части ну печі насичується вуглецем і утворюється чавун. Чавун плавиться і стікає в нижню частину, а шлаки у рідкому стані накопичуються на поверхні чавуну і запобігають його від окислення. Виплавка чавуну суттєво прискорюється і полегшується при вдуванні збагаченого киснем повітря. Чавун містить близько 93 мас.% заліза, 4 мас.% вуглецю, а також домішки кремнію, фосфору, сірки. Із чавуну отримують сталь . В електричних печах, які дозволяють краще регулювати процес, виплавляють спеціальні леговані сталі. Легуючими д обавками можуть слугувати хром, марганець, нікель, молібден, вольфрам, ванадій та ін. Такі сталі набувають твердості та в’язкості, жаростійкості та ін. цінних властивостей. Поверхні стальних виробів іноді піддають цементації (насиченню вуглецем), азотуванню (нагріванню в атмосфері аміаку), ціануванню (збагаченню вуглецем та азотом). У результаті цього поверхня виробів набуває твердість, стійкість до зношування та корозії. - сульфідні та арсенідні руди ніколу та кобальту шляхом обпалювання переводять в оксиди , а їх відновлюють до металів вугіллям в електропечах;