

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ТРИАДА ЖЕЛЕЗА

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Нижегород
2012

УДК 546
ББК 24

Триада железа: Составитель: А.А.Сибиркин. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – с.

Рецензент:

В методической разработке представлен программный материал, относящийся к химии железа, кобальта, никеля и их соединений.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

Химические элементы Fe, Co, Ni

Строение атомов и валентные возможности

	Электронная конфигурация	Степени окисления
Fe	$4s^2 3d^6$	+2, +3, +6
Co	$4s^2 3d^7$	+2, +3
Ni	$4s^2 3d^8$	+2, +3

Нахождение в природе

	Fe	Co	Ni
Распространенность, % масс.	4.6	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

Железо – распространенный элемент. Большая часть железа встречается в природе в составе силикатных и алюмосиликатных руд. Оксид железа (III) придает песку желтую или коричневую окраску. Рудными минералами железа являются оксидные, сульфидные и карбонатные минералы.

Fe_2O_3	красный железняк, гематит
Fe_3O_4	магнитный железняк, магнетит
FeOOH	бурый железняк, лимонит, гетит
$FeCO_3$	сидерит
FeS_2	пирит, марказит

Важнейшие минералы кобальта и никеля:

$CoAsS$	кобальтин
$CoAs_3$	скуттерудит
$CoAs_{3-2}$	смальтин
$CoAs_2$	сафлорит
Co_3S_4	линеит
NiS	миллерит
Ni_3S_4	полидимит
$(Ni,Fe)S_2$	бравоит
$(Fe,Ni)_9S_8$	железо-никелевый колчедан, пентландит
$NiAs$	никелин, никколит
$NiAs_{3-2}$	хлоантит
$NiAsS$	герсдорфит

Биологическая роль

Железо Fe^{+2} входит в состав гемоглобина крови, который обеспечивает процесс переноса O_2 к органам и тканям.

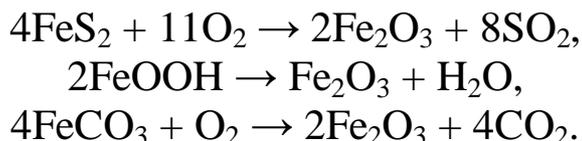
Кобальт Co^{+2} входит в состав витамина B_{12} – цианкобаламина, который обеспечивает процесс кроветворения и работу желез внутренней секреции.

Простые вещества железо, кобальт, никель

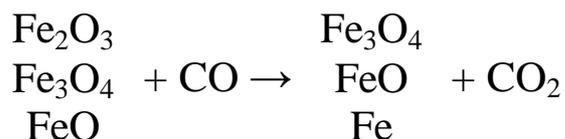
Получение

Fe:

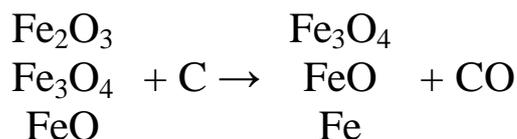
Сернистые руды железа обжигают, оксидные руды прокаливают для удаления летучих веществ.



Оксид железа Fe_2O_3 восстанавливают до металла в доменном процессе. Доменная печь представляет собой цилиндрический реактор высотой 50 – 80 м и диаметром 5 – 12 м. В доменную печь поступает сверху смесь Fe_2O_3 с коксом и известняком. В нижнюю часть печи (горн) подают разогретый воздух. За счет сгорания кокса в горне развивается температура до 1800 °С. Продуктом сгорания угля в этих условиях является монооксид углерода, который поднимается вверх и разогревает шихту. В верхней части печи температура снижается до 300 °С. Начиная с середины печи, где температура становится меньше 800 °С, монооксид углерода начинает восстанавливать оксиды железа.

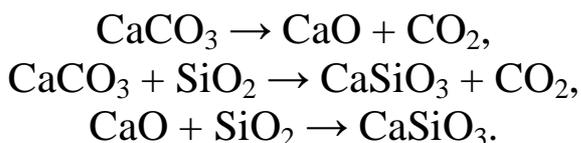


В нижней части печи, где температура превосходит 800 °С, оксиды железа восстанавливаются коксом до простого вещества железа, которое расплавляется и растворяет углерод (в форме цементита Fe_3C) и примеси элементов (серу, фосфор, кремний, марганец, титан, ванадий).



Получаемый расплав (чугун) сверху оказывается покрытым расплавленным шлаком, содержащим преимущественно силикат

кальция CaSiO_3 . Он образуется при взаимодействии карбоната (или оксида) кальция с диоксидом кремния, содержащимся в руде.



Чугун и шлак по мере их накопления удаляют из доменной печи через летки (отверстия с желобами). Шлак после застывания и измельчения применяется в производстве цемента, а чугун перерабатывают на сталь.

Превращение чугуна в сталь (аффинаж железа) предполагает извлечение из расплавленного железа большей части примесей. Примеси неметаллов придают чугуну хрупкость. Растворенные в чугуне металлы являются ценным металлургическим сырьем. Передел чугуна в сталь проводится конвертерным методом или плавкой в мартеновских печах.

Конвертер представляет собой грушевидный опрокидывающийся реактор, в который помещают расплавленный чугун (20 – 60 тонн) и в течение 10 – 20 минут пропускают воздух, обычно обогащенный кислородом. В результате часть примесей (углерод и сера) переходят в газообразные продукты (CO_2 и SO_2), другая часть вместе с оксидом железа образует конвертерный шлак. Химизм перedelных процессов определяется условиями аффинажа.

По Бессемеру (в так называемом кислом процессе по кислотной природе внутренней обкладки конвертера) перерабатывают чугуны с высоким содержанием кремния и малым содержанием серы и фосфора. Кремний окисляется до SiO_2 , железо и марганец частично превращается в FeO и MnO , и эти оксиды далее образуют шлак, содержащий FeSiO_3 и MnSiO_3 .

По Томасу (в так называемом основном процессе по основной природе внутренней обкладки конвертера) перерабатывают чугуны с высоким содержанием серы и фосфора. В процессе аффинажа в конвертер добавляют CaO для связывания оксида фосфора в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В шлаке вместе с ним накапливаются CaSiO_3 , FeSiO_3 , CaTiO_3 , FeTiO_3 , FeV_2O_4 и другие соединения, содержащие ценные металлы.

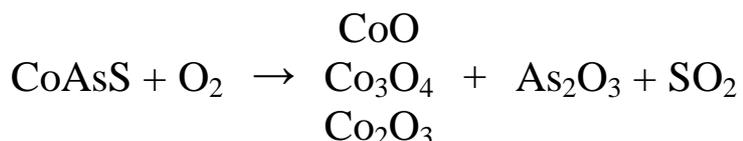
По Мартену получение стали производится в подовой печи. Чугун (часто вместе с металлоломом) расплавляют расположенными сверху горелками. В мартеновскую печь добавляют CaO или CaCO₃ для связывания примесей в основном процессе. В процессе плавки (5 – 8 часов) состав расплава неоднократно контролируют лабораторными испытаниями и корректируют добавкой лигатур. Ферросилиций и ферромарганец (раскислители) используют для удаления остатков кислорода. Феррохром, феррованадий, ферротитан, ферромolibден, ферровольфрам вводят в расплав для получения стали заданного состава и качества.

Полученную сталь используют для получения отливок (заготовок увеличенных размеров для механической обработки на токарных, фрезерных, сверлильных станках) или проката (пруток, лист, полоса, уголок, труба, швеллер, двутавр).

Получение высокочистого Fe основано на превращении простого вещества в пентакарбонил Fe(CO)₅ действием монооксида углерода, последующей очистке этого соединения дистилляцией и его разложением на исходные вещества.

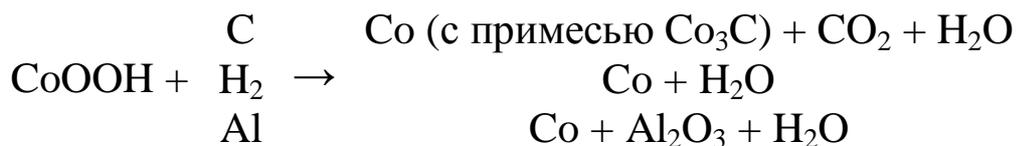
Co:

Сернистые и мышьяковистые руды Co обогащают магнитным методом или флотацией и подвергают обжигу:

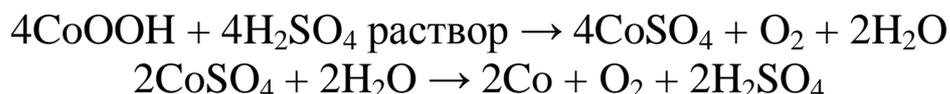


Вместе с оксидами кобальта в твердом остатке содержатся PbO, CuO, Bi₂O₃, Fe₃O₄, NiO, частично As₂O₃. Твердый продукт растворяют в HCl. Осадок PbCl₂ отделяют, в растворе остаются CuCl₂, BiCl₃, FeCl₂, FeCl₃, NiCl₂, H₃AsO₃. Действием H₂S из солянокислого раствора осаждают CuS и Bi₂S₃. Далее добавляют избыток Ca(OH)₂ и обрабатывают раствор Cl₂. При этом сначала осаждаются CaHAsO₄ и Fe(OH)₃, а затем CoOOH и NiOOH.

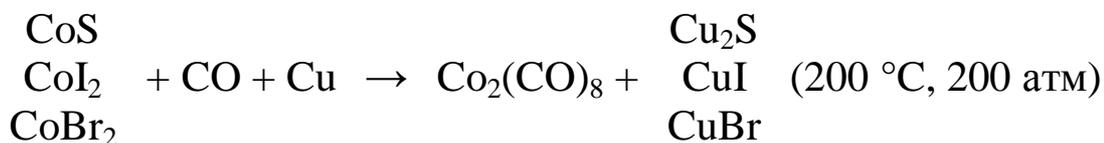
Оксид-гидроксид кобальта CoOOH далее восстанавливают:



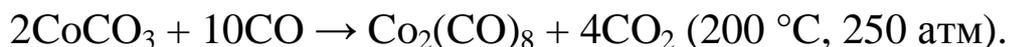
По другому методу CoOOH растворяют в растворе серной кислоты, полученный раствор подвергают электролизу:



Высокочистый Co получают термическим разложением октакарбонила дикообальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, который получают:

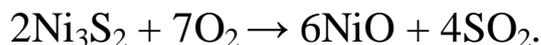


или



Ni :

Никелевые сульфидные руды содержат большое количество Cu и Fe . Их обогащают флотацией и подвергают пиролизу. Сульфиды превращаются в Ni_3S_2 , Cu_2S и FeS , часть серы удаляется в виде паров. Полученную смесь сульфидов сплавляют с Na_2S . Образуются два слоя, которые не смешиваются. Первый слой – раствор Cu_2S и FeS в Na_2S , его перерабатывают на медь. Вторым слоем – раствор Ni_3S_2 в Na_2S . Его отделяют и обрабатывают водой для удаления Na_2S . Остаток Ni_3S_2 обжигают:



Оксид никеля NiO восстанавливают до металла углем, водородом или аммонием. Черновой никель подвергают электрохимическому рафинированию. Анодные шламы содержат Se , Te , Cu , платиновые металлы, Ag и Au .

По другому способу оксид никеля NiO растворяют в H_2SO_4 с последующим электролизом раствора NiSO_4 с никелевым катодом и графитовым анодом.

Высокочистый Ni получают карбонильным методом. При 100 °С и повышенном давлении СО получают тетракарбонил никеля Ni(CO)₄, который очищают перегонкой и подвергают термическому разложению на исходные вещества при 250 °С.

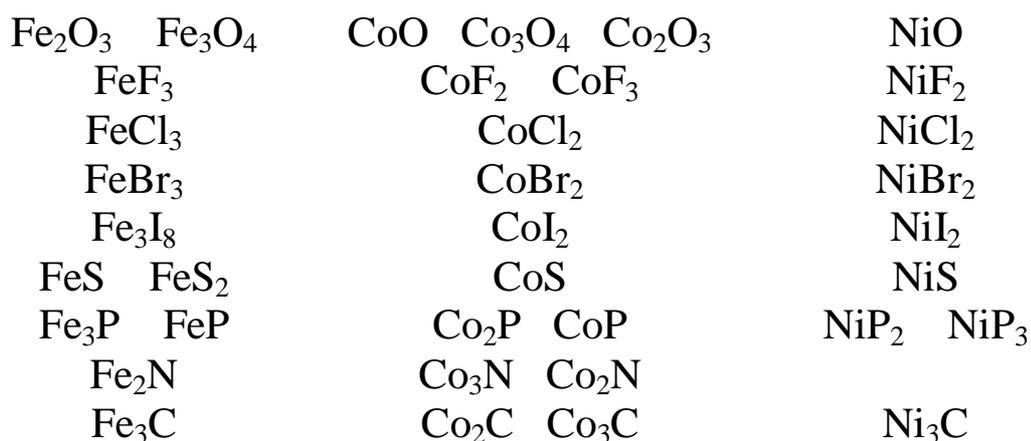
Физические свойства

Тяжелые тугоплавкие металлы, притягиваются магнитом, образуют магнитные сплавы.

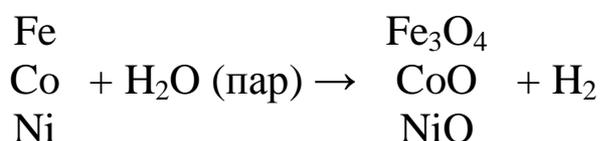
Химические свойства

Реакционная способность снижается от Fe к Ni, что согласуется с увеличением значений стандартных электродных потенциалов $M - 2e^- \rightarrow M^{2+}$ в водных растворах.

1. Реакции с простыми веществами.



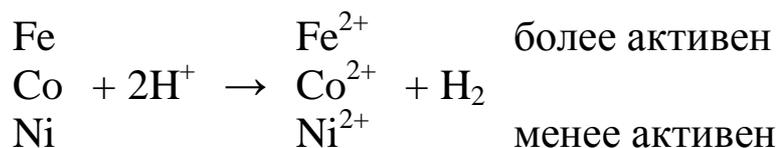
2. Действие воды и кислот.



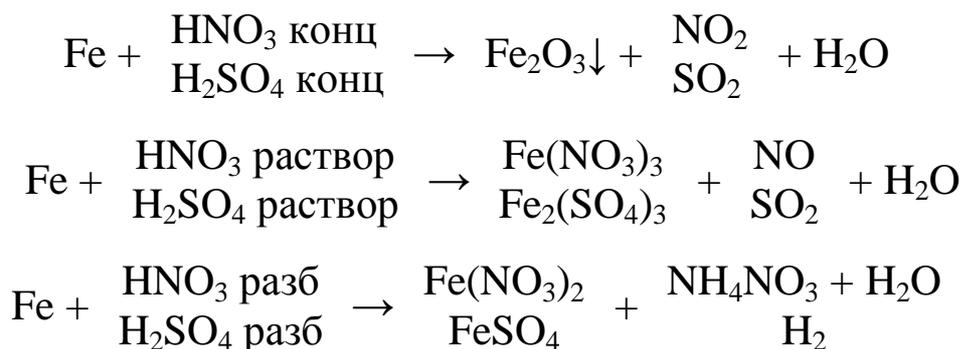
В водном растворе на воздухе медленно протекает процесс коррозии железа, кобальт и никель практически не корродируют:



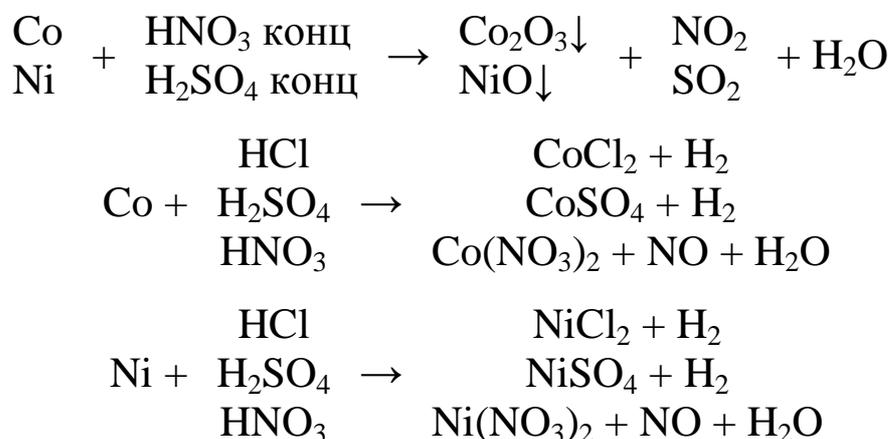
При взаимодействии с кислотами-неокислителями образуется водород:



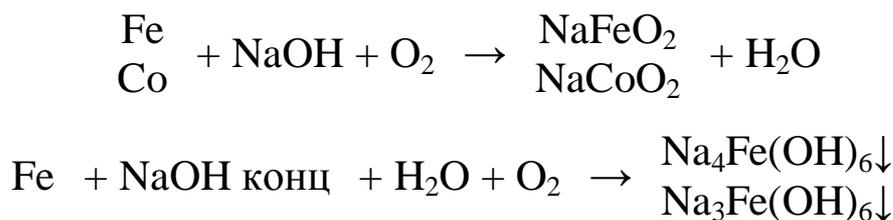
Fe пассивируется концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 , но с кислотами средних концентраций дает соли Fe^{+3} . Разбавленные кислоты переводят железо в Fe^{+2} .



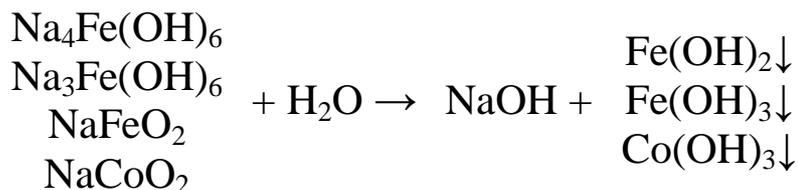
Co и Ni пассивируются концентрированными H_2SO_4 и HNO_3 , медленно реагируют с растворами HCl и H_2SO_4 и быстро с раствором HNO_3 :



С щелочами (с расплавами и медленно с концентрированными растворами) на воздухе реагируют Fe и Co:



Добавление воды к продуктам реакций приводит к гидроксидам:



Применение

Fe:

1. Главный конструкционный материал в машиностроении, строительстве, водоснабжении, отоплении.
2. Компонент магнитных сплавов в электротехнике.

Co:

1. Добавка к сталям.
2. Получение магнитных сплавов.
3. Вяжущий компонент твердых сплавов на основе карбидов WC (сплав ВК, победит) и TaC (сплав ТК).

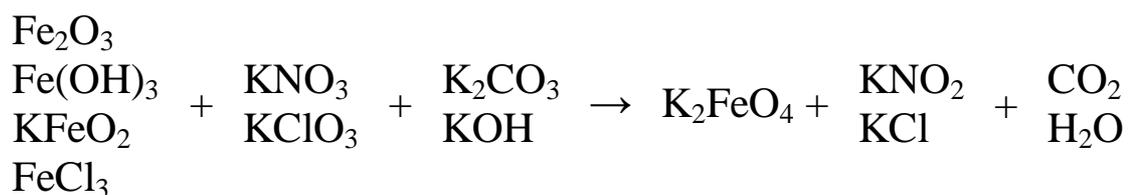
Ni:

1. Покрытие металлов (декоративное по подслою меди).
2. Получение сплавов: нихром (с Cr) – для электротехники, мельхиор и нейзильбер (с Cu) – изготовление столовых приборов, чеканка монет.
3. Катализатор гидрирования, в том числе в виде сплава LaNi₅.
4. Материал анодов для получения O₂ электролизом щелочей.
5. Материал для работы с фтороводородом и фтором (благодаря устойчивости поверхностной пленки NiF₂).

Соединения Fe⁺⁶

Получение

Действие сильных окислителей в щелочной среде на соединения Fe⁺³ в водном растворе или расплаве.



Строение

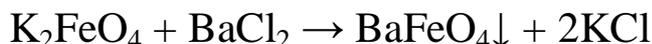
Анион FeO₄²⁻ тетраэдрического строения. Феррат калия изоморфен хромату K₂CrO₄ и сульфату калия K₂SO₄.

Физические свойства

Твердые вещества красно-фиолетового цвета (K₂FeO₄ и BaFeO₄).

Химические свойства

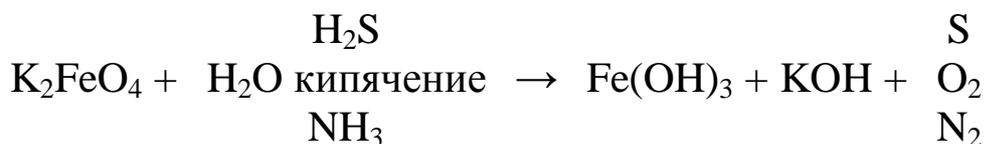
1. Обменные реакции не характерны, в водных растворах феррат-ион неустойчив.



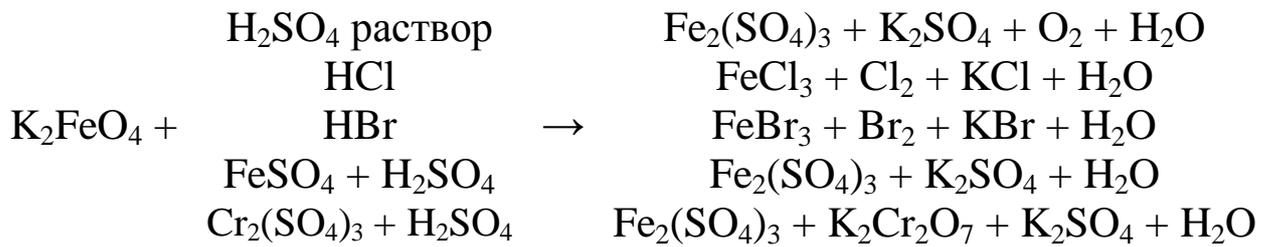
Кислота H₂FeO₄ и ее ангидрид FeO₃ неизвестны.

2. Выраженные окислительные свойства. Восстанавливаются до соединений Fe (+3).

В нейтральном или щелочном растворах:



В кислой среде окислительная активность ферратов усиливается.



Применение

Не находят.

Соединения Fe, Co, Ni (+3)

Более характерны для Fe и Co, менее – для никеля. В этом ряду усиливаются окислительные свойства таких соединений.

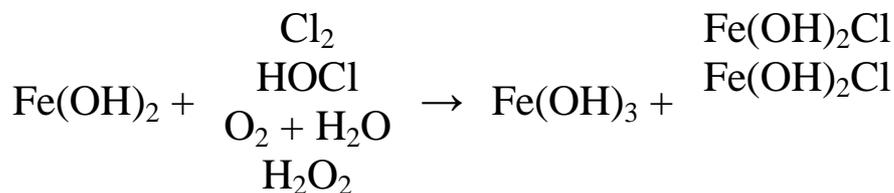
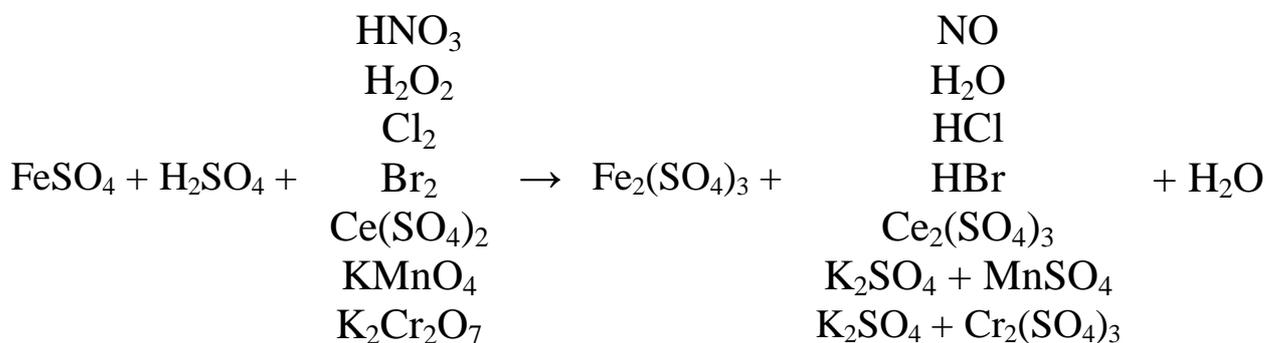
Получение

Соединения Fe⁺³.

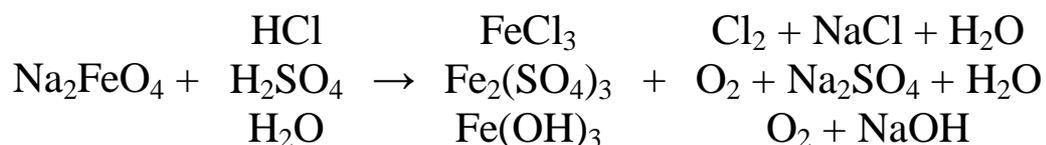
1. Взаимодействие простых веществ (для оксидов и некоторых галогенидов Fe и Co (см. химические свойства простых веществ).

2. Действие кислот-окислителей на Fe (HNO₃, H₂SO₄ средних концентраций (см. химические свойства простых веществ).

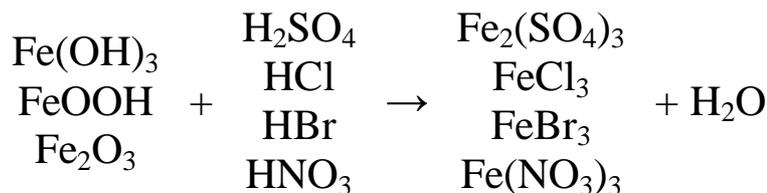
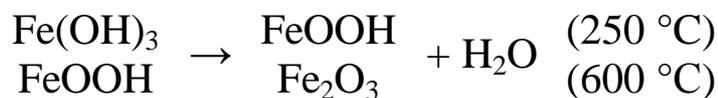
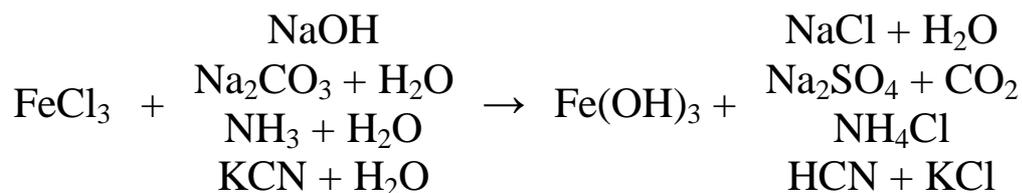
3. Окисление соединений Fe⁺²:



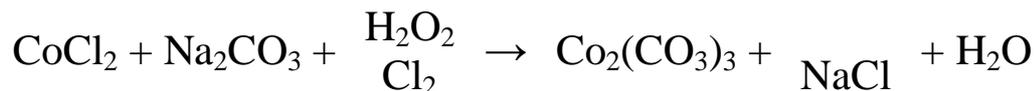
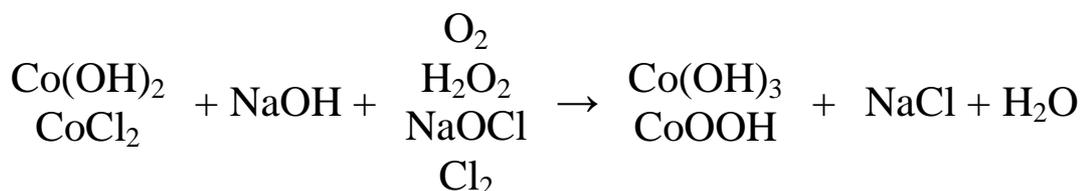
4. Восстановление соединений Fe⁺⁶.



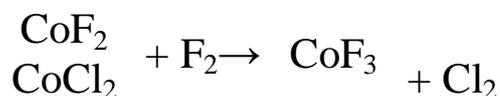
5. Обменные реакции:

Соединения Co^{+3} :

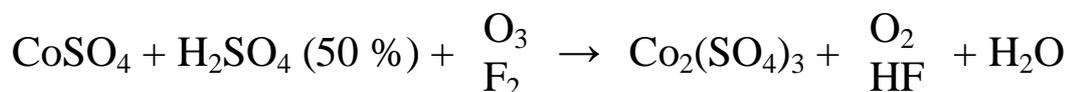
1. Окисление соединений Co^{+2} (как правило, в щелочной среде):



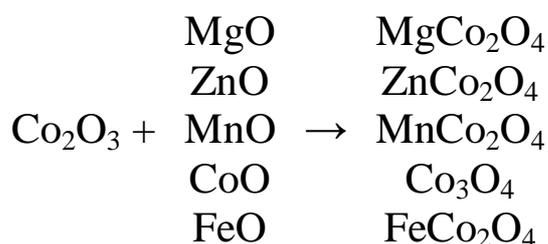
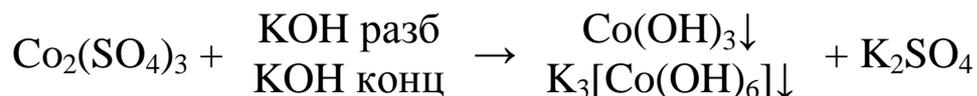
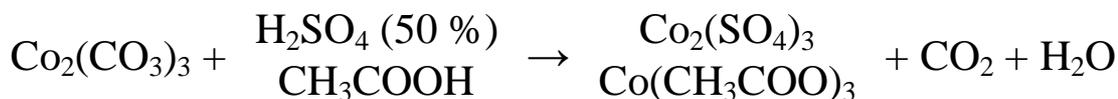
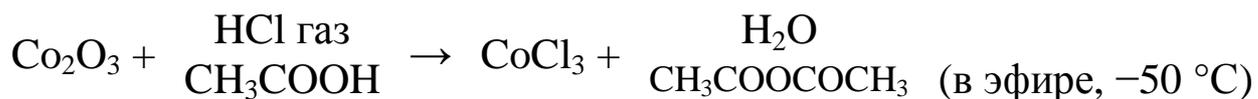
2. Окисление соединений $\text{Co} (+2)$ в безводном состоянии:



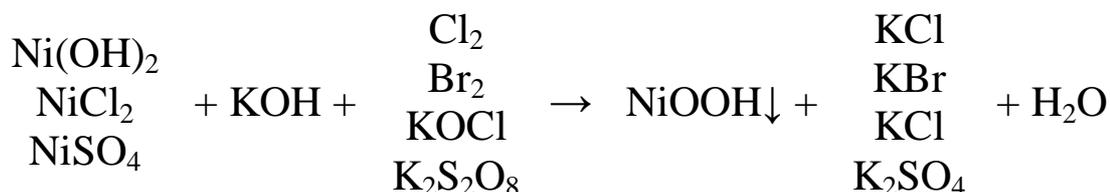
3. Окисление в кислой среде:



4. Обменные реакции:



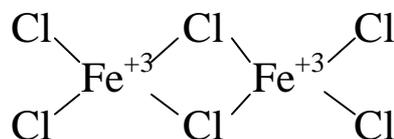
Соединения Ni^{+3} . Изучено одно производное NiOOH :



Строение

FeF_3 обладает кубической решеткой типа ReO_3 .

FeCl_3 , FeBr_3 являются димерами:



В комплексных соединениях (гидратных, цианидных, гидроксидных, аммиачных, фторидных) координационное число иона железа обычно равно 6.

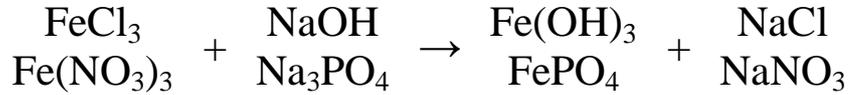
Физические свойства

Твердые окрашенные вещества, безводный FeCl_3 летуч.

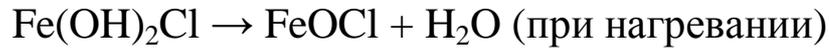
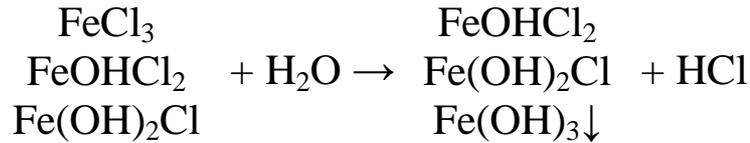
Химические свойства

1. Обменные реакции более характерны для Fe^{+3} .

1а. Осаждение гидроксидов и малорастворимых солей:



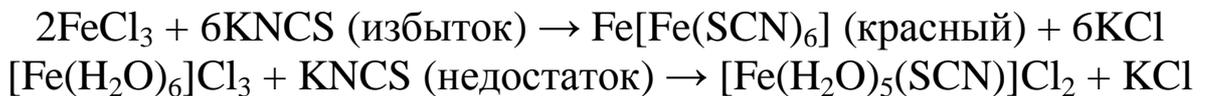
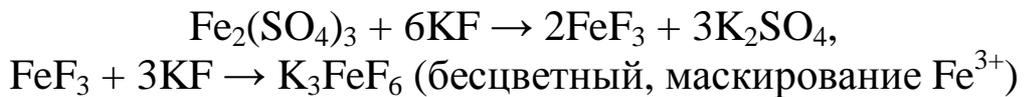
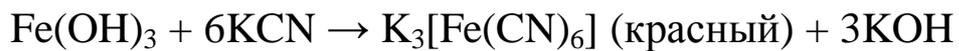
1б. Гидролиз солей протекает по ступеням:



1в. Совместный гидролиз солей:



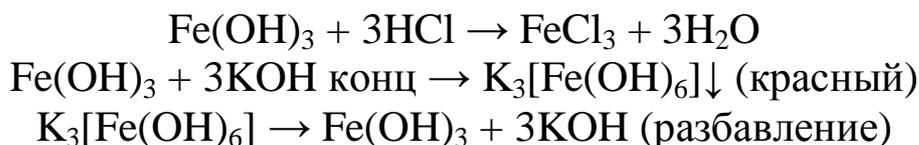
1г. Образование комплексных соединений. В растворе устойчивы фторидные, цианидные, роданидные, оксалатные, с ЭДТА и ацетилацетоном (хелатные) комплексные соединения.



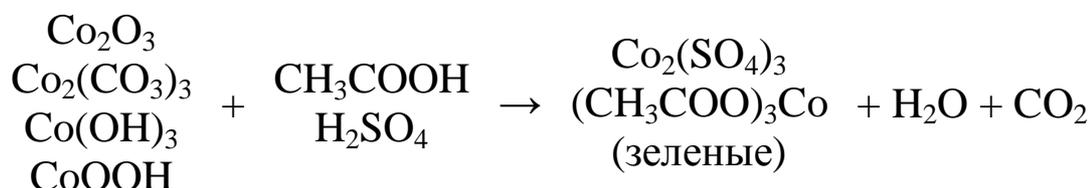
Цианидные комплексы интересны в качественном анализе:



1д. Амфотерность соединений Fe^{+3} . Основные свойства преобладают над кислотными:



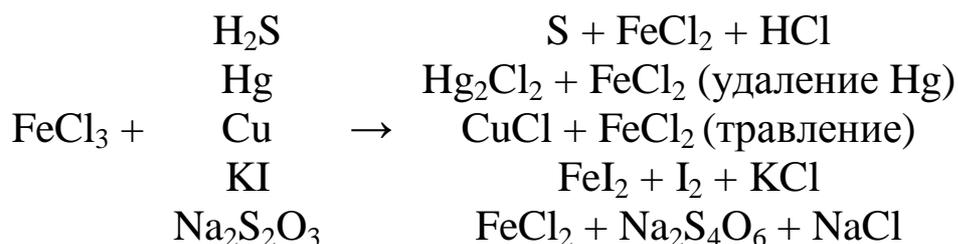
1е. Для Co^{+3} – растворение оксида, гидроксида, карбоната в кислотах:

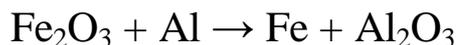
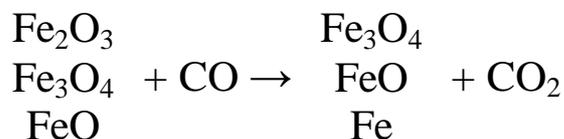
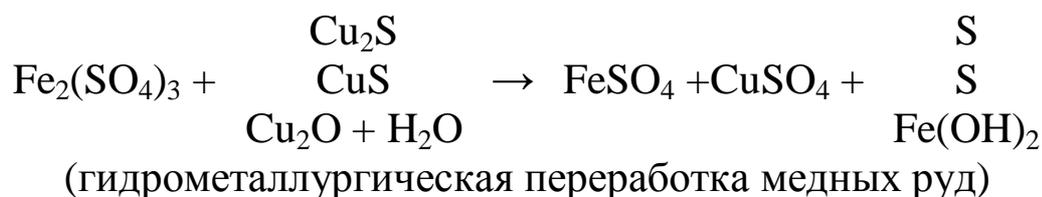


1ж. Для Co^{+3} известные многочисленные комплексные соединения – аммиачные, нитритные, цианидные, смешанные, многоядерные. Их получают исходя из соединений Co^{+2} (см. далее).

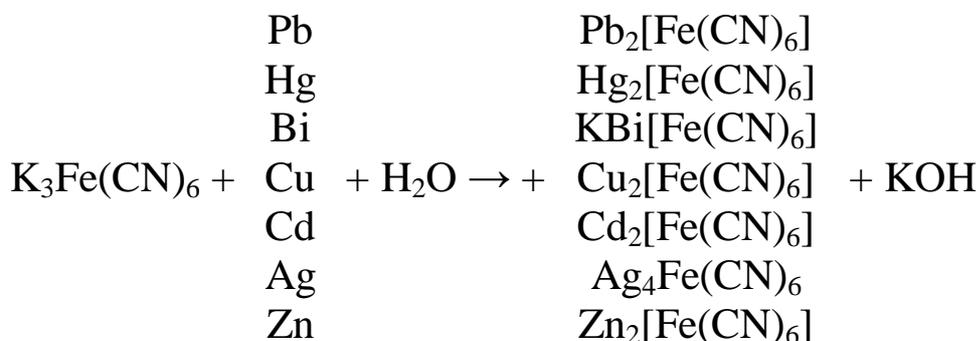
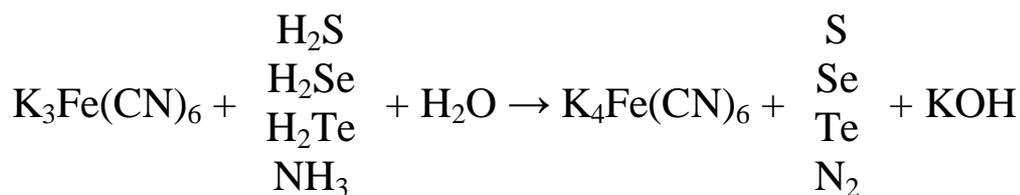
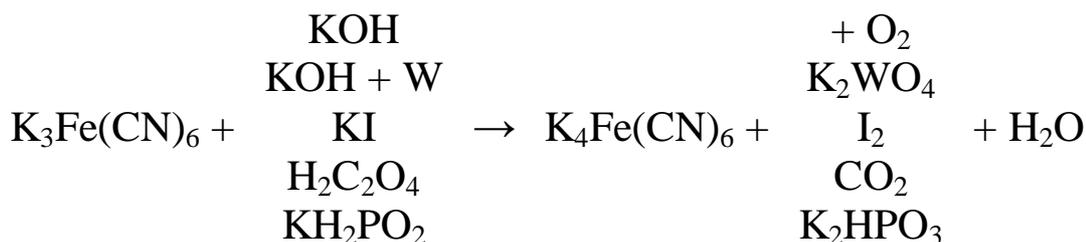
1з. Для Ni^{+3} обменные реакции нехарактерны.

2. Окислительно – восстановительные реакции. Fe^{+3} – окислитель средней силы, Co^{+3} и Ni^{+3} – очень сильные окислители, особенно в кислых средах. Продуктами их восстановления являются простые вещества (в процессах восстановления при высокой температуре) или производные этих элементов в состоянии окисления (+2) в водном растворе.

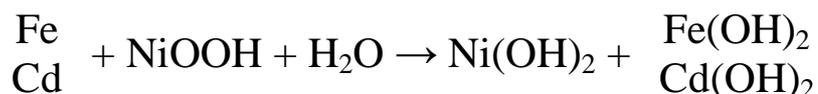
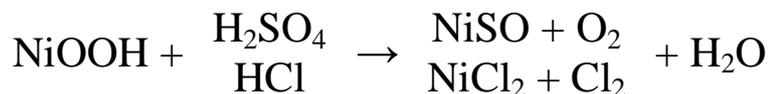




Гексацианоферраты (III) обладают окислительными свойствами и восстанавливаются до гексацианоферратов (II). Окислительная активность $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ не зависит от реакции среды, этот ион не снижает окислительного действия в щелочных средах. Щелочные среды облегчают окисление других веществ (и эти реакции многочисленны).



2б. Соединения Co^{+3} и Ni^{+3} окисляют в кислых средах. Окислительное действие NiOOH в щелочной среде используется в работе щелочных аккумуляторов.



2в. Соединения Fe^{+3} могут быть окислены в щелочной среде до Fe^{+6} (см. получение соединений Fe^{+6}).

Применение

Fe_2O_3 – магнитный материал в электротехнике.

FeCl_3 и FeBr_3 (безводные) – катализаторы электрофильного замещения в органической химии.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – травление Cu , дезактивация Hg .

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – гидрометаллургия Cu .

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – инициатор свободнорадикальных реакций в растворах.

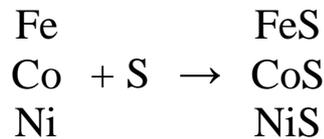
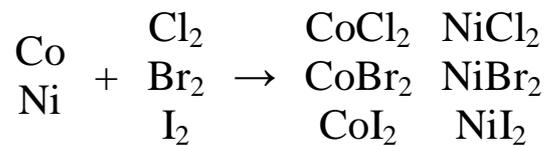
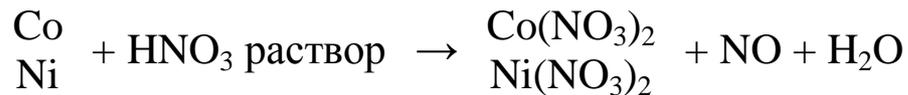
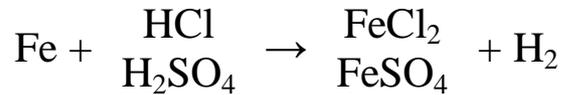
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – реагент на K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

NiOOH – окислитель в щелочных аккумуляторах.

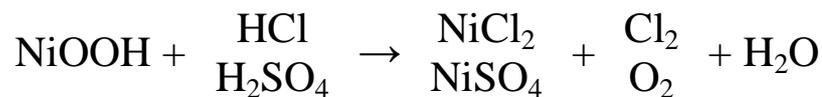
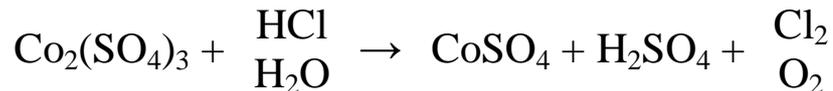
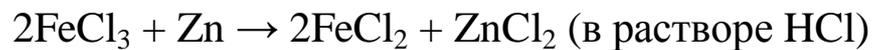
Соединения Fe, Co, Ni (+2)

Получение

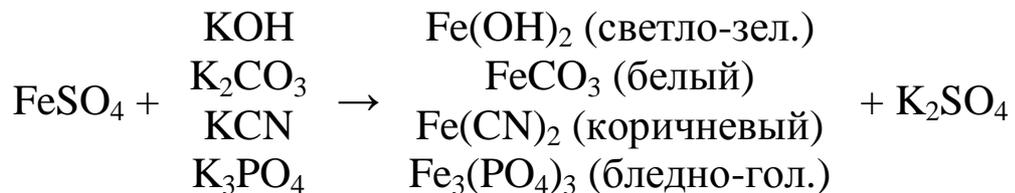
1. Из простых веществ действием кислот-неокислителей (для Fe), сильных кислот (любых для Co, Ni), и неметаллов:

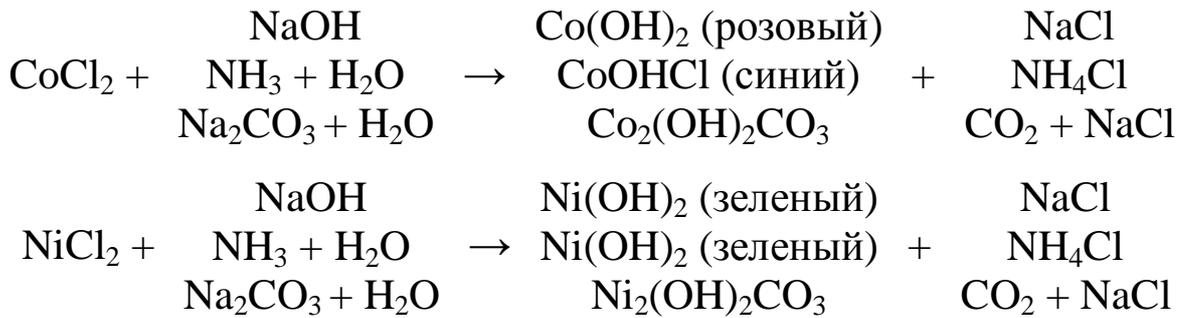


2. Восстановление соединений Fe, Co, Ni (+3) в растворе.

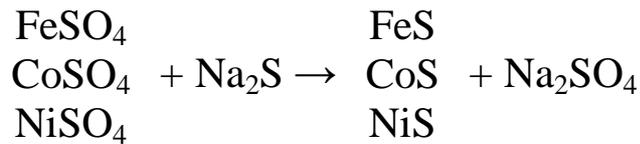


3. Обменные реакции в растворе.





Осаждение сульфида FeS происходит в нейтральной среде, CoS и NiS – в слабокислой.



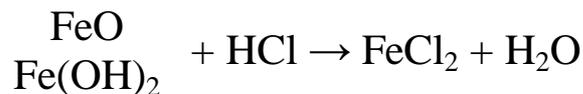
Физические свойства

Твердые вещества. Гексааквакатионы окрашены для Fe⁺² – в бледно-зеленый, Co⁺² – в розовый, Ni⁺² – в зеленый цвета.

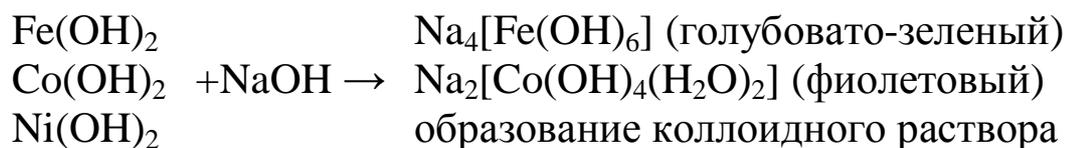
Химические свойства

1. Обменные реакции.

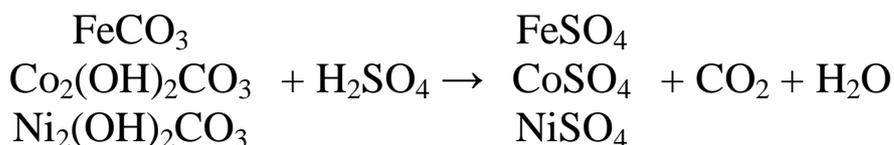
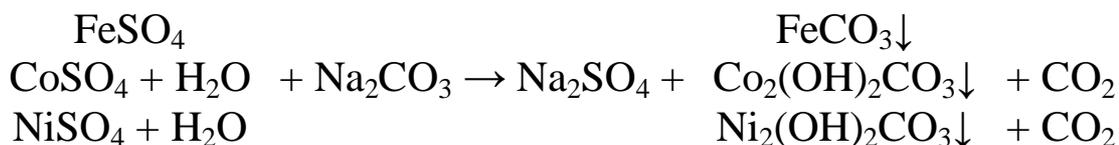
1а. Гидроксиды Fe, Co, Ni (+2) осаждаются действием на растворы солей этих элементов щелочами или аммиаком (Co⁺² образует основную соль). Оксиды и гидроксиды обладают выраженными основными свойствами.



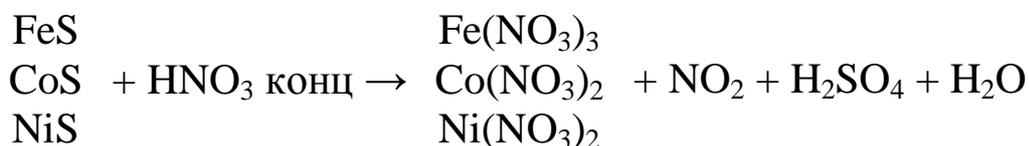
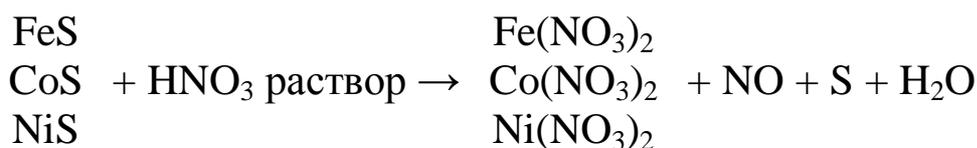
Осадки гидроксидов нерастворимы в растворах щелочей. Частичный переход их в раствор возможен действием концентрированных щелочей при нагревании. Разбавление раствора приводит к исходным веществам.



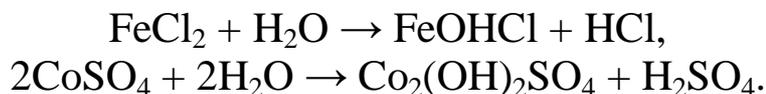
Карбонаты щелочных элементов осаждают средние и основные соли (вследствие гидролиза по катиону), которые реагируют с сильными кислотами.



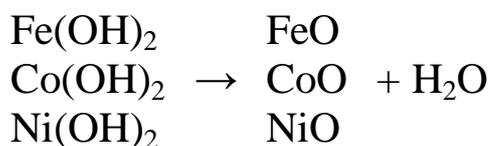
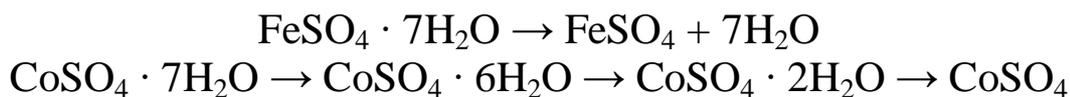
Сульфид железа растворяется в сильных кислотах-неокислителях, все три сульфида – в азотной кислоте.



1б. Гидролиз. Соединения Э^{+2} меньше подвержены гидролизу, чем для Э^{+3} . Уравнения гидролиза по первой ступени:



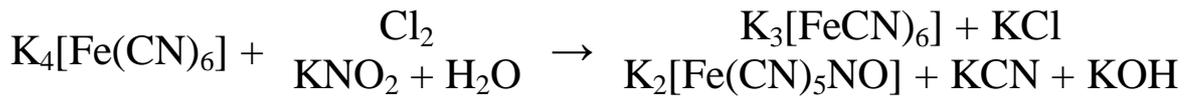
1в. Дегидратация кристаллогидратов и гидроксидов:



1г. Образование комплексных соединений.

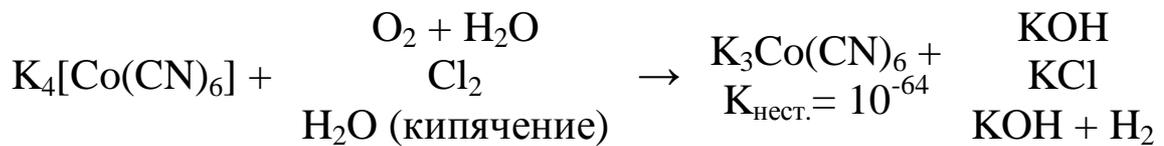
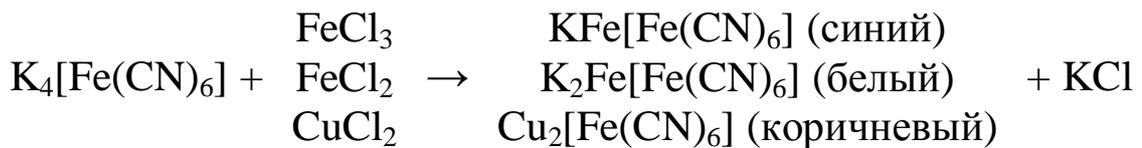
Цианидные комплексы образуются при действии на растворы солей этих элементов цианидами. Образующиеся вначале осадки растворяются в избытке раствора цианида калия.

$\text{Fe}(\text{CN})_2$ коричневый	$\text{Co}(\text{CN})_2$ красный	$\text{Ni}(\text{CN})_2$ коричнево- желтый
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ желтый	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ фиолетовый	$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ золотистый
устойчив в растворах	очень легко окисляется	окисляется трудно
окисляется до $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ красный	окисляется до $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ желтый	окисляется до NiOOH черный



$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ – нитропруссид калия, красный, образует фиолетовое окрашивание с сульфидами и гидросульфидами.

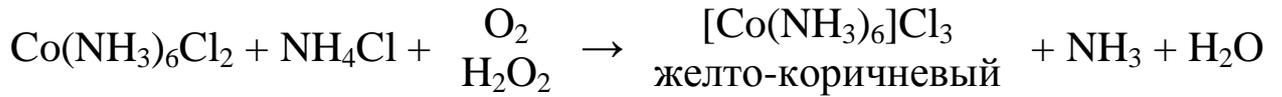
Гексацианоферраты (II) образуют окрашенные соединения с катионами металлов.



Аммиачные комплексы нехарактерны для Fe^{+2} , но устойчивы для Co^{+2} и Ni^{+2} .



Аммиачные комплексы Co^{+2} окисляются до комплексов Co^{+3} :

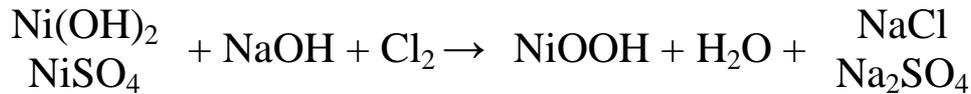
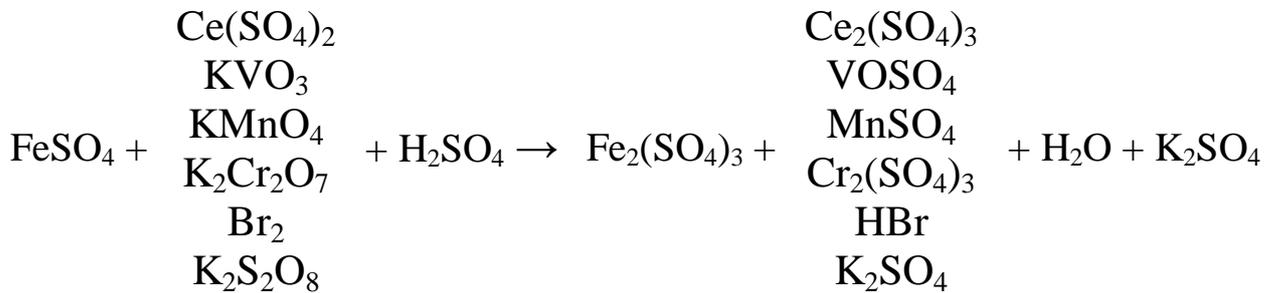


Аммиачные комплексы разрушаются кислотами:

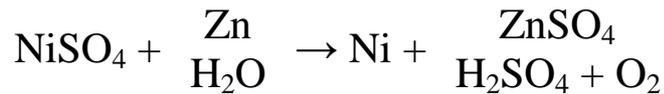


2. Окислительно – восстановительные реакции.

2а. Окисление до Fe, Co, Ni (+3) легко протекает в щелочных средах:



2б. Вытеснение из растворов активными металлами (Mg, Zn) или на катоде при электролизе водного раствора (совместно с H_2):



Применение

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – восстановитель в редоксиметрии, получение чернил, травление семян.

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – электролит для получения металлов.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – реактивы для качественного анализа, в фотографии.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – лабораторный окислитель.

$\text{Co}(\text{VO}_2)_2$ – синяя краска для глазури.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ – пигменты для керамики.

ТРИАДА ЖЕЛЕЗА

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии