

## 8 група П. С. (Fe, Ru, Os)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Кафедра неорганічної хімії

# Електронна будова атомів

- Восьма група П. С. — група заліза (Fe, Ru, Os) — містить  $d$ – елементи.
- У атомів цієї групи передостанні електронні оболонки незакінчені. Кожний із атомів у своєму періоді є першим із  $d$ – елементів, у якого починається заповнення  $d$ – орбіталей по другому електрону. Отже елементи групи заліза — родоначальники других підсімейств  $d$ – елементів.
- У зв'язку з провалом одного  $s$ – електрона у Ru число  $d$ – електронів на 1 більше, чим у Fe і Os.
- Електронні конфігурації елементів: Fe, Os —  $(n - 1)d^6 ns^2$ ,  
Ru —  $(n - 1)d^7 ns^1$

# Електронна будова атомів

- Для елементів 8-ої групи характерне  $d$ -стиснення, а для Os — ще і ефект лантанового стиснення, що природньо відбивається на властивостях

	Fe	Ru	Os
$r_{\text{ат}}, \text{Å}$	1.26	1.34	1.35
$I_1, \text{ев}$	7.87	7.38	8.7
в земній корі % мол.	2	$9 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$

- Для Fe найбільш характерні ступені окиснення +2, +3. Відомі також сполуки Fe у ступені окиснення: -2, 0, +4, +6. Найбільш стійкі сполуки Ru(+4), Os(+8). Крім того, відомі сполуки Ru (+2, +3, +4, +6, +7, +8), Os (+2, +3, +4, +5, +6, +8).

# Електронна будова атомів

- Ступені окиснення та просторова конфігурація комплексів елементів групи Fe

-2	$(n-1)d^8ns^2$	КЧ = 4	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ — тетраедр
0	$(n-1)d^6ns^2$	КЧ = 5	$\text{E}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ — тригональна біпіраміда
+2	$(n-1)d^6$	КЧ = 4	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$ — тетраедр
		КЧ = 6	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , $\text{E}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ — окт., $\text{E}(\text{CN})_6^{4-}$ , $\text{FeCl}_2$
+3	$(n-1)d^5$	КЧ = 4	$\text{FeCl}_4^-$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{3+})$
		КЧ = 6	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , $\text{E}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , $\text{E}(\text{CN})_6^{3-}$ , $\text{FeCl}_3$
+4	$(n-1)d^4$	КЧ = 6	$\text{RuCl}_6^{2-}$ , $\text{OsCl}_6^{2-}$ , $\text{RuO}_2$
+6	$(n-1)d^2$	КЧ = 4	$\text{FeO}_4^{2-}$ , $\text{RuO}_4^{2-}$
		КЧ = 6	$\text{RuF}_6$ , $\text{OsF}_6$
+8	$d^0$	КЧ = 4	$\text{RuO}_4$ , $\text{OsO}_4$ , $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$
		КЧ = 6	$[\text{OsO}_3\text{F}_3]^-$ , $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$

# Фізичні властивості простих речовин

- Прості речовини: Fe, Ru — білі, Os — олов'яно-білий метали. Вони є тугоплавкими, важкі. Os — самий важкий метал, дуже твердий і піддається розтиранню в порошок.
- В ряду Fe — Ru — Os зростає внесок від ковалентного зв'язку (за рахунок  $3d$ -,  $4d$ - і  $5d$ - електронів). Це помітно відбивається на збільшенні  $\Delta H_{\text{возг}}$ ,  $T_{\text{пл.}}$ ,  $T_{\text{кип.}}$ .

	Fe	Ru	Os
$d, \text{г/см}^3$	7.9	12.4	22.5
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1536	2250	3000
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2770	4100	5000
$\Delta H_{\text{возг}}, \text{кДж/моль}$	418	603	670

# Фізичні властивості простих речовин

- Чисте Fe — доволі м'який метал, трохи твердіший Al, значно легше Au та Ag.
- Має 4-и модифікації:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - Fe. До  $770^\circ\text{C}$  стійка  $\alpha$ - модифікація (ОЦКГ) — має феромагнітні властивості. При  $770^\circ\text{C}$   $\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{770^\circ} \beta\text{-Fe}$
- При цьому зникають феромагнітні властивості і залізо стає парамагнітним, при цьому кристалічна структура суттєво не змінюється (ОЦКГ).  
 $\beta\text{-Fe} \xrightarrow{910^\circ} \gamma\text{-Fe}$  (ОЦКГ  $\rightarrow$  ГЦКГ), парамагнетизм зберігається  
 $\gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1390^\circ} \delta\text{-Fe}$  (ОЦКГ до  $T_{\text{пл}}$ . стійка).
- Ru і Os — мають гексагональну кристалічну ґратку, більш тугоплавкі.

# Поширення у природі

- Поширення у природі. У Fe — 4 стабільних ізотопа, у Ru — 7, Os — 7.
- Залізо — один із найбільш розповсюджених у земній корі елементів. Міститься у ґрунті, мінералах, гемоглобіні, хлорофілі, на Сатурні, на Сонці і т. інше (метеорити). На Землі утворює потужні родовища залізних руд.
- Серед головних мінералів Fe: гідрогетит —  $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , магнітний залізняк —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , червоний залізняк —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , сидерит —  $\text{FeCO}_3$ .

Залізо міститься в силікатах та алюмосилікатах, в природній воді. Подекуди зустрічається самородне Fe (космічного і земного походження). Пірит —  $\text{FeS}_2$  (залізний колчедан), титанистий залізняк —  $\text{FeTiO}_3$ .

## Поширення у природі

- Ru та Os супутні платиновим металам. Ru відкритий в 1844 р. казанським хіміком Клаусом, названий на честь Росії.
- В природі зустрічаються самородні сплави  $\text{IrOs}_2$  —  $\text{IrOs}_4$ ,  $\text{Ru}_2\text{S}_3$ .



# Хімічні властивості простих речовин

- Хімічні властивості простих речовин. Fe — метал середньої хімічної активності.

При окисненні його слабкими окисниками перетворюється в сполуки  $\text{Fe}^{2+}$ , сильними —  $\text{Fe}^{3+}$ . Ці два стани окиснення є найбільш стійкими.

- У відсутності вологи за звичайних умов Fe пасивується, але у вологому повітрі легко окиснюється і покривається іржою  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

- При нагріванні Fe взаємодіє майже з усіма неметалами, особливо у мілкороздрібненому стані.

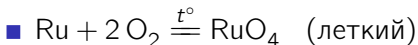
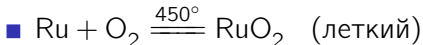
При цьому в залежності від умов і від активності неметалу утворює тверді розчини (з C, Si, N, B, P, H), металоподібні сполуки ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ) або солеподібні сполуки ( $\text{FeF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeS}$ ).

# Хімічні властивості простих речовин

- Крім аналогії з Ru і Os по групі Fe має багато подібного і з Co та Ni (аналогія по періоду).
- При високих температурах залізо згоряє
$$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_3\text{O}_4$$
- $\text{Fe} + \text{Hal}_2 = \text{FeHal}_2(\text{FeHal}_3)$   $\text{FeI}_3$  не утворюється
- $\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS}$
- $\text{FeH}$ ,  $\text{FeH}_2$ ,  $\text{FeH}_3$ ,  $\text{FeH}_6$
- Пірофорне залізо.

# Хімічні властивості простих речовин

- Ru і Os хімічно малоактивні метали. За звичайних умов на компактні метали не діють навіть активні неметали. Однак мілкороздрібнений Os окиснюється киснем:



- Відношення до кислот: Fe ( $E^0 = -0.44$  в) легко взаємодіє з розбавленими кислотами, утворюючи похідні Fe(II):  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$

- Концентровану  $\text{H}_2\text{SO}_4$  перевозять в залізних (стальних) цистернах. В конц.  $\text{HNO}_3$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Fe пасивується, з розбавленою  $\text{HNO}_3$  в залежності від концентрації утворюються різні продукти її відновлення ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ).

# Хімічні властивості простих речовин

- Fe за звичайних умов не взаємодіє з лугами.
- Мілкороздрібнений Os окиснюється  $\text{HNO}_3$  до  $\text{OsO}_4$ :  
$$\text{Os} + 8 \text{HNO}_3 = \text{OsO}_4 + 8 \text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- $3 \text{Ru} + 6 \text{HCl} + 2 \text{HNO}_3 = 3 \text{RuCl}_2 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
- Усі три метали окиснюються при сплавленні з  $\text{KClO} + \text{NaOH}$   
$$\text{E} + 3 \text{KClO} + 2 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{спл.}} \text{Na}_2\text{EO}_4 + 3 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$$

# Застосування

- Застосування: Завдяки високій твердості та корозійній стійкості Os і його сплави з Ru та Ir застосовуються для виготовлення відповідальних деталей точних вимірювальних приладів, наконечників пер авторучок і т. інше.
- Os і Ru — високотемпературні каталізатори процесів гідрогенізації, синтезу  $\text{NH}_3$ , Ru при синтезі вуглеводнів з довгими ланцюгами.

## Сполуки (сплави) з металічним зв'язком

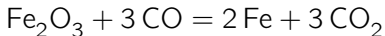
- Сполуки Fe, Ru, Os з металічним зв'язком.  
Подібно до інших  $d$ - елементів Fe утворює з малоактивними неметалами сполуки металічного типу: цементит —  $\text{Fe}_3\text{C}$ , аустеніт — розчин C в  $\gamma$  — Fe, ферит — розчин C в  $\alpha$  — Fe, евтектичні суміші Fe з C, цементита з аустенітом, Fe з цементитом і інше.
- В залежності від умов кристалізації і складу розтопу Fe—C структура та співвідношення компонентів суттєво змінюються, а отже, змінюються і фізико-хімічні властивості сплавів.
- Сталі до 2% C, чавун від 2 — 4% C, м'яка сталь (м'яке залізо) < 0.3% C.

## Сполуки (сплави) з металічним зв'язком

- На властивості сталей великий вплив оказує термічна обробка, яка викликає вторинні зміни у співвідношенні сполук та структурі сплавів.
- При повільному охолодженні (отпуск) сталі аустеніт  $\rightarrow$  цементит та ферит і сталь стає м'якою. При швидкому ж охолодженні (закалка) аустеніт  $\rightarrow$  мартенсит (пересичений твердий розчин C в  $\alpha - \text{Fe}$ ), сталь при цьому набуває великої твердості та деякої крихкості.
- Фізико-хімічні властивості залізовуглецевистих сплавів змінюються ще сильніше при додаванні легуючих компонентів (Cr, Mn, Ni, Co, Ti, W, Mo, Cu, Bi, V, Zr і інші).
- Ru в термопарах, сплави Os з W — виготовлення ниток для ламп накаливання.

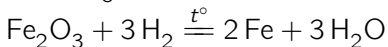
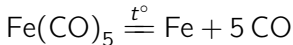
# Способи добування Fe, Ru, Os

- Способи виділення у чистому вигляді: Чавун, як відомо, одержують при відновленні залізних руд в доменних печах. Сумарно процес можна представити слідуючим чином:



- Послідуючою переробкою чавуну одержують сталь та технічне Fe. Переробка чавуну в сталь зводиться до вилучення надлишкового С та шкідливих домішок (S, P) шляхом їх окиснення (випалювання) при плавці (топленні).

- Fe в чистому вигляді одержують електролізом його солей, термічним розкладанням ряду сполук:





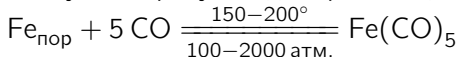
## Способи добування Fe, Ru, Os

- $2 \text{RuCl}_3 + 3 \text{Zn} = 3 \text{ZnCl}_2 + 2 \text{Ru}$ ,  $2 \text{RuCl}_3 + \text{Zn} = 2 \text{RuCl}_2 + \text{ZnCl}_2$
- $\text{OsO}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{Os} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
- В техніці Ru та Os вилучають із Pt руд слідуючим чином: Pt-руду оброблюють ( $3 \text{HCl} + \text{HNO}_3$ ), в осаді залишаються Os, Ir та Ru.

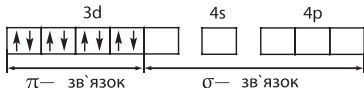
Os видаляють сплавленням з Zn, прокалюванням з  $\text{BaO}_2$  та вилуговуванням водою. Залишок містить Ir та Ru. Його прожарюють з  $\text{KOH}$  і  $\text{KNO}_3$ . При цьому утворюється розчинний у  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{K}_2\text{RuO}_4$ . Останній відновлюють Zn.

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (0)

- Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (0). Подібно до елементів груп Mn та Cr елементи 8-ої групи утворюють сполуки за рахунок донорно-акцепторної взаємодії:



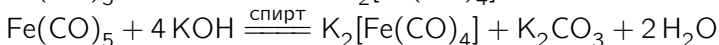
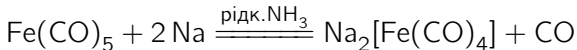
- $\text{E}(\text{CO})_5$  — леткі низькоплавкі безбарвні рідини. Молекули мають форму тригональної біпіраміди ( $dsp^3$ — гібридизація). Розчинні в бензолі, етері, нерозчинні у  $\text{H}_2\text{O}$ .



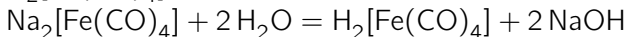
- $\text{Fe}(\text{CO})_5 \xrightleftharpoons{230-330^\circ} \text{Fe}_{\text{чист. пор.}} + 5 \text{CO}$

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (0)

- Карбоніли Me можуть окиснюватися та відновлюватися, частково або повністю зберігаючи CO — групи:

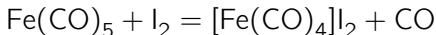


- $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  — солі, піддаються гідролізові, утворюючи  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ :



- Одержано  $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{CO})_4]$  і  $\text{H}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ .

- При обережному окисненні  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  галогенами одна група CO заміщується 2-а атомами галогена:



- Для Fe(0), Ru(0), Os(0) відомі також нітрозили типу  $\text{E}(\text{NO})_4$ , нітрозил-карбоніли  $\text{E}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ .

## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+2)

- Сполуки елементів 8-ої групи (+2). В найбільшій мірі цей ступінь окиснення характерний для Fe, КЧ = 6, октаедр.
- Відомі сполуки: FeO, FeF<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, FeF<sub>6</sub><sup>4-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, КЧ = 4 (рідше): FeCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, [Fe(CNS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.
- У водних розчинах утворюються катіонні аквакомплекси [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> — блідо-зеленого кольору. Вони утворюються при розчиненні у H<sub>2</sub>O солей Fe<sup>2+</sup> або при взаємодії FeO, Fe(OH)<sub>2</sub>, FeS, FeCO<sub>3</sub> з кислотами.
- Fe<sup>2+</sup> утворює солі майже з усіма аніонами. При кристалізації із водних розчинів утворюються кристалогідрати Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, FeBr<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (сіль Мора).

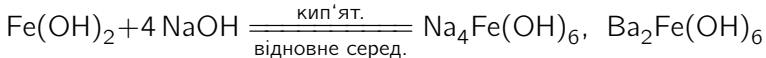
## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+2)

- $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0.76$  в)
- У кислому середовищі  $\text{Fe}^{2+}$  може окиснюватися навіть  $\text{O}_2$ :  
 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 0.46$  в)
- У присутності вологи поступово окиснюються  $\text{O}_2$  повітря тверді  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeS}$ :  
 $4\text{FeS} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 4\text{H}_2\text{S} \uparrow$
- Особливо легко протікає окиснення у лужному середовищі:  
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow_{\text{бур.}}$
- Для кількісного визначення  $\text{Fe}^{2+}$  використовують реакцію:  
 $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

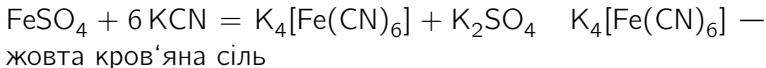
## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+2)

- Серед катіонних комплексів одержані амінокомплекси  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , які стійкі лише у твердому стані та в концентрованих розчинах. Вони легко розкладаються водою:  
$$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 4 \text{NH}_3$$

- Малостійкими є аніоннокомплекси ферати (II), які нагадують подвійні солі ( $\text{M}_2\text{FeCl}_4$ ,  $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CNS})_4$ )



- Найбільш стійкі і легко утворюються  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $K_{\text{ст.}} = 2.5 \cdot 10^{35}$ ).



## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+2)

- $K_4[Fe(CN)_6] + 4 HCl = H_4[Fe(CN)_6] + 4 KCl$
- $H_4[Fe(CN)_6]$  — білий кристалічний порошок, добре розчиняється у воді. Це сильна залізосинеродиста кислота.
- Найважливіше застосування має  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ . Вона використовується в аналітичній хімії для визначення  $Fe^{3+}$ :

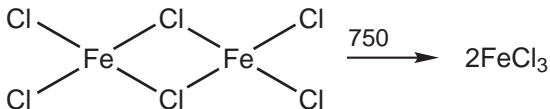


- Серед сполук Ru(II) та Os(II) найбільш стійкі  $M_4[E(CN)_6]$

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

## Бінарні сполуки

- Сполуки Fe, Ru, Os (+3). КЧ = 6, 4. Утворює аквокомплекси  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- При розчиненні  $\text{FeCl}_3$  в неполярних розчинниках ( $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  і т. інше) або при сублимації утворюються димери



Має пошарову структуру, шари складені із  $[\text{FeCl}_6]$

- $\text{FeF}_3$  має координаційну ґратку типу  $\text{ReO}_3$ , важкоплавкий, у воді не розчиняється, хімічно неактивний.



# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

## Бінарні сполуки

- Оксид  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  існує у вигляді 3-х модифікацій за структурою подібні до  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , одержаний за обмінними реакціями, має змінний склад  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . При його зневодненні утворюються олові та оксоллові високомолекулярні сполуки  $(\text{FeOOH})_n$  і нарешті  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

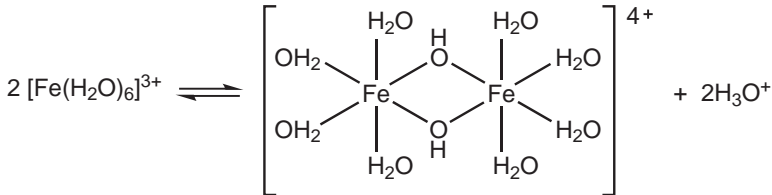
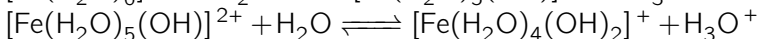
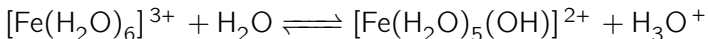
## Катіонні та аніонні комплекси

- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  розчиняються в кислотах з утворенням  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .
- Із кислих розчинів солі кристалізуються у вигляді кристалогідратів зі змінною кількістю молекул  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

## Катіонні та аніонні комплекси

- У нейтральних розчинах сполуки Fe(III) помітно гідролізуються; при цьому забарвлення розчинів стає жовтокоричневим:



- У підсумку випаде осад  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  червоно-коричневого кольору.

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

## Катіонні та аніонні комплекси

- Аміакати  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  менш стійкі, ніж  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Вони повністю розкладаються водою.
- Аніонні комплекси  $\text{Fe}^{3+}$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$   
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3(2 \text{NaOH}) \xrightarrow{\text{спл.}} 2 \text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})$  (ферити, оксоферати(III))
- Оксо- та гідроксоферати (III) s- елементів I групи розрушуються  $\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}^{+2} \text{Fe}^{+3}(\text{FeO}_2)_2$ ),  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  — магнетит, змішаний оксид. Магнетит та ферити — феромагнітні, застосовуються в електротехніці (магнітні звукові стрічки). Ферати (III):  $\text{M}_3\text{FeF}_6$ ,  $\text{MFeCl}_4$ ,  $\text{M}_3\text{Fe}(\text{CNS})_6$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  і т. інше.

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

## Катіонні та аніонні комплекси

- $K_3[Fe(CN)_6]$  — червона кров'яна сіль ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$ )  
( $K_{ст.} = 10^{44}$ ).
- $FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6] \downarrow + 2KCl$   
турнбулева синь,  
інтенсивно синій колір
- $\left. \begin{array}{l} K\overset{+2}{Fe}[\overset{+3}{Fe}(CN)_6] \\ K\overset{+3}{Fe}[\overset{+2}{Fe}(CN)_6] \end{array} \right\} \text{мають однакову кубічну ґратку } \overset{+2}{Fe}-CN, \overset{+3}{Fe}-NC$

## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+3)

- $\text{Fe}(\text{CN})_3$  — не відомий
- Сполуки  $\text{Fe}^{3+}$  — окисники. Найбільш сильно окисна здатність проявляється у  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в кислому середовищі, а для  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  в лужному.  
$$2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{S} = 2\text{FeS} + 6\text{H}^+ + \text{S}\downarrow$$
- $\text{FeI}_3(\text{Fe}(\text{CN})_3)$  внаслідок сильної окиснювальної дії  $\text{Fe}^{3+}$  — нестійкі
- $2\text{FeCl}_3 + 6\text{KI} = 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2 + 6\text{KCl}$
- Найбільш стійкими сполуками Ru(III) і Os(III) є  $\text{M}_3[\text{E}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{M}_3[\text{ECl}_6]$

## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+4)

- Сполуки елементів 8-ої групи (+4): Ступінь окиснення (+4) найбільш характерний для Ru і Os.
- Найважливіші сполуки цих елементів:  $\text{OsO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuHal}_4$ ,  $\text{OsHal}_4$ ,  $\text{M}_2\text{EX}_6$ ,  $\text{M}_2\text{ECl}_6$ ,  $\text{M}_2[\text{ECl}_3\text{Br}_3]$ ,  $\text{M}_2[\text{EBr}_6]$ .
- Оксиди Ru (IV) і Os (IV)  $\text{EO}_2$  — кислотні, у воді не розчиняються. Однак реагують з галогідними кислотами  $\text{HHal}$   
$$\text{EO}_2 + 6 \text{HCl} = \text{H}_2[\text{ECl}_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$$
$$3 \text{EF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{EO}_2 + 2 \text{H}_2[\text{EF}_6]$$

# Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+4)

## Оксоферати

- Для заліза (IV) відомі оксоферати (IV) типу  $MFeO_3$ ,  $M_2FeO_3$ ,  
 $M_2FeO_4$
- Оксоферати заліза (IV) стійкі за кімнатної температури та при відсутності вологи. Вони є сильними окисниками:  
$$2 Na_2FeO_3 + 12 HCl_{(конц.)} = Cl_2 + 2 FeCl_3 + 4 NaCl + 6 H_2O$$
- За окисною здатністю нагадують  $Na_2TiO_3$ .

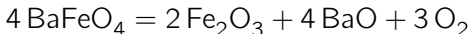


## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+6)

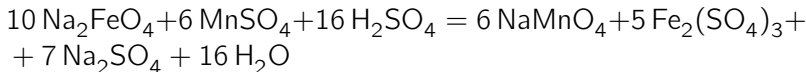
- Сполуки Fe, Ru, Os (+6): Ступінь окиснення (+6) для Ru та Fe проявляється в тетраедричних аніонах типу  $\text{EO}_4^{2-}$ , а для Os в октаедричних —  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ .
- Похідні  $\text{FeO}_4^{2-}$ ,  $\text{RuO}_4^{2-}$  і  $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$  утворюються при окисненні металів або відповідних сполук у сильнолужному середовищі:  
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} \xrightarrow{\text{спл.}} 2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Os} + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + 3\text{KNO}_2$$
- Оксоферати (VI) — кристалічні речовини, ізоморфні оксохроматам та оксосульфатам і утворюють з ними тверді розчини. За розчинністю нагадують сульфати та хромати.
- Оксоферат Ca розчинний у воді, а  $\text{BaFeO}_4$  та  $\text{SrFeO}_4$  як і  $\text{BaSO}_4$  ( $\text{BaCrO}_4$ ) та  $\text{SrSO}_4$  ( $\text{SrCrO}_4$ ) нерозчинні у воді.

## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+6)

- У водних розчинах та при невеликому нагріванні розкладаються з виділенням кисню:



- Ферати сильні окисники:



- Ферати окиснюють  $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}^{3+} \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{AsO}_3^{3-} \longrightarrow \text{AsO}_4^{3-}$

- Оксорутенати (6) за окисною здатністю значно поступаються оксофератам (6), однак вони все-таки окиснюють HCl:



## Сполуки Fe, Ru, Os у ступені окиснення (+6)

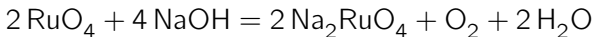
- Сполуки Os (VI) навпаки самі легко окиснюються до  $\text{OsO}_4$ :  
$$2 \text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4] + \text{O}_2 = 2 \text{OsO}_4 + 4 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- $\text{H}_2\text{EO}_4$  та  $\text{EO}_3$  не одержані.
- $2 \text{Na}_2\text{RuO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{RuO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{M}_2\text{EO}_2\text{Hal}_4$ ,  $\text{M}_2[\text{Os}(\text{NHal}_5)]$ ,  $\text{RuF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$  — реакційно здатні  $\rightarrow \text{F}_2$  + нижчі фториди

## Сполуки Ru та Os у ступені окиснення (+8)

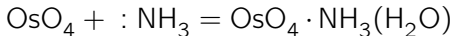
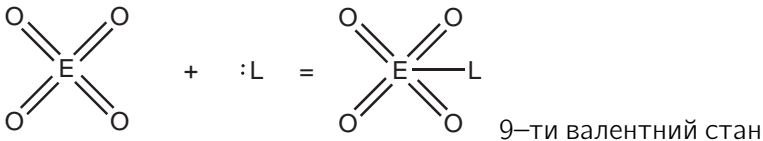
- Сполуки елементів групи Fe (+8): Одержують окисненням:  
 $\text{Na}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 = \text{RuO}_4 + 2 \text{NaCl}$
- $\text{OsO}_4$  легко утворюється при окисненні осмію або його сполук  $\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  і іншими окисниками, помірно розчинний у  $\text{H}_2\text{O}$ , але сполук з нею не утворює.
- З основними сполуками  $\text{OsO}_4$  проявляє кислотні властивості, утворюючи при взаємодії з ними осмати (VIII) типу  $\text{M}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$  (з лугами), з фторидами лужних металів  $\text{M}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$   
 $\text{OsO}_4 + 2 \text{KOH} = \text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$  жовто-кор. колір  
 $\text{OsO}_4 + 2 \text{KF} = \text{K}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$  червоно-кор. колір  
 $\text{OsO}_4 + \text{KOH} + \text{NH}_3 = \text{K}[\text{OsO}_3\text{N}] + 2 \text{H}_2\text{O}$  жовті кристали

# Сполуки Ru та Os у ступені окиснення (+8)

- Рутенати (VIII) нестійкі:



- $\text{EO}_4$  здатні приєднувати молекули-донори електронних пар:



- $\text{RuO}_4$  — сильний окисник, окиснює концентровану  $\text{HCl}$ , з спиртами вибухає, при нагріванні вибухає  $\rightarrow \text{RuO}_2 + \text{O}_2$

# Сполуки Ru та Os у ступені окиснення (+8)

- $\text{FeO}_4$  не одержано, через велику спорідненість до  $\bar{e} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$
- $\text{OsO}_4$  та  $\text{RuO}_4$  — отруйні.  $\text{OsO}_4$  — м'який окиснювач, каталізатор в органічній хімії.
- За запахом  $\text{OsO}_4$  нагадує  $\text{Cl}_2$ , а  $\text{RuO}_4$  — озон.

Будова  
○○○

Прості речовини  
○○○○○○○○○○○○○○○

Сполуки  
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○