



Элементы 9 группы

Неорганическая химия, 1 курс, 2024/2025

Подгруппа кобальта

3	4	5	6	7	8	<u>9</u>	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

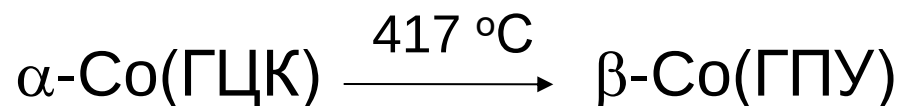
Co – кобальт, Rh – родий, Ir – иридий

Свойства элементов

	Co	Rh	Ir
Ат. №	27	45	77
Эл. Конф.	$3d^7 4s^2$	$4d^8 5s^1$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$
R(ат.), пм	125	134	136
I_1 , эВ	7.86	7.46	9.1
I_2 , эВ	17.06	18.01	17.0
χ (А-Р)	1.70	1.45	1.55
С.О.	2,3,(4)	(1),2,3,4,(5),(6)	(1),2,3,4,5,(6)

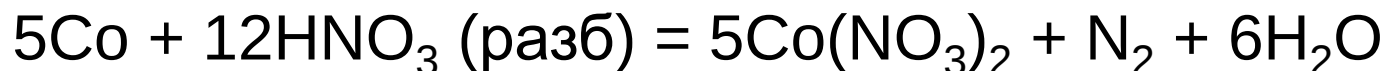
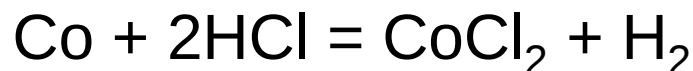
Свойства металлов

	Co	Rh	Ir
Т.пл., °C	1490	1960	2443
Т.кип., °C	3100	3730	4405
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	428	557	665
d , г/см ³	8.90	12.41	22.56
σ , См/м ($\cdot 10^6$)	15	23	21
T_c , °C	1130	–	–
Стр.тип	Cu, Mg	Cu	Cu
$E^\circ(M^{n+}/M^0)$, В	–0.277 ($n=2$)	+0.76 ($n=3$)	+1.0 ($n=3$)



Химические свойства Co

1. Пассивируется концентрированными H_2SO_4 , HNO_3 и царской водкой
2. Растворяется в кислотах-неокислителях и окислителях

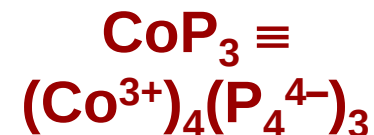
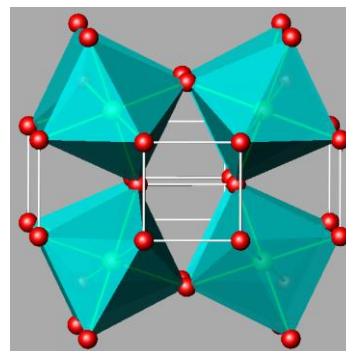
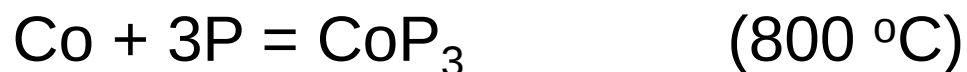


3. Не растворяется в щелочах

4. Реагирует с кислородом при нагревании



5. Реагирует с галогенами и другими неметаллами

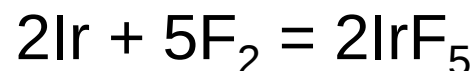
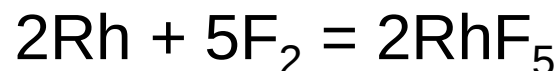


Химические свойства Rh, Ir

1. Окисление кислородом

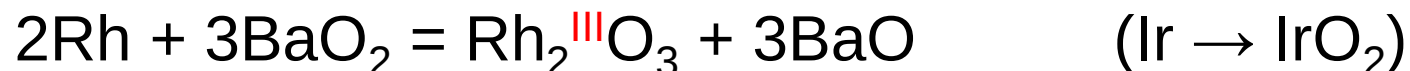
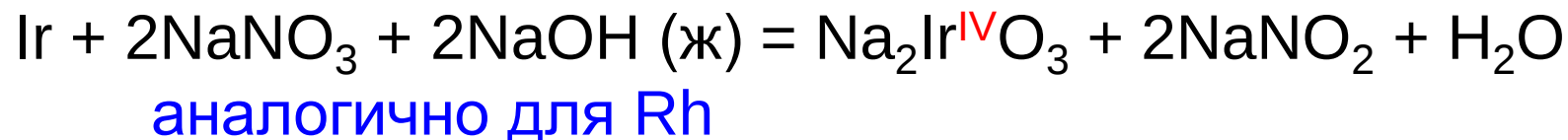


2. Окисление фтором

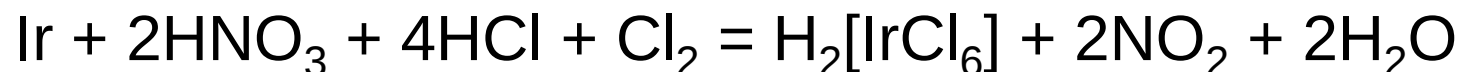


3. Не растворяются в кислотах-окислителях и щелочах

4. Щелочное окисление



5. Растворение в кислой среде

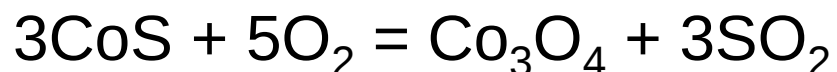


Получение Co, Rh, Ir

Кобальт Содержание в природе (0.002 %)

основные минералы: CoAs_2 кобальтовый шпейс, смальтит,
 CoAs_3 скуттерудит; CoAsS кобальтовый блеск, кобальтит;

Обжиг сульфидов:



Восстановление: $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{C} = 3\text{Co} + 4\text{CO}$

CoAs_3



Производство кобальта ~60 тыс. т. ежегодно

Родий, Иридий Содержание в природе ($1-2 \cdot 10^{-7}$ %)

Получают переработкой платиновых руд



Получение Co, Rh, Ir

Кобальт Содержание в природе (0.002 %)

ОСНОВНЫЕ

CoAs_3 ск

Обжиг су

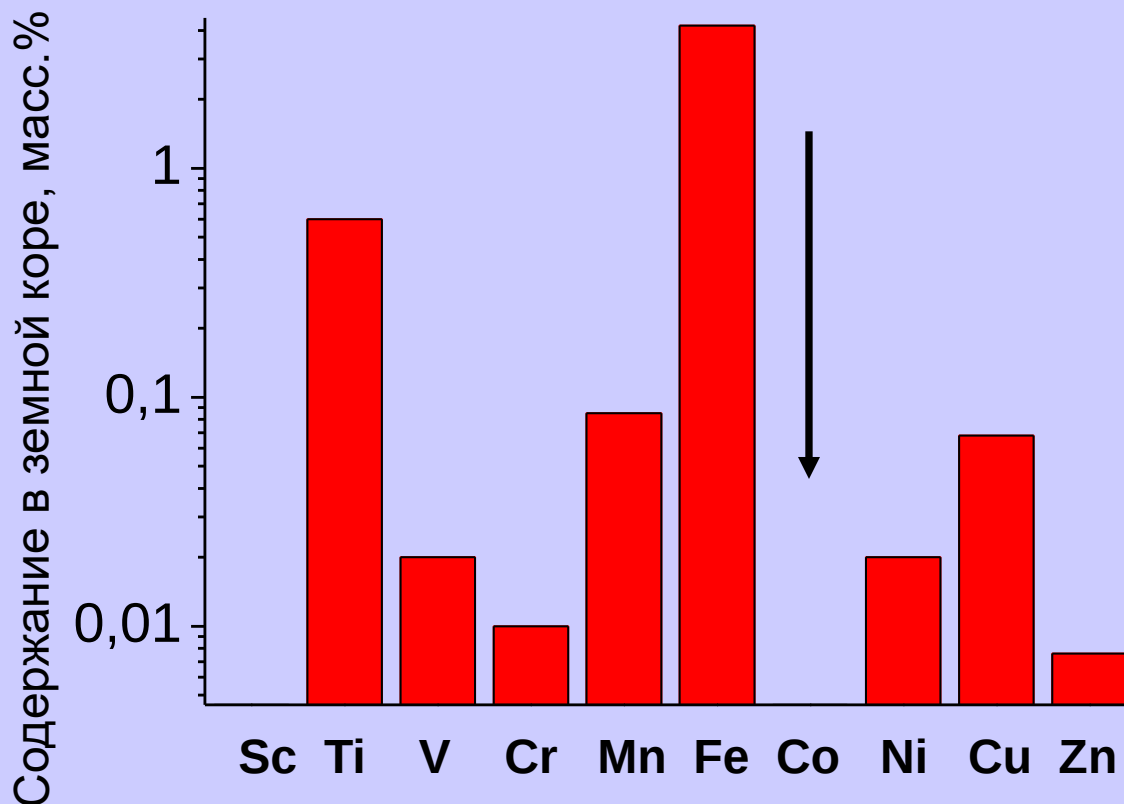
$3\text{CoS} +$

Восстано

Про

Родий, И

Получают переработкой платиновых руд



мальтит,

альтит;



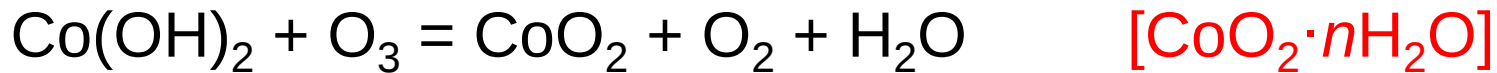
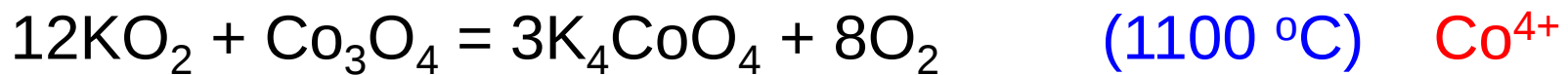
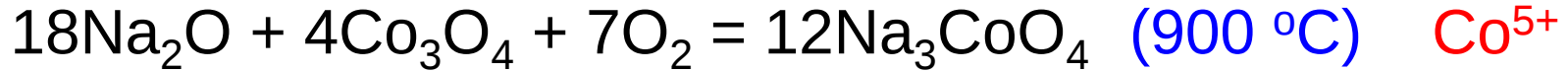
Применение Co, Rh, Ir

1. Co коррозионно-стойкие сплавы
2. Co производство красок и эмалей
3. Co производство магнитов
4. Co производство витамина B12
5. Rh, Ir химическая посуда, аппаратура, термопары
6. Rh производство катализаторов
7. Ir нанесение защитных покрытий
8. Rh, Ir изготовление ювелирных изделий
9. Ir производство сверхтвердых сплавов



Соединения Co(V, IV)

1. Получение оксопроизводных



также известны Ba_2CoO_4 , Na_2CoO_3

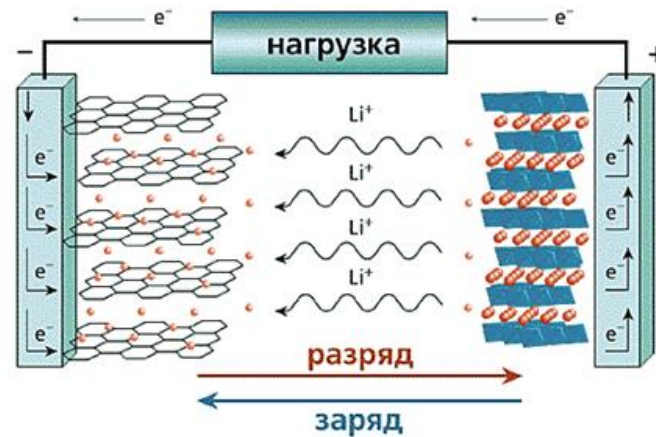
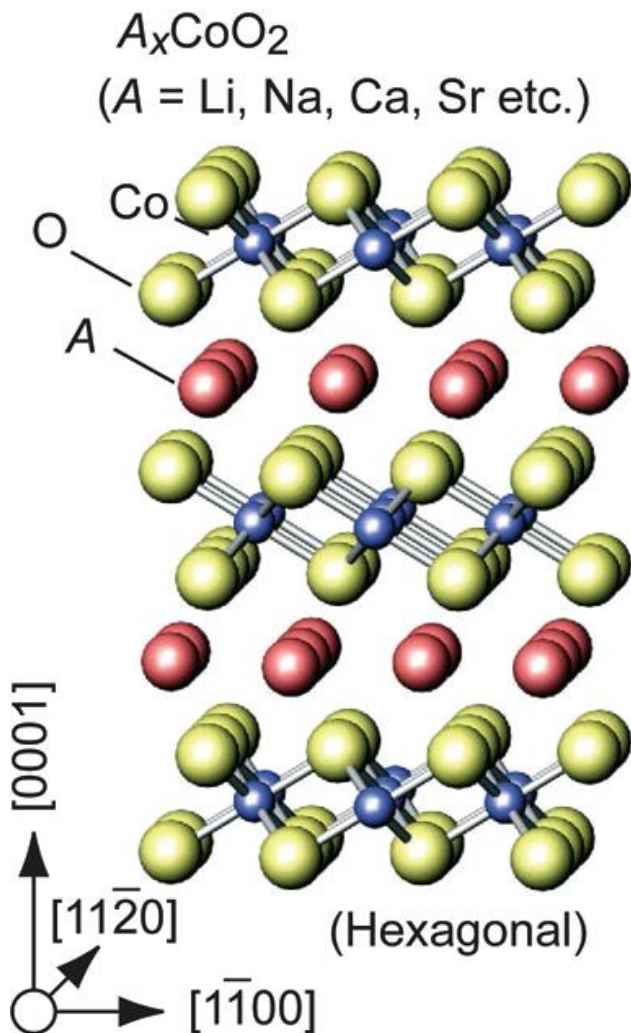
2. Получение фторопроизводных



3. Неустойчивы в водной среде

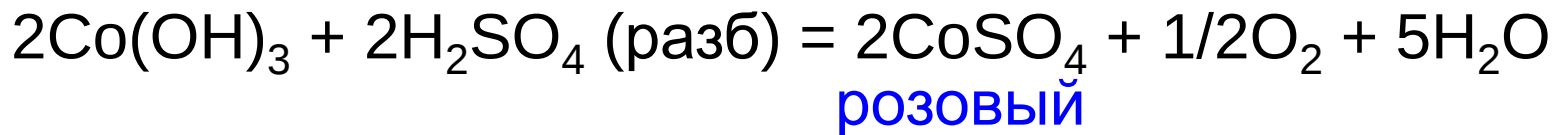
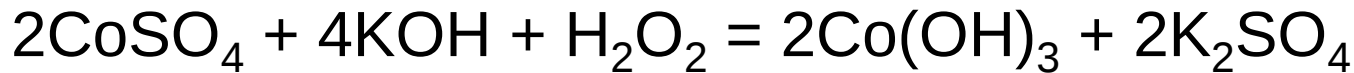


$\text{LiCoO}_2 / \text{CoO}_2$ в ЛИА

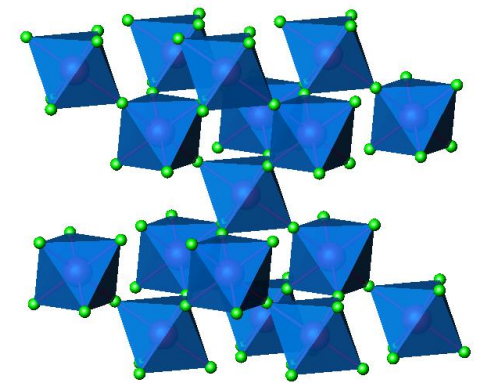
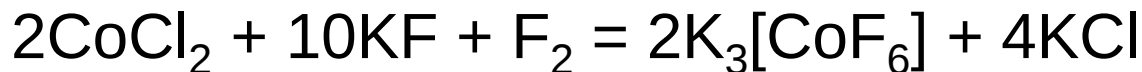
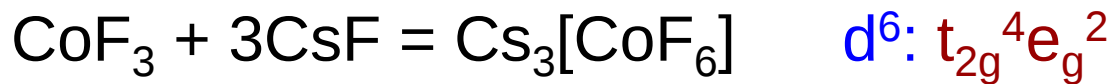
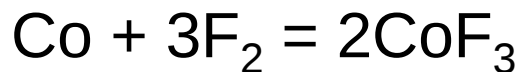


Соединения Co(III)

1. Гидроксид



2. Фторид



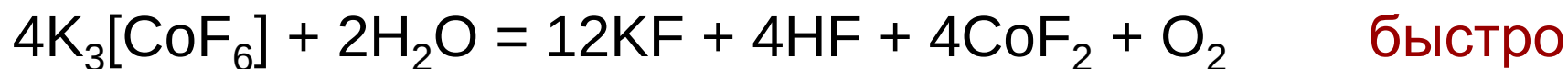
CoF₃

Комплексы Co(III)

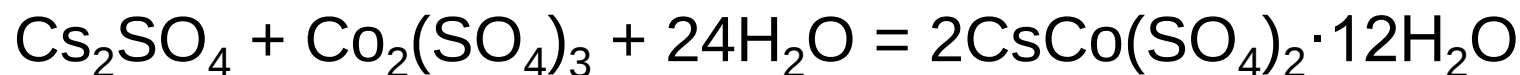
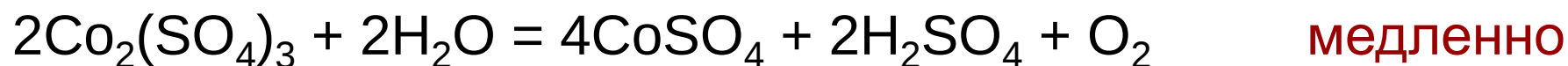
1. Устойчивы низкоспиновые комплексы Co(III)

с лигандами сильного поля

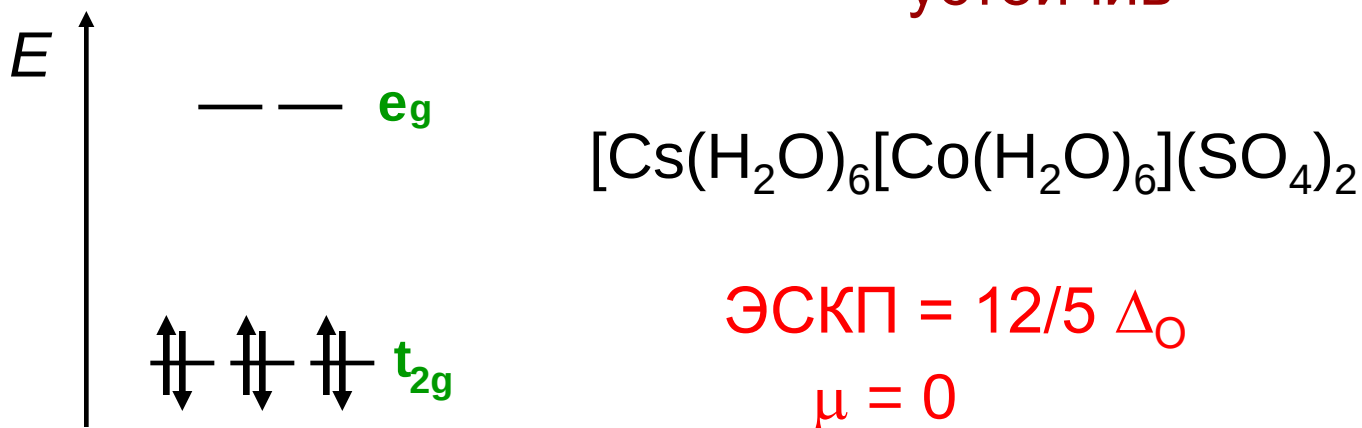
исключение: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ высокоспиновый, $t_{2g}^4 e_g^2$



2. Аквакомплекс низкоспиновый $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ синий



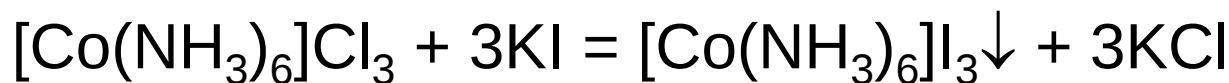
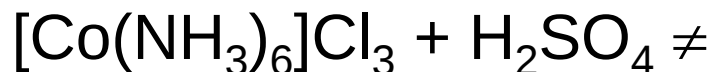
устойчив



Комплексы Co(III)

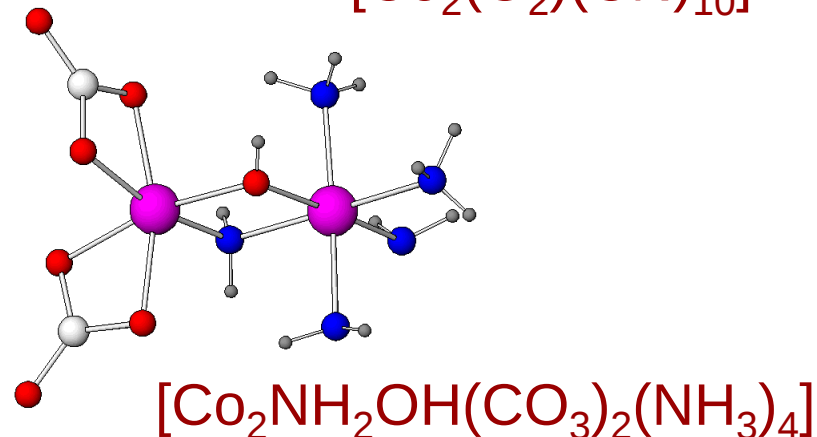
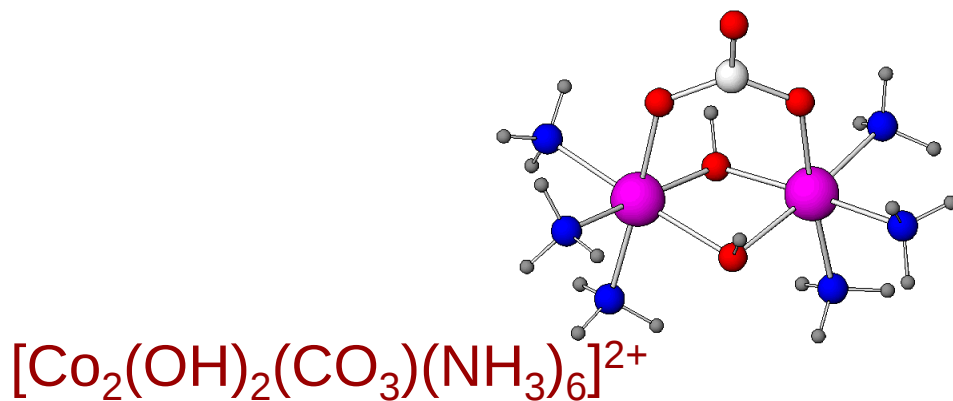
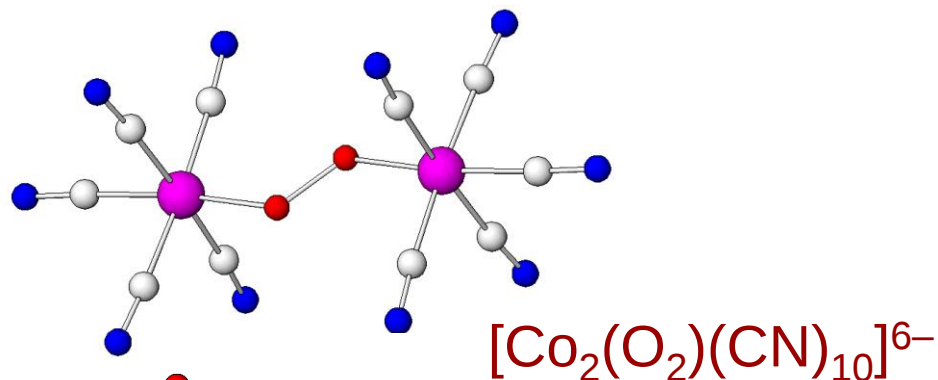
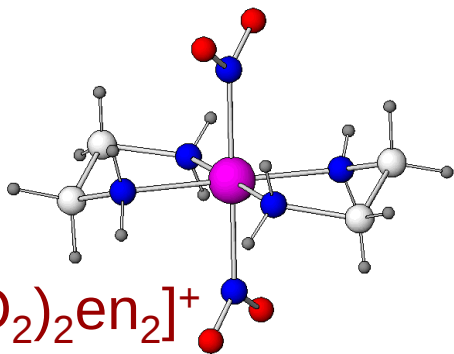
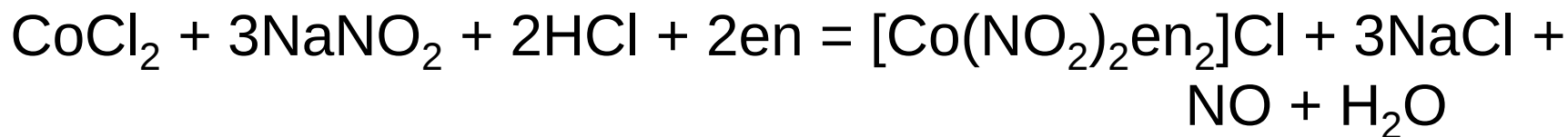
3. Аммиакаты

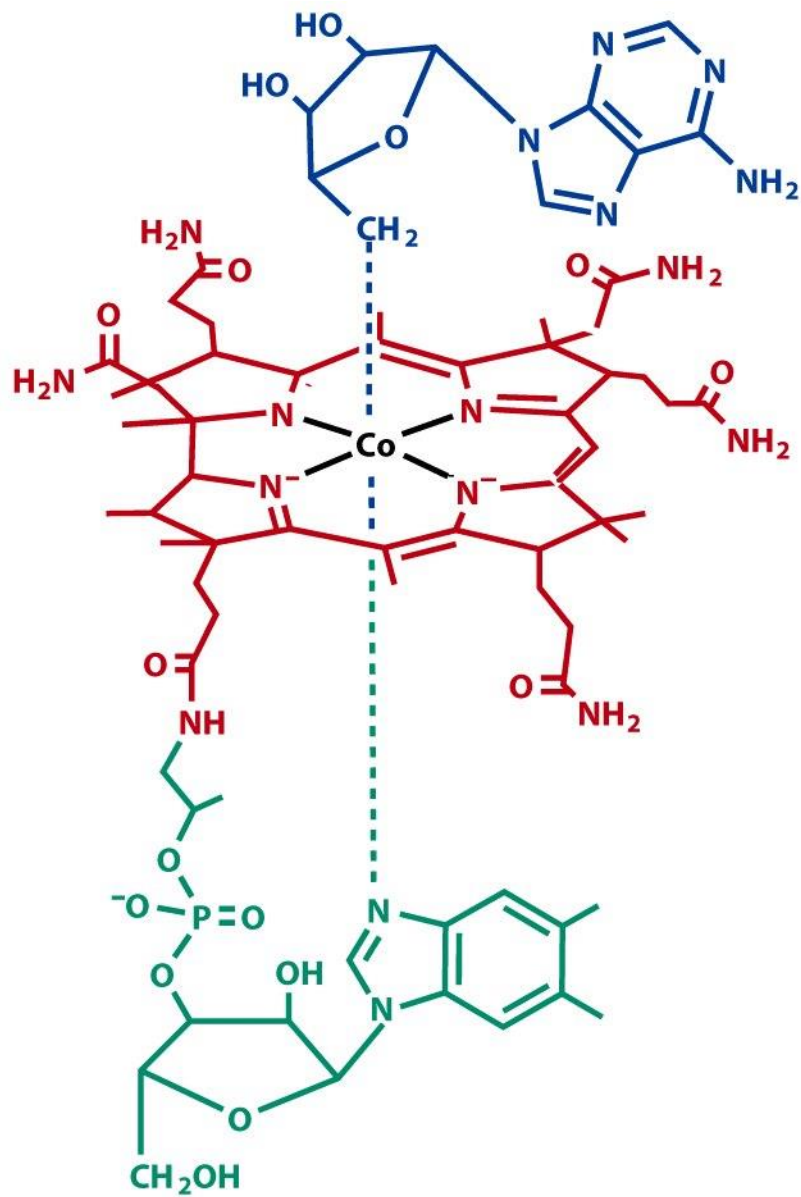
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	желтый
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	красный
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$	2 изомера
$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$	2 изомера



Комплексы Co(III)

4. Хелатные и биядерные комплексы





40 Coenzyme B₁₂

Structure 26-40

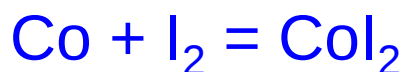
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Соединения Co(II)

1. Галогениды

	CoF ₂	CoCl ₂	CoBr ₂	CoI ₂
т.пл.	1200°C	740°C	678 °C	570°C
Цвет	розовый	синий	зеленый	черный
Стр.	TiO ₂	CdCl ₂	CdI ₂	CdI ₂
тип				



CoF₂ нерастворим в воде, есть гидрат CoF₂·4H₂O

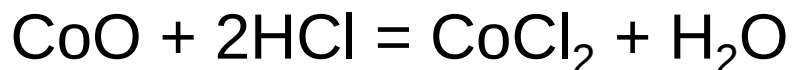
CoCl₂, CoBr₂, CoI₂ растворимы, гидратированы в растворе

Соединения Co(II)

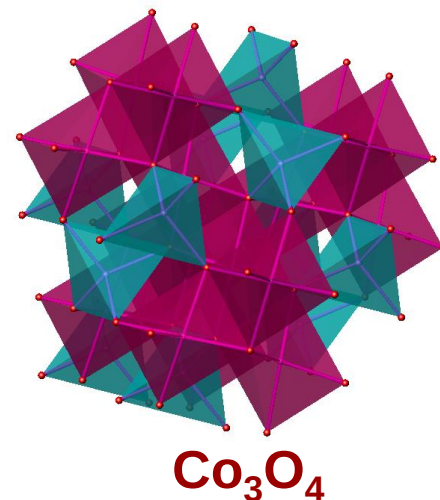
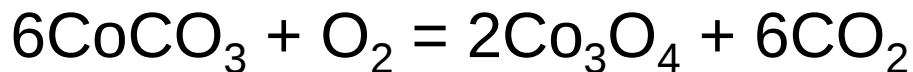
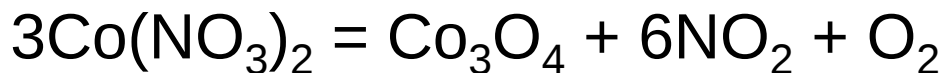
2. Оксид **CoO** зеленый, т.пл. 1805 °C

Структуры NaCl, ZnS, $\Delta_f H^\circ_{298} = -239$ кДж/моль

Только основные свойства



3. Оксид **Co₃O₄** ($\equiv \text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$), нормальная шпинель



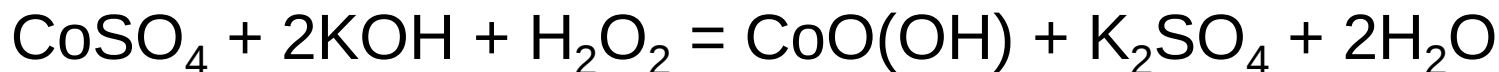
Соединения Co(II)

4. Гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{pK}_b = 4.4$

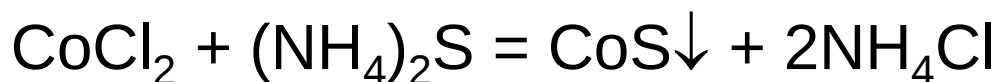
преимущественно основные свойства



5. Окисление

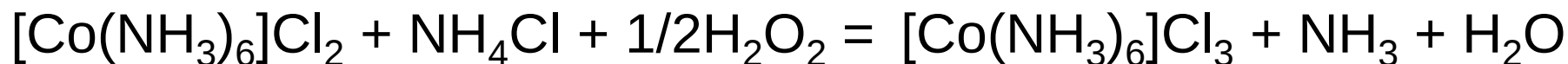
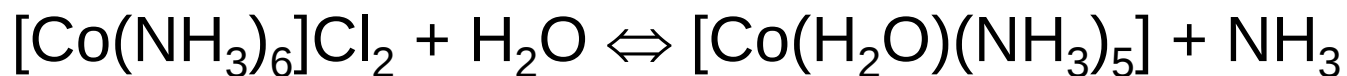
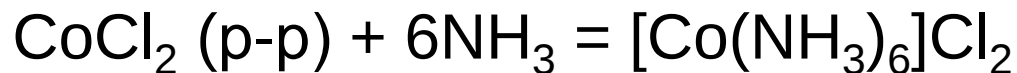


6. Сульфид CoS



Комплексы Co(II)

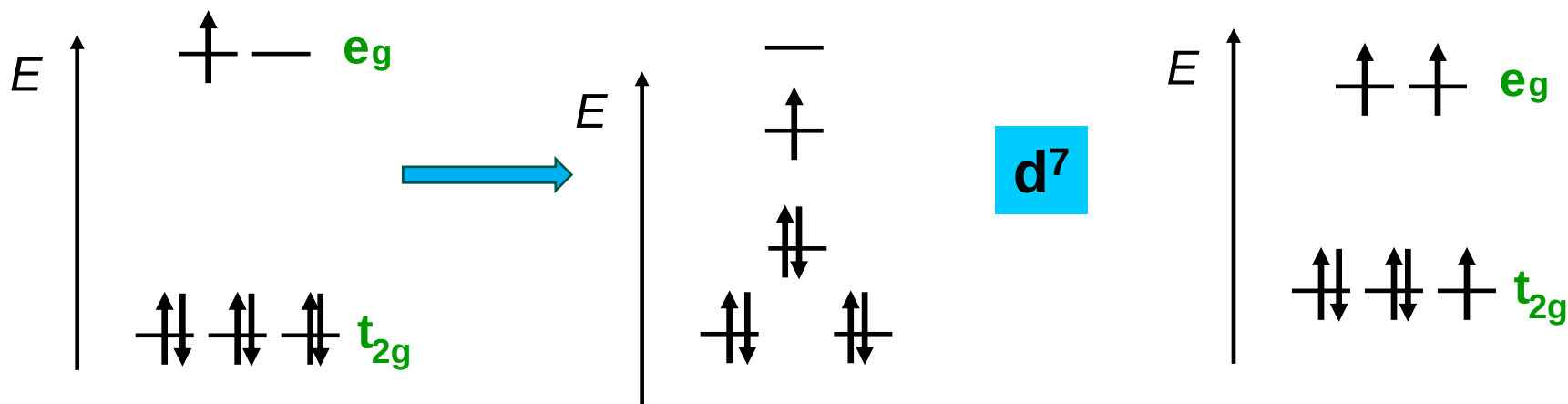
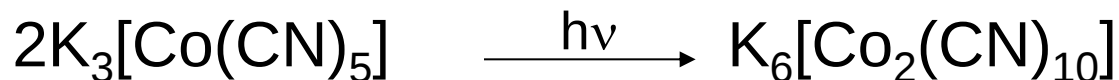
1. Менее устойчивы, чем комплексы Co(III)



2. С лигандами сильного поля

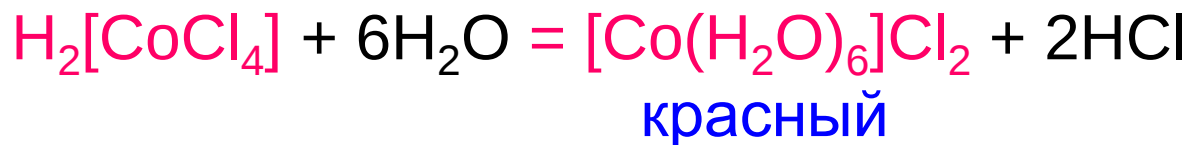
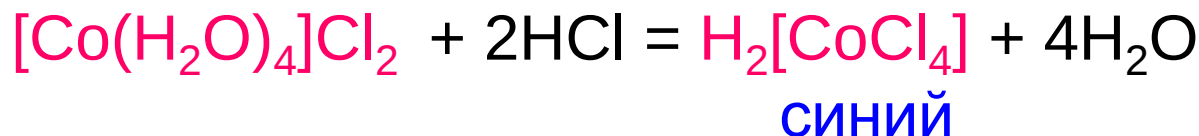
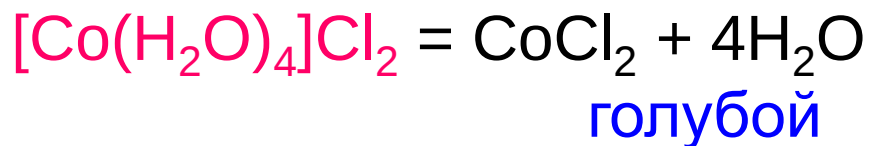
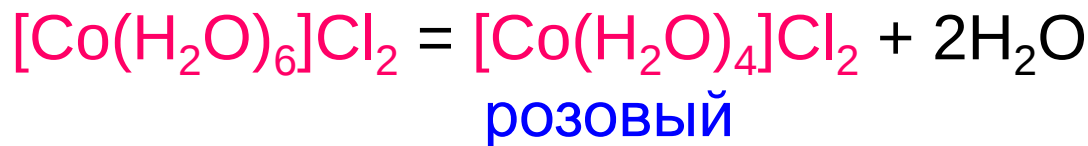
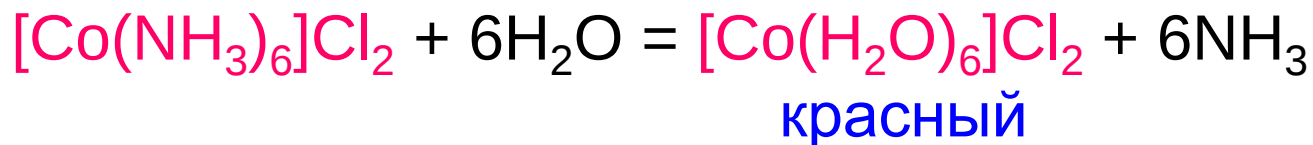
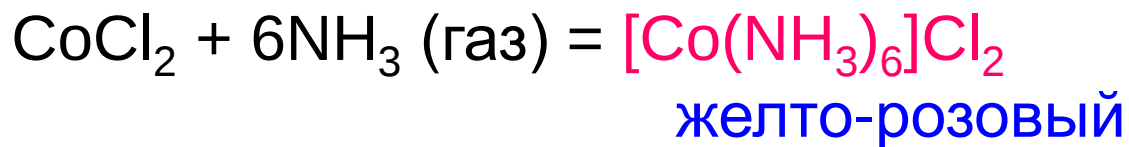


коричневый



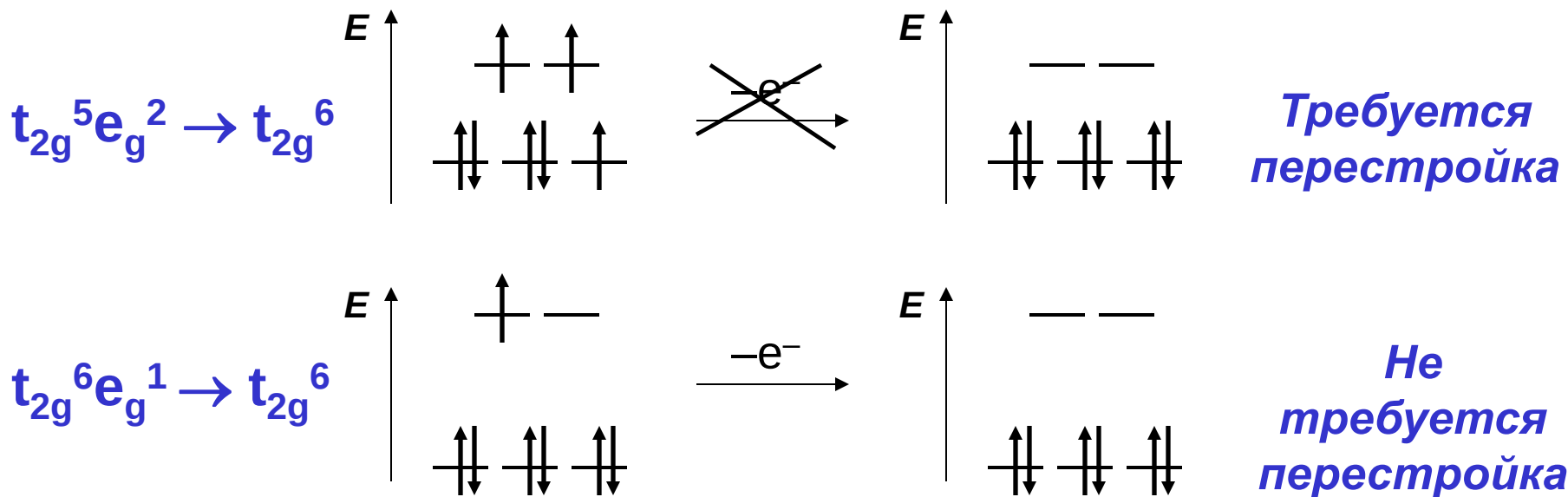
Комплексы Co(II)

3. Окраска зависит от к.ч. и природы лиганда:



Комплексы Co(II)

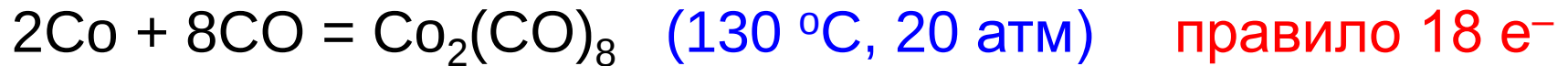
4. Окисление



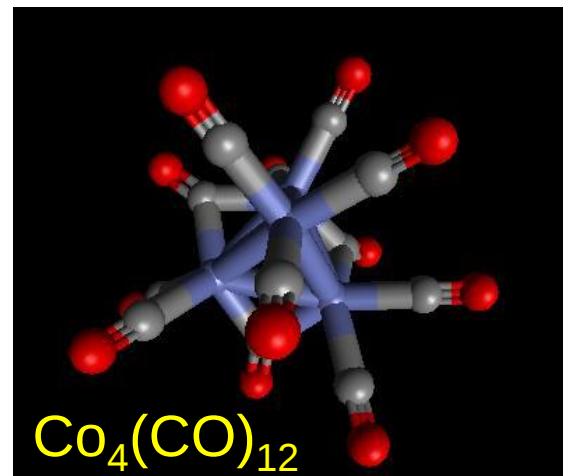
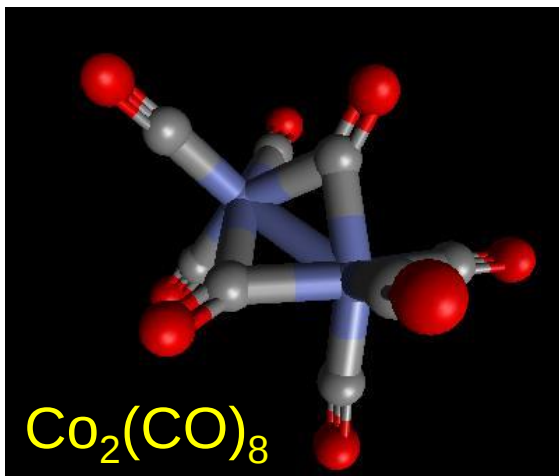
Низшие с.о. Со

1. Известны соединения Со(І) с лигандами сильного поля

2. Карбонилы $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$



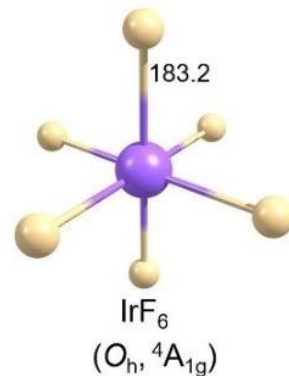
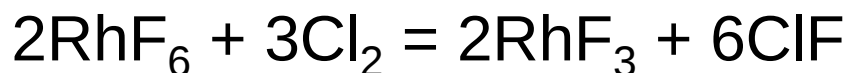
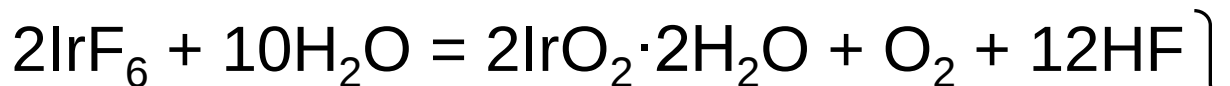
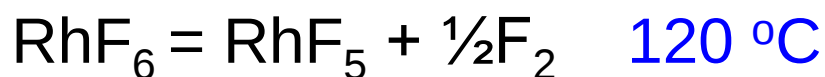
Разлагается при $90\text{ }^\circ\text{C}$



Высшие с.о. Rh, Ir

1. Соединения Rh, Ir (VI)

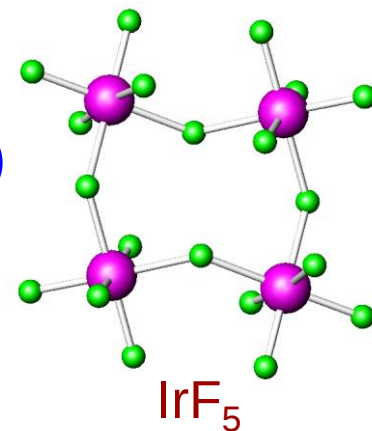
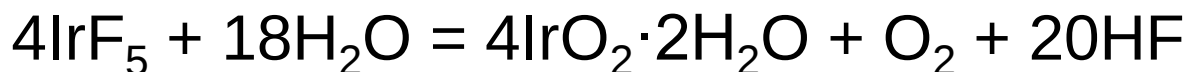
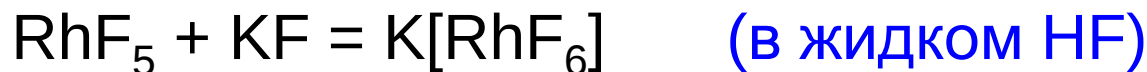
Известны RhF_6 , IrF_6 ,



*сильные
окислители*

2. Соединения Rh, Ir (V)

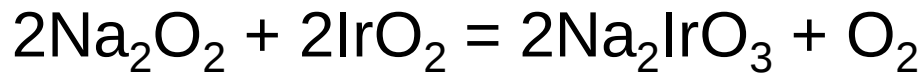
Известны RhF_5 , IrF_5 (тетрамеры)



Соединения Rh, Ir (IV)

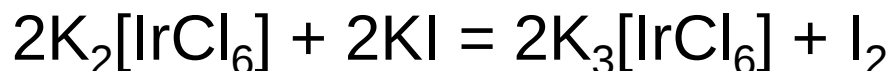
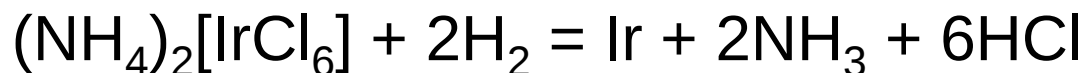
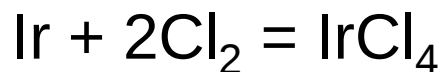
1. Оксид IrO_2 – единственный оксид Ir

RhO_2 , IrO_2 – структура рутила

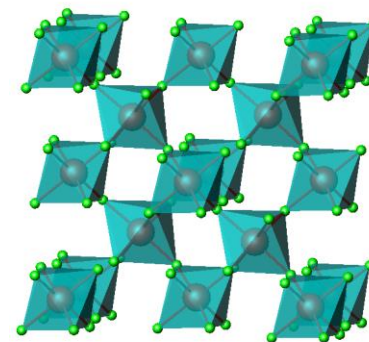


2. Галогениды Rh, Ir (IV)

Известны RhF_4 , IrF_4 , IrCl_4 , $\text{IrBr}_4(?)$



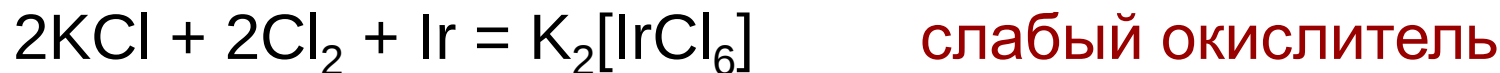
Rh(IV) – очень сильный окислитель



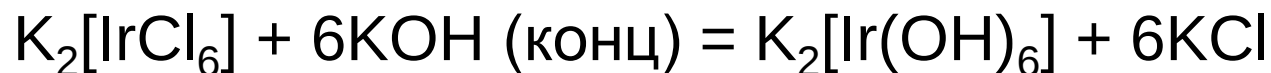
IrF_4

Соединения Rh, Ir (IV)

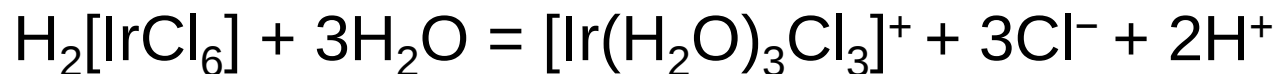
3. Комплексы Ir(IV)



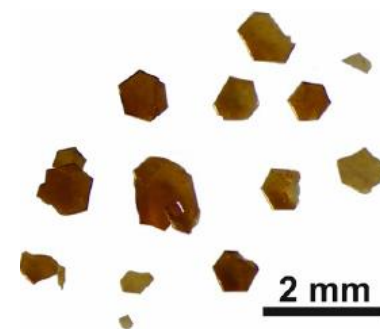
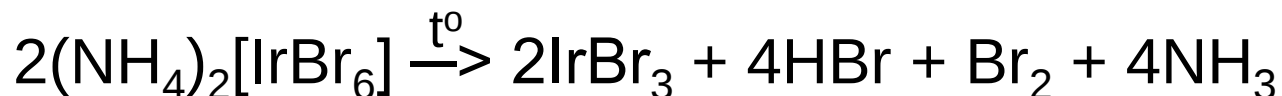
Известна кислота $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$



Катионный комплекс:



Известны бромoirидаты: $\text{K}_2[\text{IrBr}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrBr}_6]$

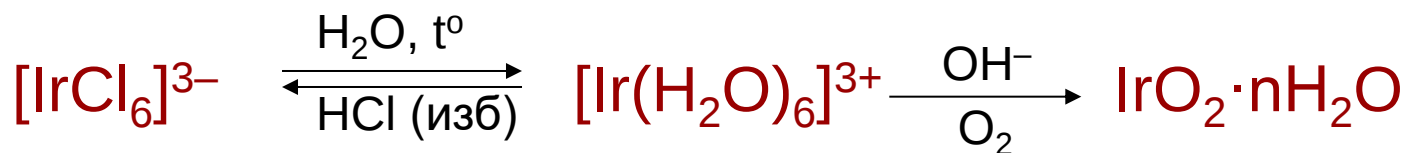
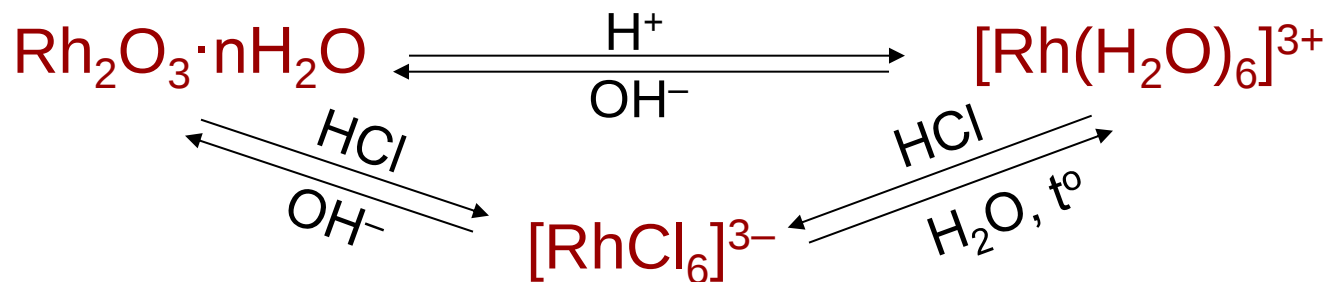


$\text{Na}_2[\text{Ir(OH)}_6]$

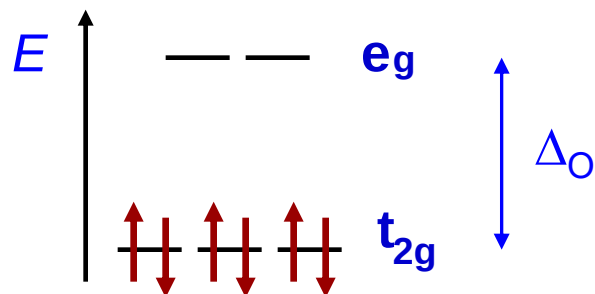
Соединения Rh, Ir (III)

1. Наиболее устойчивая с.о. для Rh, Ir

Известны все MX_3 и Rh_2O_3



2. Все комплексы октаэдрические, низкоспиновые

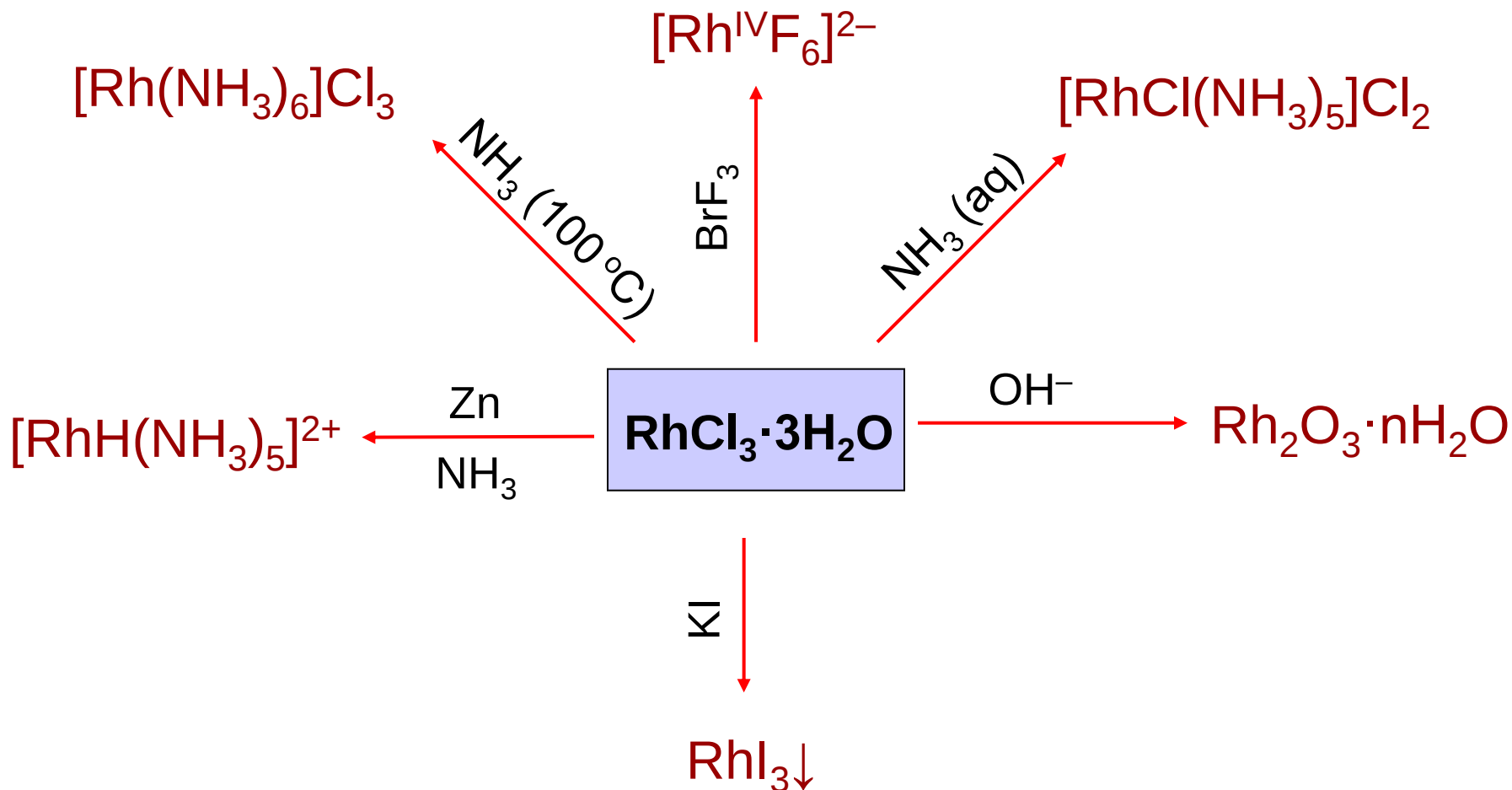


$\text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+} (\text{d}^6)$

$$\text{ЭСКП} = 12/5 \Delta_{\text{O}}$$

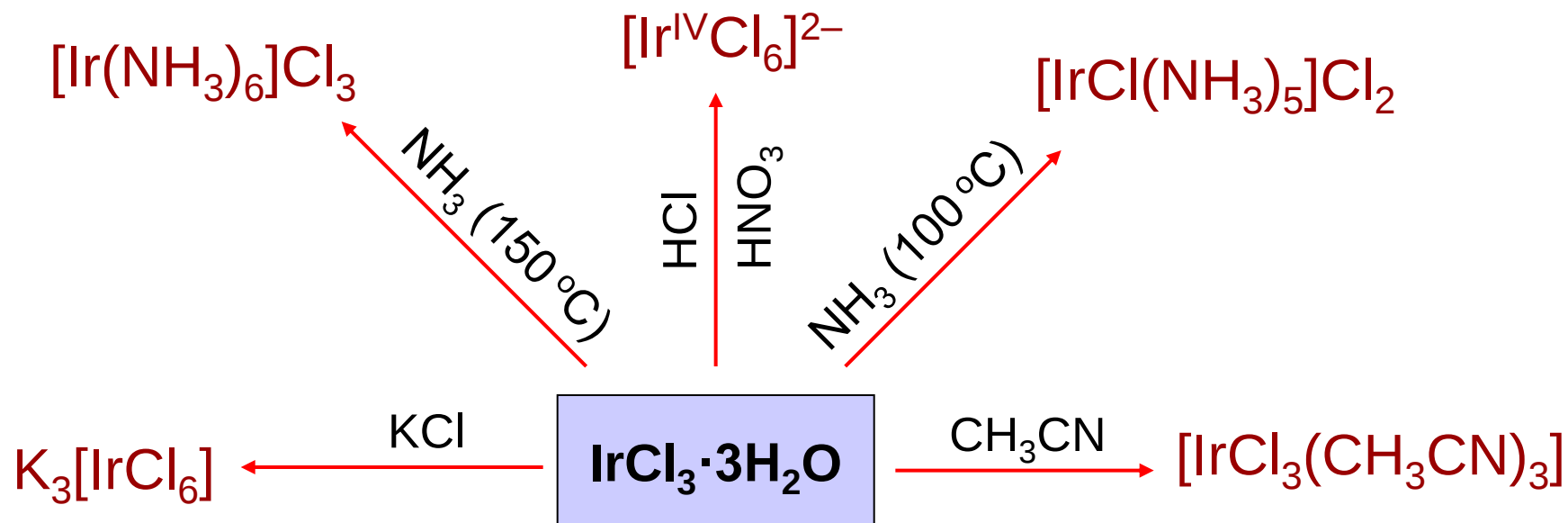
Соединения Rh, Ir (III)

3. Комплексы Rh(III)



Соединения Rh, Ir (III)

4. Комплексы Ir(III)

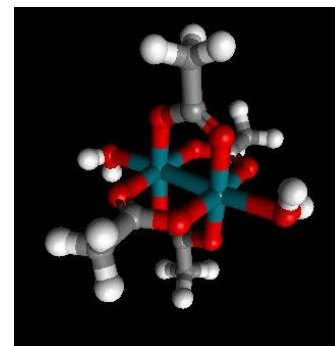
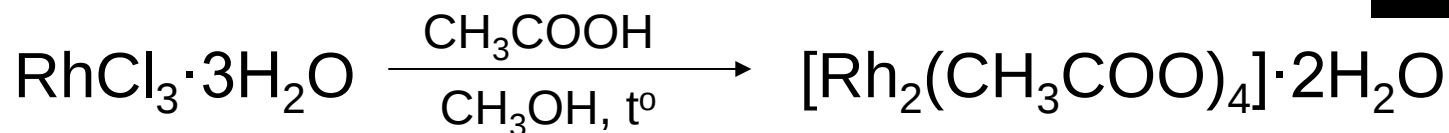


Соединения Rh, Ir (II)

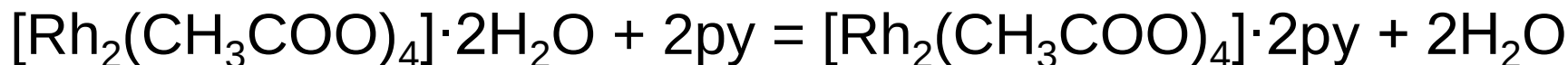
1. Все комплексы Rh(II) имеют остов Rh_2^{4+}

2. Комплексы Ir(II) моноядерные Ir^{2+}

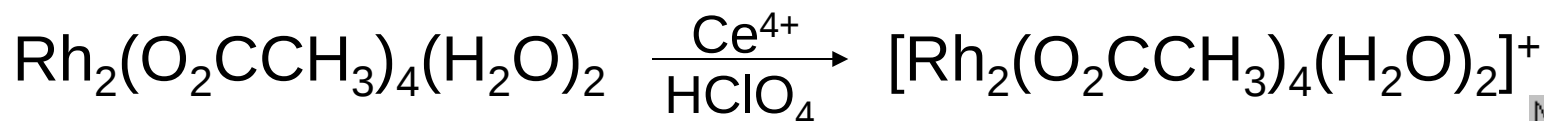
3. Получение



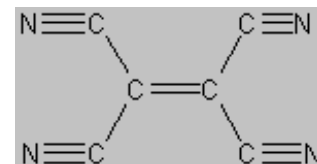
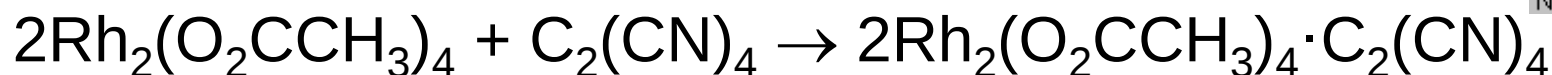
4. Замещение внешнего лиганда



5. Окисление Rh_2^{4+}

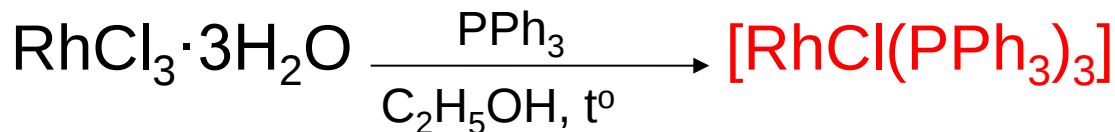
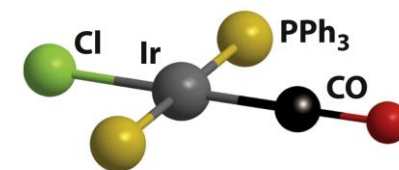
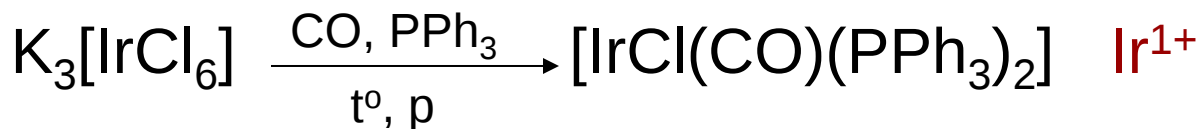


6. Образование полимера



Низшие с.о. Rh, Ir

1. Получение

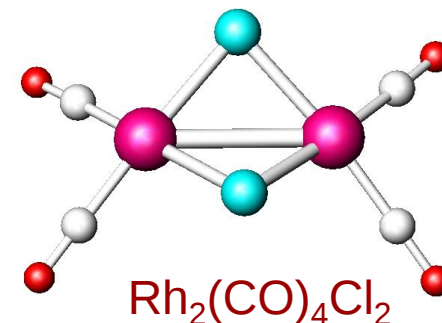
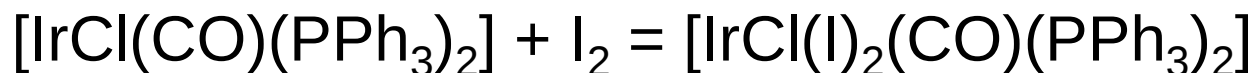
Rh¹⁺

6 *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]

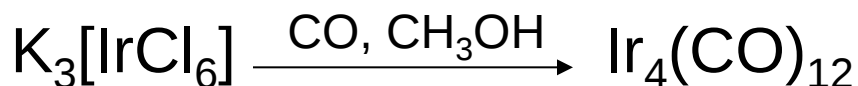
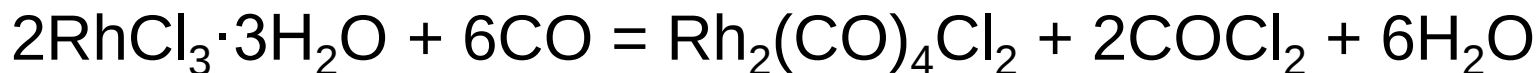
Structure 21-6
 Hesse & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
 © 2006 by P. H. Plesch, R. M. Hesse, T. J. Hesse, J. Hesse, M. T. Hesse and E. H. Hesse

2. Все комплексы Rh(I), Ir(I) квадратные, d^8

легко окисляются $d^8 \rightarrow d^6$



3. Карбонилы



Rh(I) в катализе

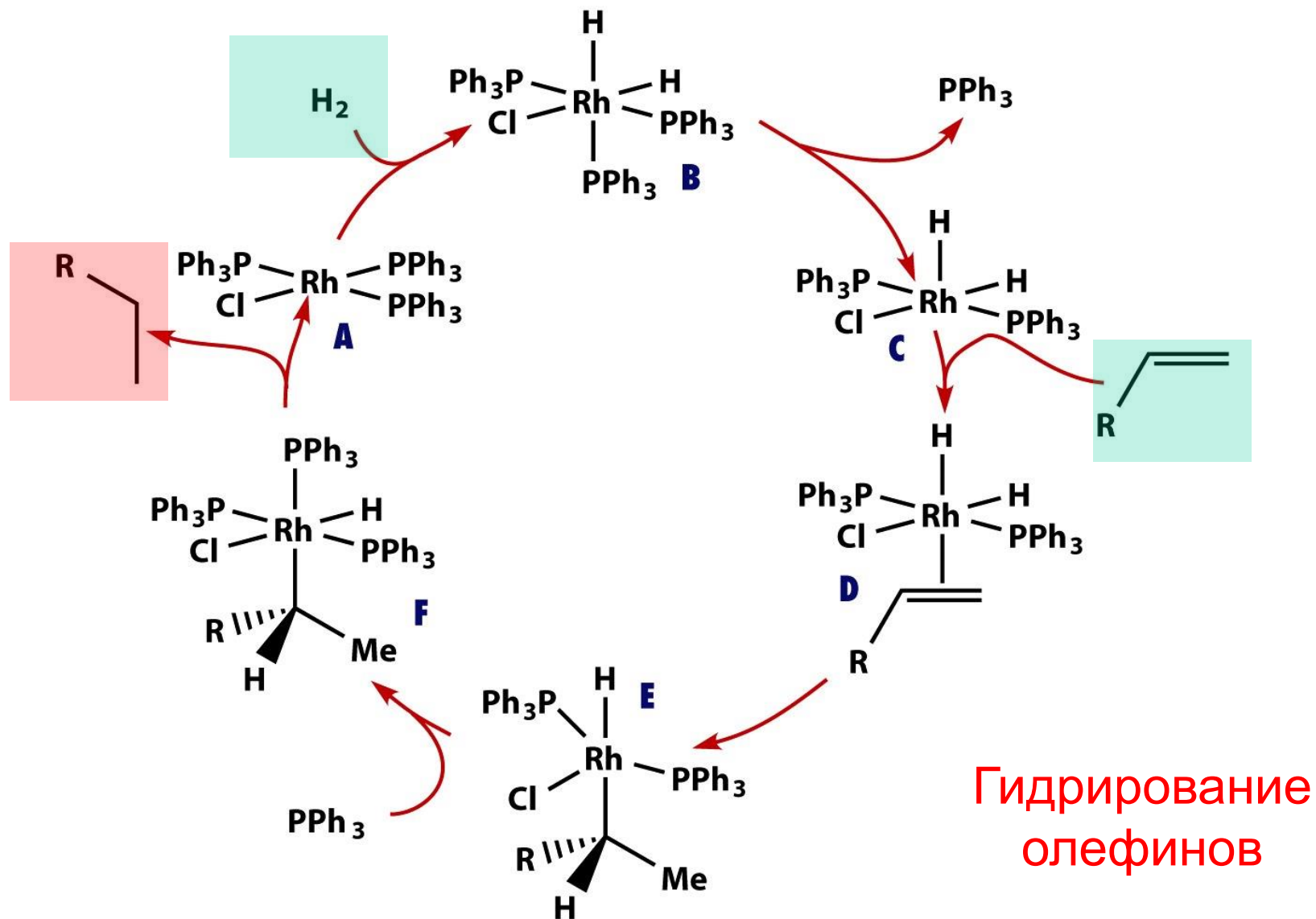


Figure 25-5

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong