

Елементи 9-ої групи (Co, Rh, Ir)

проф. В'юник І. М.

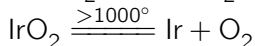
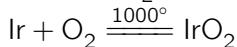
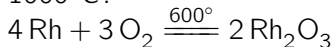
Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Кафедра неорганічної хімії

Загальна характеристика атомів

	Co ($3d^7 4s^2$)	Rh ($4d^8 5s^1$)	Ir ($5d^7 6s^2$)
$r_{\text{ат}}, \text{Å}$	1.25	1.34	1.35
$I_1, \text{ев}$	7.86	7.46	8.7
ізотопи	1	1	2
в земній корі % мол.	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-9}$
$d, \text{г/см}^3$	8.9	12.4	22.4
$T_{\text{пл.}}, ^\circ \text{C}$	1495	1966	2450
$T_{\text{кип.}}, ^\circ \text{C}$	2255	3670	4500
ЕПр	108	19	16
$E^0, \text{вольт}$	-0.27	0.6	1.1

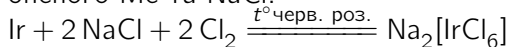
Хімічні властивості простих речовин

- Rh і Ir визначаються дуже високою хімічною стійкістю. З неметалами вони взаємодіють в мілкороздрібненому стані при температурі червоного розжарювання. Так на повітрі Rh починає взаємодіяти з киснем при 600°C , а Ir — при 1000°C :



- На відміну від інших благородних металів Rh і Ir у компактному стані не розчиняються ні в одній із кислот, або їх сумішей.

В розчинний стан їх можна перевести хлоруванням при температурі червоного розжарювання суміші мілкороздрібненого Me та NaCl:

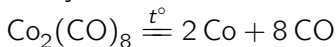


Одержання Co, Rh, Ir

- Одержання Co, Rh, Ir. Одержання чистого Co є дуже складним. Для його здійснення зазвичай використовують поліметалічні руди.

Рядом послідовних пірометалургійних операцій виділяють Co_3O_4 , який далі відновлюють C, H_2 , Al.

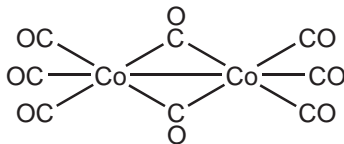
- Чистий Co одержують у результаті електрохімічного рафінування, а також при термічному розкладанні деяких його сполук:



- Основна маса виробленого Co використовується для одержання сплавів, для нанесення електролітичним шляхом покриттів на металічні вироби.
- Rh та Ir одержують з допомогою серії дуже складних реакцій.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (0)

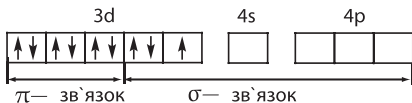
- Сполуки Co, Rh та Ir (0): В цьому ступені окиснення відомі карбоніли Co, Rh і Ir складу $E_2(CO)_8$ (двухатомні октакарбоніли).



- В октакарбонілах атоми Me мають по 6 σ - зв'язків:
4 зв'язки утворені за донорно-акцепторним механізмом між донором ЕП молекулами CO : і акцепторами ЕП вільними орбіталями атома Me (CO): п'ятий зв'язок утворюється за участю однієї d - електронної пари атома Co і вільної π - орбіталі молекули CO.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (0)

- Зв'язок Co—Co утворюється за рахунок непарних електронів від 2-х атомів Co



- $2 \text{Co}_{\text{пор.}} + 8 \text{CO} \xrightleftharpoons[250 \text{ атм.}]{150-200^\circ} \text{Co}_2(\text{CO})_8$ — оранжеві кристали
- $\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\text{РН}_2 \text{ нагр.}} 2 \text{H}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ — карбонілгідрид.
Синтезовані $\text{K}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CO})_4]$

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (0)

- В ряду гідрокарбонілів $\text{HMn}(\text{CO})_5 - \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4 - \text{HCo}(\text{CO})_4$ сила кислот зростає, а стабільність, навпаки, падає. Одержано $\text{H}[\text{Rh}(\text{CO})_4]$, $\text{H}[\text{Ir}(\text{CO})_4]$
- Виділені: чотирьохядерні карбоніли $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{E}_4(\text{CO})_{12}$, та $\text{E}_6(\text{CO})_{16} - \text{Rh} - \text{Ir}$, $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Бінарні сполуки

- Сполуки Co, Rh, Ir (+2). sp^3d^2 – гібридизація. Ступінь окиснення (+2) характерний для Co, сполуки Rh і Ir нечисленні.
- Стабільні КЧ = 6, 4, що відповідає октаедричній та тетраедричній будові частинок.
- Більшість сполук Co^{2+} є парамагнітними.
- Октаедричну будову мають CoO, CoF_2 , $CoCl_2$, $Co(OH)_2$.
CoO утворюється при взаємодії:
$$2 Co + O_2 \xrightarrow{t^o} 2 CoO$$
або при термічному розкладанні $Co(OH)_2$, $CoCO_3$.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Бінарні сполуки

- Галогеніди утворюються при взаємодії простих речовин або при зневодненні гідратів. Дигаліди (крім CoF_2) розчинні у H_2O .
- $\text{Co}(\text{OH})_2$ — має дві модифікації: синю і розову. Синя утворюється при дії лугів на сполуки Co^{2+} на холоді, а при нагріванні синя переходить в розову модифікацію.
- $\text{Co}(\text{OH})_2$ у воді не розчиняється.
- За хімічною природою $\text{Co}(\text{OH})_2$ та CoO — амфотерні сполуки, які проявляють переважно основні властивості.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Катіонні та аніонні комплекси

- Для Co^{2+} характерно утворення як катіонних, так і аніонних комплексів.

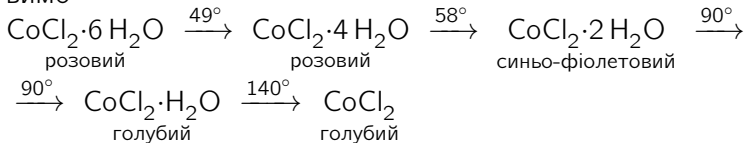
Серед катіонних комплексів найбільш характерні аквакомплекси $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які забарвлюють розчини в яскраво-розовий колір. Цей колір поряд з червоним мають і кристалогідрати: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

- При нагріванні або при відщепленні води водовідбираючими речовинами колір змінюється, що обумовлено зміною характеру координації та утворенням багатоядерних комплексів.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Катіонні та аніонні комплекси

- Схематично поступове нагрівання кристалогідратів CoCl_2 , яке супроводиться зміною складу і забарвлення представимо



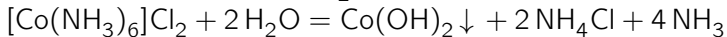
- Це явище широко використовують на практиці: в гігрометрах для визначення вологи, індикаторна бумага (змочена безводним CoCl_2 з голубого кольору переходить в розовий і т. ін.).

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Катіонні та аніонні комплекси

- Безводні галогеніди, роданід, сульфат і інші сполуки приєднують NH_3 з утворенням аміакатів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Аміакати Co^{2+} більш стійкі, чим для Fe^{2+} . Однак вони все ж таки руйнуються H_2O :



- З цієї причини їх можна одержати при значному надлишку NH_3 та в присутності NH_4Cl .
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ легко окиснюється навіть киснем повітря:
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$$
$$4 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 4 \text{OH}^-$$

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Катіонні та аніонні комплекси

- Аніонні комплекси (кобальтати) утворюються при взаємодії відповідних сполук Co^{2+} з однотипними основними сполуками.
- Більшість кобальтатів за стабільністю відносяться до подвійних солей. Зазвичай вони мають тетраедричну конфігурацію $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CNS}^-, \text{OH}^-$)
- $\text{Co}(\text{OH})_2 + 2 \text{NaOH}_{(\text{конц})} \xrightleftharpoons{t^\circ} \text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$
- $\text{CoCl}_{2(\text{конц})} + 2 \text{HCl}_{(\text{конц})} = \text{H}_2[\text{CoCl}_4]$
- У присутності основних галогенідів можна виділити солі $\text{M}_2[\text{CoHal}_4]$.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

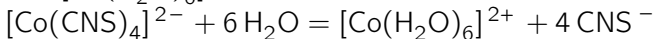
Катіонні та аніонні комплекси

- Кобальтати типу подвійних солей при розбавлянні водою руйнуються. Реакція:



використовується для якісного визначення Co^{2+} або CNS^- (ознака — синій колір).

- При сильному розбавлянні водою $\text{K}_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ руйнується, а забарвлення з синього стає розовим, характерним для $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$:

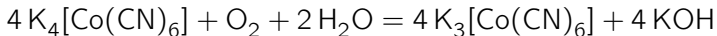


- Більш стійким є комплексний ціанід $[\text{Co}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{\text{стійк.}} = 1.2 \cdot 10^{19}$)

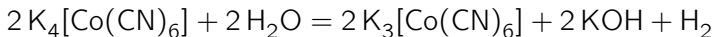
Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+2)

Катіонні та аніонні комплекси

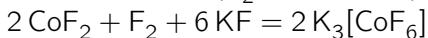
- $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ легко окиснюється молекулярним киснем (низькоспінові, легко окиснюються):



- При відсутності окисника (O_2) $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ відновлює навіть воду



- Високоспінові комплекси характеризуються низьким значенням параметра Δ та незначною енергетичною різницею $\sigma^{\text{розр}}$ і $\pi(d)$ -орбіталей. Вони окиснюються найсильнішими окисниками (F_2 , електроліз):

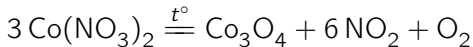


Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

Бінарні сполуки

- Сполуки елементів 9-ої групи (+3): В ступені окиснення (+3) для елементів 9-ої групи характерні числені комплексні сполуки з КЧ = 6.
- Більшість із них є діамагнітними, CoF_6^{3-} і $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ належать до парамагнітних.
- Для Co(III) не характерні бінарні сполуки і солі (III). Відносно стабільний Co_3O_4 ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$) — змішаний оксид, $\overset{+2}{\text{Co}}\overset{+3}{\text{Co}}_2\text{O}_4$ — сильний окисник.

Його добувають обережним нагріванням $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:



Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

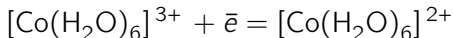
Бінарні сполуки

- Для Rh (III) та Ir (III) відомі E_2O_3 , $E(OH)_3$ ($E_2O_3 \cdot nH_2O$), $EHal_3$, $E_2(SO_4)_3$, $Rh(NO_3)_3$.
- Сполуки Ir(III) легко окиснюються до Ir(IV):
$$4 Ir(OH)_3 + O_2 + 2 H_2O = 4 Ir(OH)_4$$
- При нагріванні Ir_2O_3 диспропорціонує:
$$2 Ir_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 3 IrO_2 + Ir$$

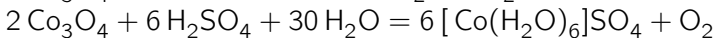
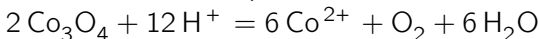
Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

Катіонні та аніонні комплекси

- Аквакомплекси $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ нестійкі, так як вони є сильними окисниками



- Ці іони окиснюють навіть воду, тому при взаємодії Co_3O_4 з кисневмісними кислотами виділяється кисень, а при взаємодії з HCl — хлор



- Серед катіонних комплексів Co^{3+} та його аналогів дуже стабільні амінокомплекси $[\text{E}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ — $K_{\text{стійк.}} = 1.66 \cdot 10^{35}$).

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

Катіонні та аніонні комплекси

- Характерні також комплекси, в яких частина лігандів (NH_3) замінена на інші. Наприклад, $[\text{E}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$, $[\text{E}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$, $[\text{E}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$, $[\text{E}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{X}_n]$ де $\text{X} - \text{Cl}^-$, NO_2^- і т. інше.
- Аніонні комплекси: Серед кобальтатів (III), родіатів (III) та іридатів (III) дуже числені та стійкі комплексні сполуки типу $\text{M}_3[\text{E}(\text{CN})_6]$ і $\text{M}_3[\text{E}(\text{NO}_2)_6]$.
- Реакція утворення осадів жовтого кольору використовується для якісного визначення катіонів K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+
$$3\text{K}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow \text{ж. колір}$$

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

Катіонні та аніонні комплекси

- Важкорозчинні у воді також сполуки цих катіонів з $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ та $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$
- $\text{Co}^{2+} + 6 \text{KCN} + \text{окисник} = \text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] + 3 \text{K}^+$
- Відома кислота $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, сильна кислота.
- Подібні до $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ і сполуки $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$
- На відміну від Co(III) комплексні галогеніди Rh(III) та Ir(III) дуже стійкі
 $\text{RhCl}_3 + 3 \text{HCl} = \text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ — розчинна у H_2O
- $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ є продуктом для одержання інших похідних Ir(III)
 $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ одержують відновленням Na_2IrCl_6

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

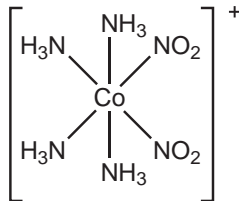
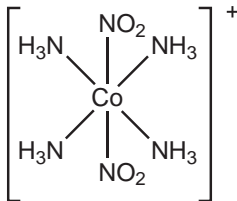
Катіонні та аніонні комплекси

- Для Co(III) одержано лише $K_3[CoF_6]$. Відомі подвійні сульфати типу галунів $ME(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$.
- Крім катіонних і аніонних комплексів для Co(III) і його аналогів одержані багаточислені нейтральні комплексні сполуки $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Co(NH_3)_3Cl_3] \downarrow$, $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$.
- $[Rh(NH_3)_6]^{3+} \longrightarrow [Rh(NH_3)_3Cl_3] \downarrow \longrightarrow RhCl_6^{3-}$
Утворення осаду $[Rh(NH_3)_3Cl_3]$ використовується для розділення Rh і платинових металів.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+3)

Катіонні та аніонні комплекси

- Велика численість комплексних сполук Co(III), Rh(III), Ir(III) обумовлена також наявністю сполук – ізомерів. Наведемо приклади комплексних сполук Co(III) які належать до:
 - координаційної ізомерії: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ і $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$
 - гідратної ізомерії: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_2$
 - іонізаційної ізомерії: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$ і $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$
 - та геометричної ізомерії:

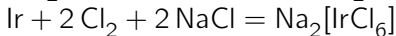
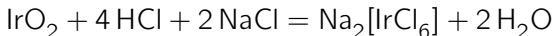


Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+4)

- Сполуки елементів 9-ої групи (+4): Ступінь окиснення (+4) найбільш характерний для Ir.

Відомі сполуки: IrO_2 , $\text{Ir}(\text{OH})_4$ ($\text{IrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), IrHal_4 — повністю гідролізуються. $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

- Найбільш характерні для Ir(IV) комплексні хлориди $\text{M}_2[\text{IrCl}_6]$

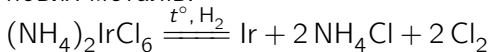


- $\text{IrF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{IrO}_2 + 4\text{HF}$

- Na_2IrCl_6 розчиняється у H_2O . $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ у воді розчиняються погано. $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$.

Сполуки Co, Rh, Ir у ступені окиснення (+4)

- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ використовують для відділення Ir від платинових металів:



- $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ — окисник, відщеплює Cl_2 .
- $\text{Ir}(\text{OH})_4$ не розчиняється в лугах, але розчиняється в кислотах, постарілий більш стійкий і до дії кислот.

Сполуки Rh і Ir у ступені окиснення (+6)

- Сполуки Rh і Ir (+6): RhF_6 ($T_{\text{пл.}} = 70^\circ$), IrF_6 ($T_{\text{пл.}} = 44^\circ$).
- Одержують при спалюванні металів у атмосфері F_2 :
$$\text{Me} + 3 \text{F}_2 = \text{MeF}_6$$
- Нестійкі, особливо RhF_6 , сильні окисники, енергійно окиснюють H_2O
$$2 \text{IrF}_6 + 10 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Ir}(\text{OH})_4 + 12 \text{HF} + \text{O}_2$$
- У відсутності H_2O окиснюють навіть вільний Cl_2 та NO
$$2 \text{RhF}_6 + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{RhF}_3 + 6 \text{ClF}$$

$$\text{NO} + \text{IrF}_6 = \text{NO}[\text{IrF}_6]$$

Застосування кобальту та його сполук

- Со та його сполуки знаходять застосування при виготовленні емалей, фарб, міндобрив, підгодівля тварин.

