

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»  
Институт химии

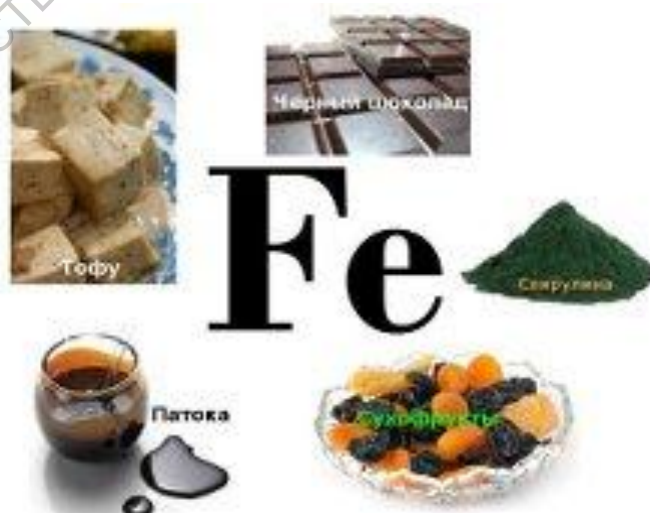
Авторы-составители  
Кожина Л.Ф., Косырева И.В.

## **ЖЕЛЕЗО И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ: СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

учебно-методическое пособие для студентов направления  
«Педагогическое образование» профиль «Химия»

### **Часть 1**

#### **Свойства железа и его соединений**



Саратов, 2017

Авторы-составители: Кожина Л.Ф., Косырева И.В. Железо и его соединения: свойства и методы определения. Часть 1. «Свойства железа и его соединений». Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». - Саратов, [Электронный ресурс], 2017. - 60 с.

Учебно-методическое пособие «Железо и его соединения: свойства и методы анализа» состоит из двух частей. Ч.1. «Свойства железа и его соединений» и Ч.2 «Методы определения железа» составлено преподавателями Института химии СГУ в соответствии с программой дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов, обучающихся по направлению «Педагогическое образование» и предназначено для студентов 2 курса Института химии СГУ.

Учебное пособие часть 1 «Свойства железа и его соединений» содержит сведения о железе и его важнейших соединениях, способах их получения и свойствах. Приведено большое число уравнений химических реакций с участием железа и его соединений; данные из истории изучения химии железа и его соединений; фотографии минералов, содержащих распространенные соединения железа. Представлены сведения о применении соединений железа и их токсичном действии на окружающую среду.

Изучение темы предлагается начинать с проведения тестирования, поскольку данная тема в значительной степени знакома студентам из школьного курса и материал, изученный ранее, позволит им успешно ответить на предложенные вопросы.

Пособие может быть полезным и для студентов других направлений обучения. Данные, приведенные в пособии, пригодятся при выполнении лабораторной работы, подготовке к зачету и экзамену, а также при прохождении педагогической практики в школе.

Авторы-составители будут искренне благодарны всем, кто сочтет необходимым сделать замечания и высказать мнение о предлагаемом вниманию читателей учебно-методическом пособии. Они учтут их в своей дальнейшей работе.

Рекомендуют к печати  
кафедра общей и неорганической химии  
кафедра аналитической химии и химической экологии  
Института химии СГУ  
НМС Института химии СГУ

Рецензенты  
доцент кафедры общей и неорганической химии  
к.х.н. Акмаева Т.А.  
профессор кафедры аналитической химии и химической экологии,  
д.х.н. Доронин С.Ю.

## Содержание

Введение.....	4
1. Место темы «Железо и его соединения» в рабочей программе дисциплины «Общая и неорганическая химия».....	5
2. Входное тематическое тестирование .....	6
3. Краткие исторические сведения и нахождение железа в природе...	11
4. Положение в периодической системе и электронная конфигурация атома железа.....	12
5. Химические свойства железа.....	14
6. Получение железа.....	20
7. Соединения железа.....	28
8. Соединения железа (II).....	28
9. Соединения железа (III).....	40
10. Соединения железа (VI).....	56
11. Биологическая роль железа и его соединений.....	57
Литература.....	59

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

## Введение

Предлагаемое пособие входит в комплект учебно-методических пособий для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия».

Раздел «Металлы и их соединения» является составной частью курса «Общая и неорганическая химия», осваивается студентами на 2 курсе, в 3 семестре. Аудиторная работа студентов по изучаемой дисциплине состоит из лекций и лабораторных занятий. Промежуточная аттестация -зачет и экзамен.

Перед выполнением лабораторной работы по теме «Железо и его соединения» студенты изучают задания, предлагаемые в рабочем журнале, отвечают на теоретические вопросы, поставленные в каждом опыте («домашняя заготовка»), а на занятии проводят соответствующие химические эксперименты. Такой вид деятельности стимулирует студентов более внимательно и подробно записывать лекционный материал.

Особое внимание необходимо уделять наблюдениям при проведении химического эксперимента. Особенностью научного наблюдения является его направленность на сбор максимально полной информации об изучаемом объекте или явлении.

Самостоятельная работа – составная часть учебной работы и имеет целью приобретение, закрепление и углубление знаний, полученных на аудиторных занятиях. Умение самостоятельно работать является не только средством, но и целью обучения. Самостоятельная работа – трудная, но необходимая часть учебной работы, так как в ней заложена возможность самостоятельности мышления, творческой активности. Это позволяет студентам глубже разобраться в сути теоретических вопросов и руководствоваться полученными знаниями в своей профессиональной деятельности.

*«Мир химических процессов подобен театральным подмосткам, на которых разыгрывается сцена за сценой. Действующие лица в них – элементы. Каждому из элементов назначена своя особенная роль: иногда роль статиста, иногда роль одного из главных действующих лиц»*

*К.Винклер, немецкий химик, 1897 г*

## **1. Место темы «Железо и его соединения» в рабочей программе дисциплины «Общая и неорганическая химия»**

Изучение темы «Железо и его соединения» осуществляется для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» в 3 семестре при обучении на 2 курсе. К этому времени студенты имеют значительный запас теоретических и экспериментальных знаний, полученных ими при изучении основ общей химии и химии неметаллов. При изучении раздела «Металлы и их соединения» студенты овладевают навыками применения ранее освоенных знаний к изучению химии конкретного элемента, в данном случае железа и его соединений.

На изучение указанной темы по рабочей программе дисциплины выделяется 6 часов аудиторных, из них 2 часа – лекция и 4 часа – лабораторная работа. Указанные формы занятий реализуются в один день. Такое совмещение имеет свои преимущества: задания для выполнения лабораторной работы студенты получают на предыдущем занятии и у них имеется время для самостоятельной подготовки; группа студентов немногочисленна, что облегчает преподавателю использовать методы, которые активизируют деятельность студентов. Преподаватель имеет возможность отойти от традиционной формы проведения лекции и провести

ее в виде *дискуссии*, поскольку студенты к этому моменту в значительной степени владеют основными теоретическими знаниями изучаемого материала и у них имеются вопросы теоретического и практического характера по выполнению и оформлению предстоящей лабораторной работы. При таком подходе реализуются условия для целенаправленного усиленного взаимодействия преподавателя и студентов, что способствует совершенствованию и развитию творческой деятельности студентов.

## 2. Входное тематическое тестирование

Материал изучаемой темы является для студентов направления «Педагогическое образование» достаточно хорошо освоенным еще при подготовке к ЕГЭ. Поэтому, приступая к проведению занятия, студентам предлагается написать одного из вариантов теста. Это позволяет преподавателю проверить степень самостоятельной подготовленности студентов к лекции и лабораторной работе. При получении неудовлетворительной оценки имеется возможность повторного выполнения работы.

Вариант

1. Электронная конфигурация атома железа в основном состоянии:

- 1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$                       2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$   
 3)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1 4p^1$                       4)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$

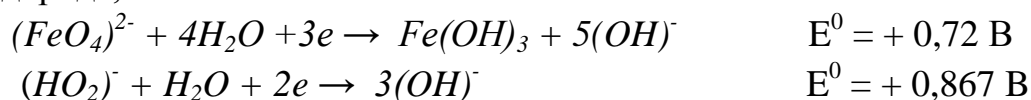
2. Какой оксид железа проявляет наиболее сильные основные свойства:

- 1)  $FeO$     2)  $Fe_2O_3$     3)  $Fe_3O_4$     4)  $FeO_3$

3. Оксид железа (III) образуется:

- 1)  $Fe(NO_3)_2 \rightarrow$     2)  $FeC_2O_4 \rightarrow$   
 3)  $FeS + O_2 \rightarrow$     4)  $Fe + O_2 \rightarrow$

4. Можно ли использовать для окисления иона железа (III) пероксид водорода, если



- 1) да    2) нет

5. Укажите сумму коэффициентов в левой части уравнения ОВР, протекающей по схеме:  $CuFeS_2 + HNO_3 \rightarrow NO + H_2SO_4 + \dots + \dots +$

Вариант

1. Электронная конфигурация атома железа в возбужденном состоянии:

- 1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$                       2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$   
3)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^1 4p^1$                       4)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^1$

2. Какой оксид железа проявляет наиболее сильные кислотные свойства:

- 1)  $FeO$     2)  $Fe_2O_3$     3)  $Fe_3O_4$     4)  $FeO_3$

3. Оксид железа (II) образуется:

- 1)  $Fe(NO_3)_2 \rightarrow$     2)  $FeC_2O_4 \rightarrow$   
3)  $FeS + O_2 \rightarrow$     4)  $Fe + O_2 \rightarrow$

4. В водном растворе в наибольшей степени подвергается гидролизу соль:

- 1)  $FeCl_2$     2)  $FeCl_3$     3)  $K_3[Fe(CN)_6]$     4)  $K_4[Fe(CN)_6]$

5. Используя метод электронного баланса, укажите сумму коэффициентов в уравнении ОВР, протекающей по схеме:



Вариант

1. Число неспаренных электронов в атоме железа в основном состоянии:

- 1) 2                      2) 4                      3) 6                      4) 8

2. Какой оксид железа проявляет слабо выраженные амфотерные свойства:

- 1)  $FeO$     2)  $Fe_2O_3$     3)  $Fe_3O_4$     4)  $FeO_3$

3. При помощи каких соединений можно обнаружить катионы железа (III):

- 1)  $K_3[Fe(CN)_6]$     2)  $K_4[Fe(CN)_6]$   
3)  $NH_4SCN$     4)  $Na_2CO_3$

4. Наиболее кислая среда в разбавленном водном растворе соли:

- 1)  $FeCl_2$     2)  $FeCl_3$     3)  $K_3[Fe(CN)_6]$     4)  $K_4[Fe(CN)_6]$

5. Напишите уравнение ОВР и укажите коэффициент перед формулой продукта окисления:  $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + \dots + \dots$

Вариант

1. Число неспаренных электронов в атоме железа в возбужденном состоянии:

- 1) 2                      2) 4                      3) 6                      4) 8

2. Металлическое железо растворяется в:

- 1)  $H_2O$     2)  $H_2SO_4$  (разб)    3)  $HNO_3$  (разб)    4)  $NaOH$  (р-р)

3. Какое соединение выпадает в осадок при сливании растворов хлорида железа (III) и карбоната натрия:

- 1)  $FeCO_3$     2)  $Fe(OH)_3$     3)  $Fe_2(CO_3)_3$     4)  $Fe(OH)CO_3$

4. Будет ли окисляться  $FeSO_4$  перманганатом калия в кислом растворе?

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77B$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51B$$

1) да

2) нет

5. Напишите уравнение реакции и укажите коэффициент перед формулой окислителя:  $FeCl_2 + HNO_{3(\text{конц})} \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO_2 \dots + \dots + \dots$

Вариант

1. Какое число химических связей может образовывать атом железа по обменному механизму:

1) 2

2) 3

3) 6

4) 8

2. При взаимодействии железа при нагревании с концентрированной серной кислотой образуются:

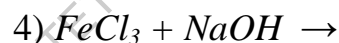
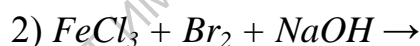
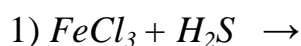
1)  $H_2$

2)  $SO_2$

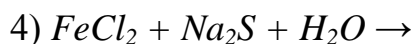
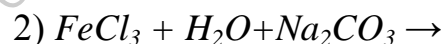
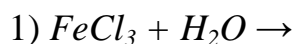
3)  $Fe_2(SO_4)_3$

4)  $FeSO_4$

3. Укажите реакции, в которых соединения железа (III) проявляют восстановительные свойства:



4. К реакциям необратимого гидролиза относятся:



5. Напишите уравнение ОВР, расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите коэффициент перед формулой восстановителя:  $Fe_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2 + \dots + \dots$

Вариант

1. Какие степени окисления проявляет железо в соединениях:

1) +2

2) +3

3) +6

4) +8

2. При растворении железа в разбавленной азотной кислоте образуются:

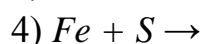
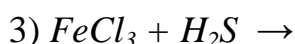
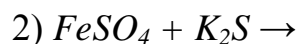
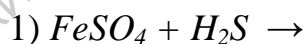
1)  $NO$

2)  $NO_2$

3)  $Fe(NO_3)_3$

4)  $Fe(NO_3)_2$

3. Сульфид железа (II) образуется при взаимодействии:



4. При помощи каких соединений можно обнаружить катионы железа (II):

1)  $K_3[Fe(CN)_6]$

2)  $K_4[Fe(CN)_6]$

3)  $NH_4SCN$

4)  $Na_2CO_3$

5. Составьте уравнение ОВР, используя метод электронного баланса,  $K_2FeO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + Fe_2(SO_4)_3 + \dots + \dots$  и укажите сумму коэффициентов.

Вариант



1. Переход  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+6}$  соответствует изменению электронной конфигурации:

- 1)  $3d^6 4s^0 \rightarrow 3d^0 4s^0$       2)  $3d^4 4s^0 \rightarrow 3d^0 4s^0$   
3)  $3d^6 4s^0 \rightarrow 3d^2 4s^0$       4)  $3d^5 4s^0 \rightarrow 3d^2 4s^0$

2. С растворами каких солей взаимодействует металлическое железо:

- 1)  $CuSO_4$       2)  $Al(NO_3)_3$       3)  $Pb(NO_3)_2$       4)  $ZnCl_2$

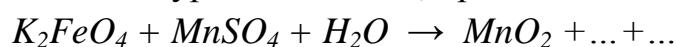
3. При взаимодействии хлорида железа (III) и сульфида натрия образуются:

- 1)  $Fe_2S_3$       2)  $FeS$       3)  $S$       4)  $NaCl$

4. В водном растворе какой соли нейтральная среда:

- 1)  $FeCl_2$       2)  $FeCl_3$       3)  $K_3[Fe(CN)_6]$       4)  $K_4[Fe(CN)_6]$

5. Методом электронного баланса расставьте коэффициенты и определите их сумму в правой части уравнения ОВР, протекающей по схеме:



Вариант

1. Изменение электронной конфигурации  $3d^5 4s^0 \rightarrow 3d^0 4s^0$  соответствует переходу:

- 1)  $Fe^0 \rightarrow Fe^{+6}$       2)  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+8}$   
3)  $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+8}$       4)  $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+6}$

2. Соли железа (II) можно получить:

- 1)  $Fe + HCl \rightarrow$       2)  $Fe + Cl_2 \rightarrow$   
3)  $Fe + S \rightarrow$       4)  $Fe + NaOH \rightarrow$

3. Какие вещества образуются при растворении  $Fe_3O_4$  в разбавленной азотной кислоте:

- 1)  $Fe(NO_3)_2$       2)  $Fe(NO_3)_3$       3)  $Fe_2O_3$       4)  $FeO_3$

4. Какие вещества образуются при растворении железа в 5% азотной кислоте:

- 1)  $Fe(NO_3)_2$       2)  $Fe(NO_3)_3$       3)  $NH_4NO_3$       4)  $NO_2$

5. Напишите уравнение ОВР и определите коэффициент перед веществом  $KOH$ :  $FeCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + \dots + \dots + \dots$

Вариант

1. Какие соединения железа встречаются в природе:

- 1)  $Fe_3O_4$       2)  $FeS_2$       3)  $Fe_2O_3$       4)  $FeCl_3$

2. При комнатной температуре железо растворяется в кислотах:

- 1)  $HCl$       2)  $H_2SO_4$  (разб)      3)  $H_2SO_4$  (конц)      4)  $HNO_3$  (конц)

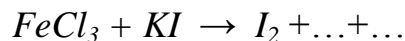
3. Соли железа (III) образуются при взаимодействии:

- 1)  $FeO + HNO_3 \rightarrow$       2)  $Fe_2O_3 + H_2SO_4$  (разб)  $\rightarrow$   
3)  $Fe + AgNO_3 \rightarrow$       4)  $FeSO_4 + HNO_3 \rightarrow$

4. Какие соединения проявляют окислительно-восстановительную двойственность:



5. Напишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса, и укажите коэффициент перед окислителем:



Вариант

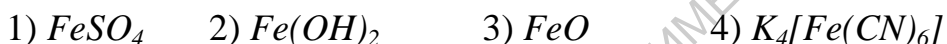
1. Какие реакции лежат в основе промышленного способа получения железа:



2. Какие соединения железа обладают наиболее сильными восстановительными свойствами:



3. Какие соединения железа (II) легко окисляются кислородом воздуха при комнатной температуре:

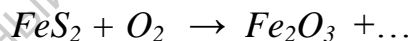


4. Будет ли окисляться иодид-ион в растворе хлорида железа (III), если:



1) да      2) нет

5. Укажите сумму коэффициентов в уравнении ОВР, используя метод электронного баланса, для реакции протекающей по схеме:



Компоновка предлагаемых вариантов тестовых заданий может быть иной по усмотрению преподавателя. Перед выполнением тестового задания преподаватель напоминает студентам, что число правильных ответов может быть больше одного. При выполнении такого вида работы на первоначальном этапе обучения преподаватель определяет круг вопросов, на которые ему необходимо обратить большее внимание при проведении лекции-дискуссии, поскольку они вызвали у студентов наибольшие затруднения при выполнении работы.

Ответы на вопросы требуют от студентов использования различных справочных данных, характеризующих реакционную способность

химических соединений, кислотнo-основное и окислительно-восстановительное поведение веществ в различных процессах. Это позволяет студентам самостоятельно определить для себя моменты, на которые ему следует уделить больше времени, чтобы добыть знания, необходимые для совершенствования и углубления результатов самообразования.

### 3. Краткие исторические сведения и нахождение железа в природе

Железо известно с глубокой древности. Первое железо, использованное человеком, имело метеоритное происхождение. «Железный век» - эпоха в развитии человечества, наступившая в начале 1-го тысячелетия до н.э. в связи с распространением выплавки железа и изготовления орудий труда и военного оружия. Латинское название «феррум» связано, вероятно, с латинским *ferreus*, означающим «твердый».

**Знаете ли Вы?**

*....железо - самый распространенный в природе металл после алюминия. Общее содержание его в земной коре составляет ~ 5%. Железо входит в состав многих минералов. Важнейшими железными рудами являются: магнитный железняк  $Fe_3O_4$  (крупные месторождения этой руды находятся на Урале), красный железняк  $Fe_2O_3$  (наиболее мощное месторождение – Криворожское), бурый железняк  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (крупное месторождение – Керченское). Помимо названных месторождений, большие залежи железных руд обнаружены в районе Курской магнитной аномалии, на Кольском полуострове, в Сибири и на Дальнем Востоке. В больших количествах встречается серный колчедан (пирит)  $FeS_2$ , который является исходным сырьем для получения серной кислоты.*

#### 4. Положение в периодической системе и электронная конфигурация атома железа

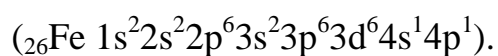
Железо находится в VIII группе в побочной подгруппе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Порядковый номер элемента – 26. Строение электронной оболочки атома железа:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ . У атома железа 6 электронов находятся на предвнешнем 3d-подуровне и 2 электрона на внешнем 4s-подуровне. Из 6 электронов 3d-подуровня 4 неспаренных; на 4s- 2 спаренных электрона. Для электронов 3d-подуровня главное квантовое число  $n=3$ , а орбитальное квантовое число принимает значения:  $l = 2$  (d-подуровень). Следовательно, магнитное квантовое число принимает значения  $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$ . Электроны, находящиеся на 3d-подуровне характеризуются следующими квантовыми числами:

1-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = -2$	$m_s = +1/2$
2-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = -1$	$m_s = +1/2$
3-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = 0$	$m_s = +1/2$
4-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = +1$	$m_s = +1/2$
5-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = +2$	$m_s = +1/2$
6-й электрон	$n=3$	$l = 2$	$m_l = -2$	$m_s = -1/2$

Валентные электроны 4s-подуровня характеризуется следующими квантовыми числами:  $n=4$ ;  $l = 0$ ;  $m_l = 0$ ;  $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ . Валентность железа ( ${}_{26}\text{Fe } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 4p^0$ ) в основном состоянии по обменному механизму равна нулю, на внешней 4s- оболочке нет неспаренных электронов.



При возбуждении происходит образование неспаренных электронов на 4s- и 4p-орбиталях и в образовании связи способны принимать участие неспаренные электроны 3d-подуровня



В третьем энергетическом уровне нет вакантных орбиталей, спаренные электроны на  $3d$ -подуровне не могут разъединиться, и поэтому максимальная валентность железа по обменному механизму равна 6, не совпадает с номером группы.

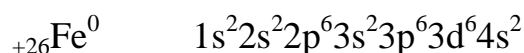
Таким образом, при переходе атома в *возбужденное* состояние число неспаренных электронов может увеличиваться в результате разделения электронных пар и перехода электронов на более высокие энергетические подуровни. Если энергия, затраченная на возбуждение атома, не очень велика, то она может компенсироваться выделяемой энергией образующейся химической связи, и возбужденное состояние атома стабилизируется. *Небольшими энергетическими затратами сопровождаются переходы электронов внутри одного и того же уровня.*

***Таким образом, максимальная валентность железа по обменному механизму равна VI, не совпадает с номером группы и проявляется крайне редко.***

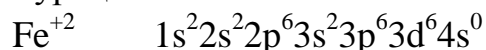
Для железа характерны различные степени окисления, наиболее устойчивые соединения образованы железом в степенях окисления +2 и +3.

Степень окисления	Соединения	Свойства окислительно-восстановительные/кислотно-основные
0	Fe, [Fe(CO) <sub>5</sub> ]	Восстановительные свойства
+2	FeO Fe(OH) <sub>2</sub> [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub> K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Окислительно-восстановительная двойственность с преобладанием восстановительных свойств/ основные свойства оксида и гидроксида
+3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Окислительно-восстановительная двойственность/амфотерность оксида и гидроксида
+6	K <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	Окислительные свойства/ кислотные
+8	FeO <sub>4</sub>	Окислительные свойства/ кислотные

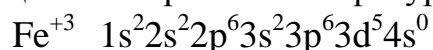
Запишем электронную конфигурацию атома железа в основном состоянии:



При образовании иона  $\text{Fe}^{+2}$  валентные электроны в первую очередь уходят с внешнего 4s-подуровня и образующаяся частица имеет электронную конфигурацию:



При образовании частицы  $\text{Fe}^{+3}$  валентные электроны покидают внешний 4s-подуровень и 1 электрон уходит с 3d-подуровня и образуется частица с электронной конфигурацией:



и наполовину заполненный 3d-подуровень, который характеризуется *большой устойчивостью*.

Железо – блестящий серебристо-белый металл,  $t_{\text{пл.}} = 1539 \text{ }^\circ\text{C}$ . Обладает хорошей пластичностью. Характерной особенностью железа является способность легко намагничиваться и размагничиваться.

## 5. Химические свойства железа

В химическом отношении железо принадлежит к металлам средней активности, проявляет общие свойства, характерные для металлов. Как известно, металлы в соединениях проявляют только положительные степени окисления, т.е. простое вещество – железо проявляет восстановительные свойства при взаимодействии с другими веществами. А за проявление металлических свойств отвечают величины стандартных потенциалов



и потенциалы ионизации:

$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$	$E_5$	$E_6$
0,759	1,56	2,96	5,29	7,24	9,6

Напомним, *энергия ионизации атома – это количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома. Энергия*

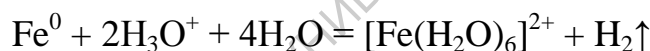
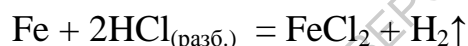
ионизации увеличивается с увеличением числа оторванных электронов и это приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона.

По электроотрицательности (1,64) железо занимает промежуточное положение между типичными металлами и типичными неметаллами.

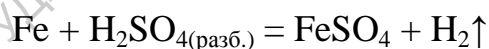
Знаете ли Вы?

... многие метеориты состоят из самородного железа с примесью никеля до 5,5%. Возможно, из сплава железа с никелем состоит ядро Земли.

**Взаимодействие с кислотами-неокислителями.** В ряду стандартных электродных потенциалов железо располагается до водорода и сравнительно легко окисляется разбавленными кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с образованием солей железа (II) и выделением водорода:



ЭДС реакции =  $0 - (-0,440) = 0,440 \text{ В}$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях в отсутствие воздуха.



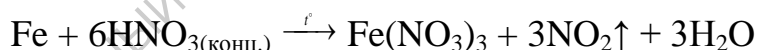
Образования катионов трехвалентного железа Fe<sup>3+</sup> не происходит, т.к. среда раствора восстановительная за счет образования в момент выделения атомарного водорода, который является очень сильным восстановителем.

**Взаимодействие с кислотами-окислителями.** Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо, поэтому при обычной температуре металл в них не растворяется.

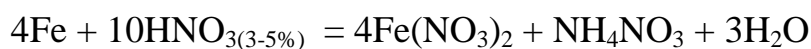
**Знаете ли Вы?**

... пассивация железа концентрированной азотной кислотой была обнаружена английским химиком Дж. Кейр. Термин «пассивация» ввел в 1836 г. немецкий химик Кристиан Фридрих Шенбейн.

При сильном нагревании происходит медленное растворение с образованием соединений железа (III):



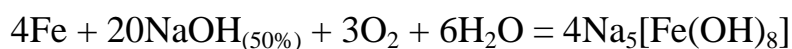
В очень разбавленной  $\text{HNO}_3$  образуются соли  $\text{Fe}^{2+}$ :



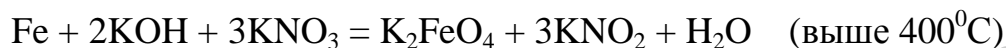
Взаимодействие железа с азотной кислотой происходит в соответствии с общей закономерностью: при уменьшении концентрации азотной кислоты происходит усиление окислительных свойств кислоты и уменьшение степени окисления атома азота в продуктах восстановления азотной кислоты.



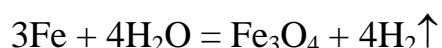
**Взаимодействие с основными гидроксидами.** В водных растворах щелочей железо практически не растворяется, процесс растворения возможен в присутствии окислителей в растворе:



или при щелочном окислительном **сплавлении**:



**Взаимодействие с водой.** При высокой температуре (700-900 °С) железо реагирует с **парами** воды:



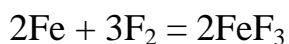
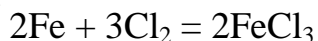
**Взаимодействие с неметаллами.** Накаленная железная проволока ярко горит в кислороде, образуя окалину – смешанный оксид - оксид железа (II, III):



**Знаете ли Вы?**

*... пирофорность порошкообразного железа обнаружил немецкий химик Генрих Густав Магнус в 1825 г.*

При слабом нагревании железо взаимодействует с хлором и серой, а при высокой температуре - с углем, кремнием и фосфором, состав бинарных соединений меняется в зависимости от условий протекания реакций:



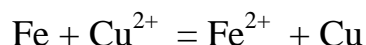
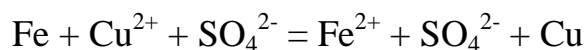
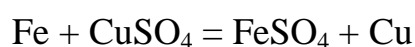
### **ПРОВЕРЬ СЕБЯ!**

**Почему иод при взаимодействии с железом образует иодид железа (II), а другие галогены – галогениды железа (III)?**

## Знаете ли Вы?

*...взаимодействие железа с хлором впервые изучил ирландский химик Томас Эндрюс в 1843 г. Хлорид железа в смеси этилового спирта и диэтилового эфира применяли ранее в медицине под названием «бестужевские капли».*

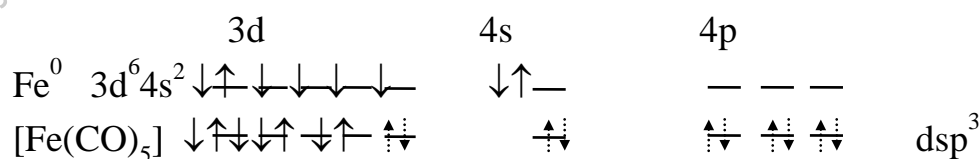
**Взаимодействие с солями.** Железо как более активный металл взаимодействует с растворами солей менее активных металлов, например:



$E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$     $E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$ ; ЭДС реакции =  $0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ (В)} > 0$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

Таким образом, железо вытесняет из растворов солей металлы, для которых величина стандартного потенциала  $E^0$  больше величины  $-0,44 \text{ В}$ .

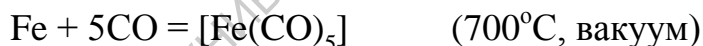
**Комплексообразование.** Для железа характерно образование карбонила. В карбонилах роль комплексообразователей играют атомы переходных металлов с нулевой степенью окисления. Лигандами являются нейтральные молекулы оксида углерода. Карбонил железа - диамагнитное вещество, поскольку все электроны атома металла-железа спарены.



Электронные пары металла отмечены сплошными стрелками, электронные пары лигандов – стрелки пунктирные. При образовании комплекса происходит спаривание электронов атома железа. Освобождающиеся электронные атомные орбитали участвуют в образовании связей по донорно-акцепторному механизму с лигандами - CO. В

образовании  $\sigma$ -связей принимают участие предвнешние 3d-орбитали, внешние 4s- и 4p-орбитали. Образуется внутриорбитальный комплекс с типом гибридизации  $dsp^3$ .

Значения координационного числа центрального атома в карбонильном комплексе определяют с помощью правила *Сиджвика*. В соответствии с этим правилом при образовании карбониллов образуется устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из  $s$ -,  $p$ - и  $d$ - электронов комплексообразователя и неподеленных электронных пар лигандов. Как указано выше, электронная конфигурация атома железа  $3d^6 4s^2$ , число валентных электронов равно 8. Для образования 18-электронной конфигурации требуется  $(18-8)$  10 электронов. Необходимые для образования комплекса 10 электронов, т.е. 5 электронных пар атом железа получает от 5 молекул лигандов CO, при этом каждая молекула является донором одной электронной пары. Поэтому состав карбонила железа  $[Fe(CO)_5]$ . Процесс комплексообразования протекает в соответствии с уравнением:

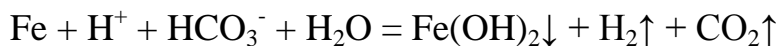


**Коррозия железа.** На воздухе под действием воды, кислорода и углекислого газа, железо легко подвергается окислению (ржавлению). Этот процесс протекает в несколько стадий:

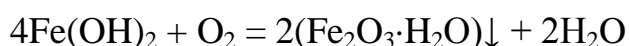
- растворение углекислого газа в воде, приводящее к образованию ионов водорода:



- окисление железа ионами водорода с последующим гидролизом карбоната железа:



- окисление гидроксида железа (II) кислородом воздуха с образованием ржавчины  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ :

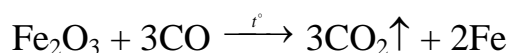
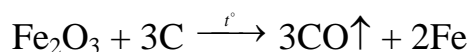


Эти процессы являются одной из причин коррозии железа.

## 6. Получение железа

Способы получения железа:

- доменный процесс – оксиды железа восстанавливают и получают чугун – железо с высоким содержанием углерода:



- прямой способ – восстановление железа из руды (минуя стадию получения чугуна):



С металлами и неметаллами железо образует сплавы, имеющие исключительно большое значение в народном хозяйстве. Сплав железа ~ 93% с углеродом до 4,5% и другими примесями (кремнием, марганцем, серой, фосфором) называется *чугуном*. Выплавка чугуна производится в доменных печах. Чугун хрупок, не поддается ковке и прокатке. Различают два вида чугуна: серый и белый. Серый чугун содержит углерод в виде пластинчатого графита и на изломе имеет серый цвет. В технике он применяется для литья (отливки тяжелых частей машин, плит). Белый чугун содержит углерод в виде цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ , он светлее серого и идет на переработку в сталь.

В твердой стали содержание углерода составляет от 0,3 до 1,7%. В мягкой стали (иногда ее называют ковким железом) углерода содержится до 0,3%. Сталь, в отличие от чугуна, легко поддается ковке и прокатке. При быстром охлаждении сталь получается очень твердой, при медленном – мягкой.

Переработка чугуна в сталь сводится к удалению из него избытка углерода и других примесей. Это достигается путем их окисления при

высокой температуре кислородом. Оксид углерода (II) удаляется в виде газа, а остальные оксиды реагируют с флюсами, образуют шлак, всплывающий на поверхности стали.

**Знаете ли Вы?**

*...из истории известно, что о развитии государства судили по объему производства чугуна. Чугун – важнейший первичный продукт черной металлургии. Различные добавки к чугуну расширяют области его применения. Так, чугун, содержащий фосфор, используется для художественного литья, поскольку в этом случае металл легче плавится, медленно остывает и заполняет даже мелкие изгибы формы.*

**Знаете ли Вы?**

*...Многие из Вас, бывая в Санкт-Петербурге (Ленинграде), обращали внимание на кружевные плетения чугунных оград, перил мостов, то строгих и скромных, то пышных и нарядных. Они опоясывают сады и парки, отражаясь причудливыми узорами в воде. Не случайно поэты и писатели, воспевая неповторимую красоту города на Неве, обращают особое внимание на металлическое черное кружево.*

**Знаете ли Вы?**

*...Давайте совершим экскурсию по нашему городу Саратову, обратив внимание на старую часть купеческого Саратова. Множество интересных сюжетов можно увидеть в резьбе фонарей, в балконных решетках, оградах лестниц, в старинных украшениях на воротах домов. И прогуливаясь по городу, не проходите мимо причудливых переплетений чугунных кружев. Трудно вообразить, что кружево может быть литым, да к тому же не из*

*текучего золота, а из грубого чугуна. Очень тонко и художественно выполнены различные орнаменты, а порой можно встретить отзвуки замечательной народной резьбы по дереву, неожиданно, по-новому зазвучавшей в чугунном литье.*

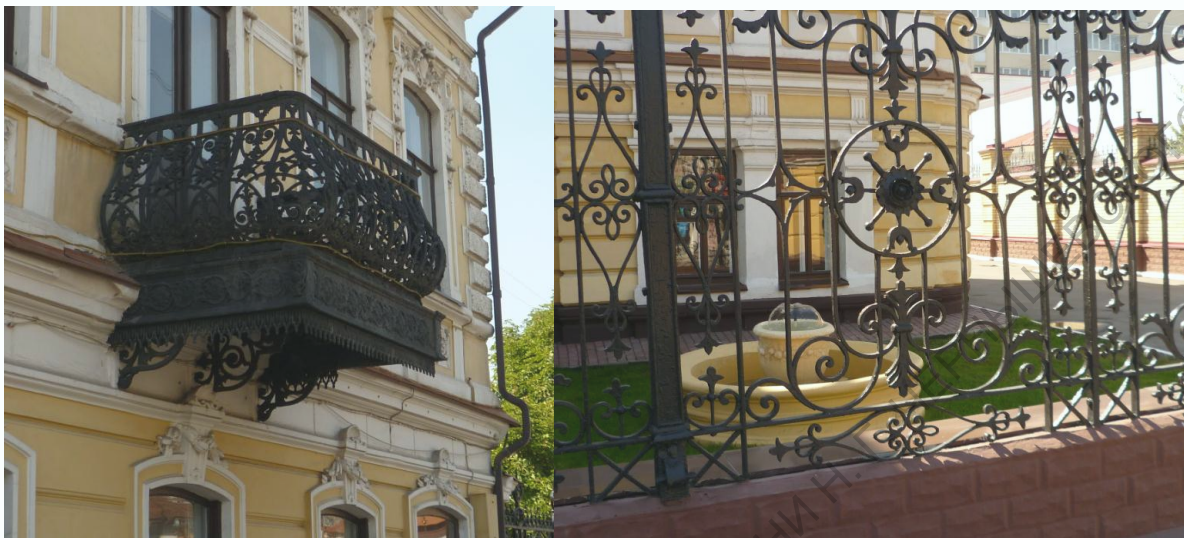


*Московская, 39 – доходный дом Горина. Является памятником архитектуры, охраняется государством. Легкостью рисунка и красотой орнамента отличаются решетки балконов этого здания.*

*Аналогичные балконы украшают здания гостиницы Московская, бывшего особняка Сибиной (Московская, 99), бывшего доходного дома Бестужева, ныне торговый комплекс «Манеж», консерватории, корпусов СГУ и многие другие старые здания.*

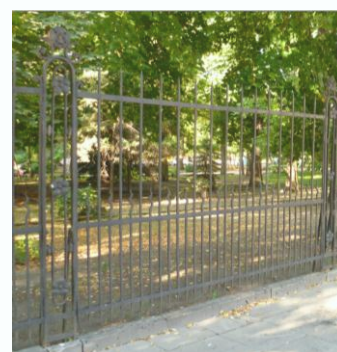


*Чугунными кружевными деталями отличаются ограды гимназии №1, сада Липки, университетского городка, территория госпиталя участников ВОВ, дома правительства Саратовской области и многие другие.*



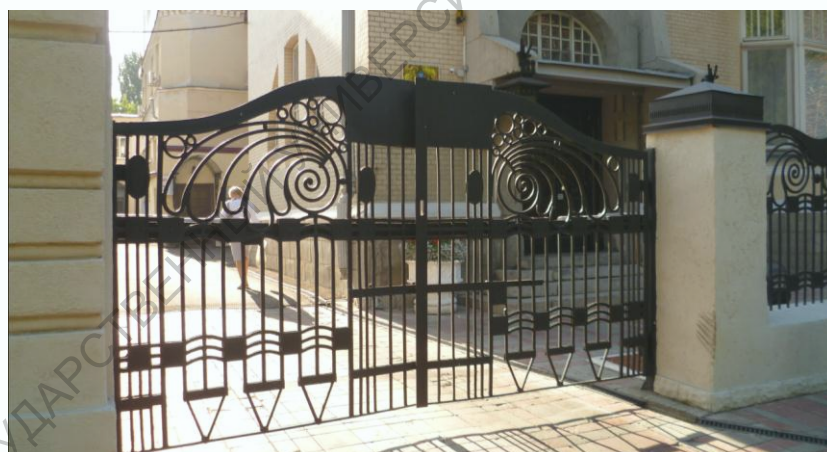
*Кованая металлическая ограда (угол улиц Горького и Мичурина, гимназия №1) была изготовлена в 1907 г. мастерами Александровского ремесленного училища г. Саратова. Здание построено в 1890 г. До 1917 года в этом здании размещалось городское Александро-Мариинское реальное училище, 1941 г – интернат для испанских детей.*

*Символом г.Саратова является сад Липки.*



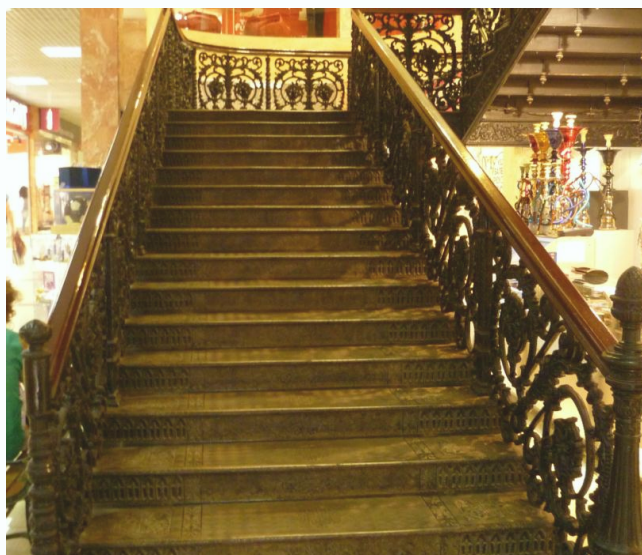
*На вертикальных стержнях ограды, увенчанных пиками, укреплены литые клейма со стилизованными цветами. Кованая металлическая ограда сада Липки изготовлена мастерами Александровского ремесленного училища и установлена в 1907-1908 гг. В 1986 году проведена реставрация ограды.*

*Особенно ясно видно красоту и очарование данной ограды зимой, когда железные и живые растения уже не соревнуются в красоте и многообразии узоров.*



*Главной достопримечательностью внутреннего убранства многих зданий г. Саратова являются старинные чугунные лестницы. Многие из Вас обращали внимание на лестницу, находящуюся в торговом комплексе Манеж,*





*в здании Радищевского музея, первого общественного художественного музея, основанного в России в 1885 году, который является одним из крупнейших музеев России.*



*в здании 6 корпуса Саратовского университета, школы-лицея №4, школы №8 и многих других.*

*Город украшается чугунным кружевом и в наши дни:*



*Красота – утешенье для глаз.  
Для души и для сердца утеха.  
Красота и в природе и в нас  
Звук и отзвук, стократное эхо.  
Красота не стареет. О нет!  
Чья-то юность пройдет. Отсмеется,  
Отгорит, как светильник, но свет  
Красоты – навсегда остается.  
Красота – доброта, вот в чем суть!  
И считай, что недаром ты прожил  
Жизнь свою, если даже чуть-чуть.  
Красоту в этом мире умножил!*

С. Данилов («Прекрасное»)

Материал этого раздела студенты-будущие учителя химии могут использовать для проведения внеклассной работы, совместив с уроками по истории своего города.

## Знаете ли Вы?

...железо жизненно важный элемент для всех организмов. В организме взрослого человека содержится в перерасчете на железо 4-5 г, из них 65% - в крови; железо накапливается в печени, костном мозгу, селезенке. Содержание железа в различных продуктах колеблется в широком интервале.

Виды продуктов	ПДК, мг/ кг
Рыбные	30,0
Мясные	50,0
Молочные	3,00
Хлеб, зерно	50,0
Овощи	50,0
Фрукты	50,0
Соки	15,0

При недостатке железа в организме человека может развиваться болезнь – железodefицитная анемия (малокровие). Возникает тканевая кислородная недостаточность, связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. В результате доставка кислорода к периферическим органам снижается, и, соответственно, понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ. В качестве лекарственных препаратов используют соединения, представляющие собой бионеорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами. Такие комплексы хорошо всасываются в кровь, с чем и связана их фармакологическая эффективность.

Присутствие в воде повышенного содержания железа приводит к изменению цветности, прозрачности, запаха и привкуса воды. ПДК железа по органолептическому признаку равна 0,3 мг/л. При длительном употреблении воды с содержанием железа более 1 мг/л возможна сухость, шелушение и раздражение кожи. Минимальная суточная потребность в железе колеблется в пределах 7-14 мг/л.

## 7. Соединения железа

Свойства любых химических соединений обычно изучают, исследуя:

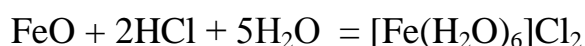
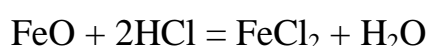
- кислотно-основные свойства
- окислительно-восстановительные свойства
- способность к комплексообразованию.

Как отмечалось ранее, для железа характерны различные степени окисления в соединениях: +2, +3, +6, +8. Наблюдается четкая закономерность изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений в зависимости от величины степени окисления.

Полуреакция	Стандартный потенциал
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440 В
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,037 В
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,271 В
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 3e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,356 В
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0,770 В
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,700

## 8. Соединения железа (II)

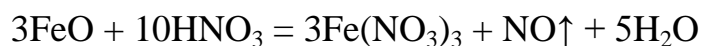
**Оксид железа (II) FeO** – черный тугоплавкий порошок, нерастворимый в воде. Железо находится в промежуточной степени окисления и поэтому оксид железа является **амфотерным** оксидом с большим преобладанием **основных** свойств. Легко растворяется в кислотах, образуя соли железа (II):



При сплавлении с гидроксидами щелочных металлов проявляет слабые **кислотные свойства**:



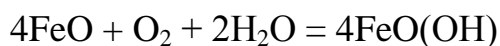
**Восстановительные свойства** проявляются под действием кислот-окислителей:



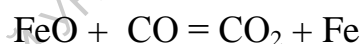
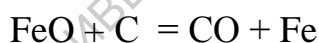
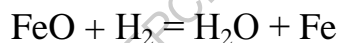
легко переходит в соединения  $\text{Fe}^{3+}$ , например:



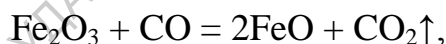
Во влажном воздухе оксид железа (II) окисляется с образованием метагидроксид железа (III)  $\text{FeO}(\text{OH})$ :



**Окислительные свойства** проявляются при взаимодействии с сильными восстановителями при нагревании:



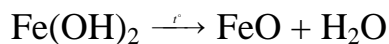
**Получение.** Оксид железа (II) не образуется при сгорании железа на воздухе. Его можно получить восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при  $500^\circ\text{C}$ :



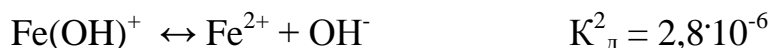
разложением некоторых солей, например, оксалата железа:



и гидроксида железа (II) в инертной атмосфере:



**Гидроксид железа  $\text{Fe}(\text{OH})_2$**  – нерастворим в воде,  $\text{PP} = 1,0 \cdot 10^{-15}$



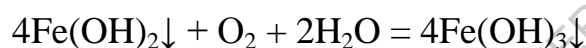
проявляет слабые **амфотерные свойства**, преобладают *основные* свойства.

**Основные свойства:**  $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

**Кислотные свойства:**  $\text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$

Таким образом, в кислотной среде железо (II) образует аквакомплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , в щелочной среде (что менее характерно) гидроксокомплекс  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ .

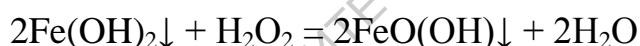
Типичный **восстановитель**: в присутствии воздуха окраска осадка становится зеленоватой, а затем бурой. Это обусловлено тем, что катионы  $\text{Fe}^{2+}$  очень легко окисляются до  $\text{Fe}^{3+}$ :



$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \quad E^0 = -0,53 \text{ В}$  восстановитель, процесс окисления

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^- \quad E^0 = +0,40 \text{ В}$  окислитель, процесс восстановления

$$\text{ЭДС} = +0,40 - (-0,53) = +0,93 \text{ В} > 0$$

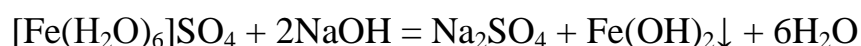
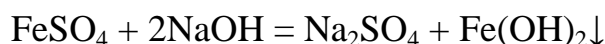


$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \quad E^0 = -0,53 \text{ В}$  восстановитель, процесс окисления

$2\text{O}^- + 2e = 2\text{O}^{2-} \quad E^0 = 0,41 \text{ В}$  окислитель, процесс восстановления



Для **получения**  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  используют общий способ получения нерастворимых в воде оснований: реакцию обмена при действии растворов щелочей на растворы солей железа (II) без доступа воздуха (при этом образуется белый осадок):



При лабораторном получении чаще всего образуется смесь двух гидроксидов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

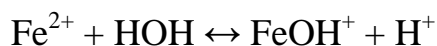
## Знаете ли Вы?

*...образование гидроксида железа (II) и окисления его на воздухе наблюдал в 1805 г. французский химик Луи Жак Тенар.*

*Осаждение метагидроксида железа  $FeO(OH)$  первыми наблюдали в 1831 г. немецкие химики Юстус Либих и Фридрих Велер.*

Железо (II) образует соли практически со всеми анионами. Многие из них растворимы в воде (см табл.растворимости).

Водные растворы солей железа (II) подвергаются гидролизу по катиону с образованием кислотной среды и основных солей:

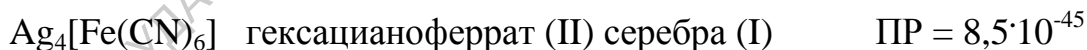


$$K_r^1 = K_{H_2O} / K_{д}^2 Fe(OH)_2 = 10^{-14} / 2,8 \cdot 10^{-6} = 3,57 \cdot 10^{-9}$$

$$K_r^2 = K_{H_2O} / K_{д}^1 Fe(OH)_2 = 10^{-14} / 6,2 \cdot 10^{-5} = 1,61 \cdot 10^{-10}$$

Гидролиз по первой стадии преобладает,  $K_r^1 > K_r^2$

Малорастворимые соли железа (II):



**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы.**

Соединения железа (II) проявляют ярко выраженные **восстановительные** свойства и легко могут быть переведены в соединения железа (III) действием различных окислителей:

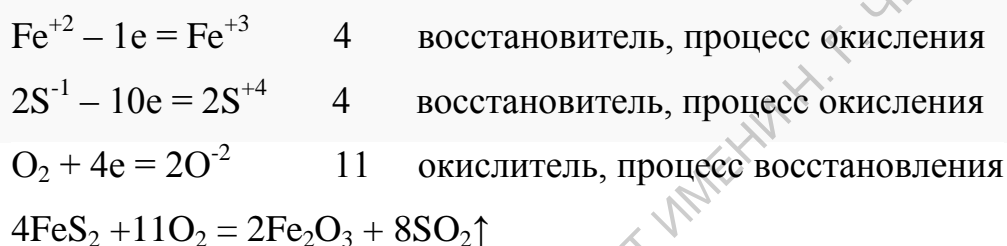


$E^0 = 0,771 \text{ В}$  восстановитель, процесс окисления



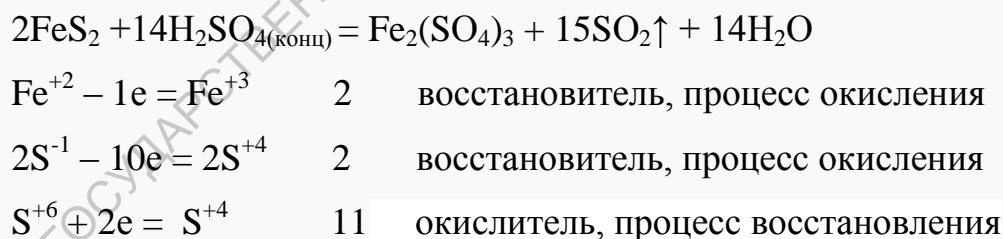
ЭДС реакции –  $1,51 - 0,77 = 0,74(\text{В}) > 0$ , реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении. Признак реакции – фиолетово-малиновая окраска перманганата калия исчезает при малой концентрации катионов железа (II).

Серный колчедан -  $\text{FeS}_2$ , пирит. Проявление восстановительных свойств обусловлено наличием в составе вещества железа в степени окисления +2 ( $\text{Fe}^{+2}$ ) и серы в степени окисления -1 ( $\text{S}^{-1}$ ), и это необходимо учитывать при написании уравнения электронного баланса:



Данная реакция протекает при обжиге пирита, является одной из стадий процесса получения серной кислоты.

Пирит можно перевести в раствор обработкой кислотами-окислителями. Взаимодействие с концентрированной серной кислотой выражается уравнением реакции:



В соответствии с уравнением электронного баланса, коэффициент 2 необходим перед веществом  $\text{FeS}_2$ , при этом продуктом реакции окисления является  $\text{SO}_2$  с коэффициентом 4:

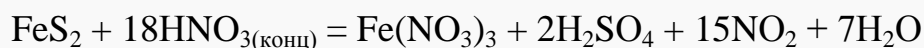


Серная кислота в данном процессе является одновременно и окислителем, и создает среду, т.е. принимает участие в реакции солеобразования: в соответствии с уравнением электронного баланса,



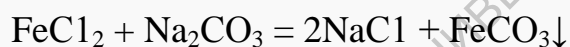
образуется 11 формульных единиц  $\text{SO}_2$ , и суммарный коэффициент равен 15. Учитывая общее число атомов серы (18) в правой части уравнения, перед веществом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  необходим коэффициент 14.

Азотная кислота проявляет сильные окислительные свойства и взаимодействие пирита с этим окислителем соответствует процессу:



В соответствии с уравнением электронного баланса перед веществом продуктом восстановления азотной кислоты  $\text{NO}_2$  появляется коэффициент 15. Азотная кислота проявляет свойства окислителя и поддерживает кислотность среды (образование нитрата железа). Суммарный коэффициент равен 18.

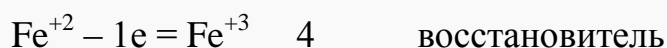
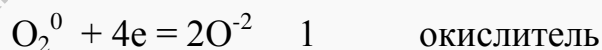
Образование карбоната железа происходит в результате реакции ионного обмена:



При избытке  $\text{CO}_2$  нерастворимый карбонат переходит в растворимый гидрокарбонат:



Полученный раствор во времени мутнеет и образуется темно-зеленый осадок, который постепенно приобретает бурый цвет за счет процесса окисления кислородом воздуха:



**Знаете ли Вы?**

*...первые сведения о карбонате железа опубликованы в 1817 г. Образование гидрокарбоната исследовал английский химик Уильям Робинсон в 1908 г.*

**Знаете ли Вы?**

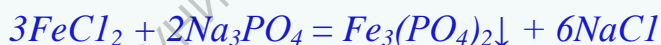
*...наличие в природных водах гидрокарбоната железа обуславливает жесткость воды, которая устраняется ее кипячением:*



*Действием гашеной извести:*



*Действием ортофосфата натрия:*



Соли железа (II) при хранении на воздухе окисляются кислородом, исключение составляет довольно устойчивая на воздухе кристаллическая двойная соль сульфат железа (II) – аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - соль Мора.



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ!**

**Почему, в склянке с раствором соли железа (II) всегда присутствует стружка металлического железа?**



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ!**

**Как происходит процесс разложения кристаллического нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ?**

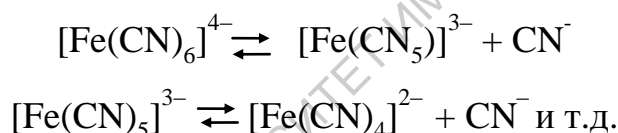
**Комплексообразование** стабилизирует малоустойчивые соединения железа (II), например:



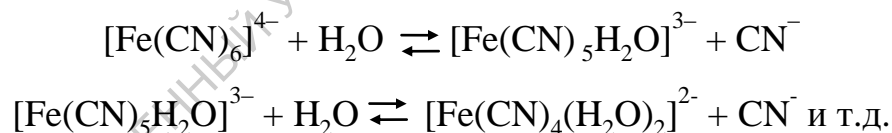
**Чем больше величина константы устойчивости комплекса, тем слабее сила электролита, больше прочность химической связи между ионом комплексообразователем и лигандами.**

Из комплексных соединений железа (II) в лаборатории применяется гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , известный под названием «желтая кровяная соль» (*желтое синькали*).

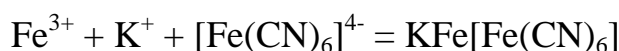
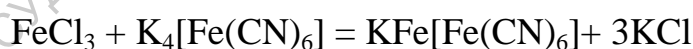
Образующиеся при растворении комплексных солей комплексные ионы, подвергаются ступенчатой диссоциации, как слабые электролиты:



Однако подобная запись уравнений диссоциации комплексных ионов в водных растворах является условной, происходит реакция обмена с водой:



Этот реагент  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  используется для обнаружения ионов Fe (III) (продукт реакции имеет синюю окраску):

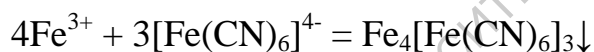


гексацианоферрат (II) калия железа (III),  
*берлинская лазурь* (растворимая форма)  
образуется в результате неполного ионного  
обмена.



Рис. 1. Растворы «берлинской лазури» - растворимая коллоидная форма

При полном ионном обмене происходит процесс образования нерастворимой формы берлинской лазури:



*берлинская лазурь (нерастворимая форма)*

Кроме того, при взаимодействии  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  отмечено образование соединений  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или их смеси. Изменяя условия и соотношения реагентов, можно получить большой ряд веществ синего цвета с различным составом, часть из них представляет собой коллоидные системы, их описывают как растворимую «берлинскую лазурь» (*железную лазурь, парижскую лазурь, прусскую лазурь, гамбургскую синь*).

**Знаете ли Вы?**

*...«берлинскую лазурь» готовил для художников еще в 1704 г. немецкий алхимик Дисбах, используя бычью кровь.*

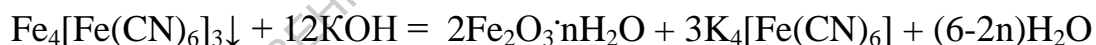
**Знаете ли Вы?**

*...изучением способов получения «берлинской лазури» занимался в 1750 г. российский ученый М.В.Ломоносов. Эта краска широко использовалась в красильном деле и книгопечатании.*

**Знаете ли Вы?**

*...соединение  $K_4[Fe(CN)_6]$  впервые получил немецкий химик Леопольд Гмелин в 1822 г.*

«Берлинская лазурь»  $KFe[Fe(CN)_6]$  и  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$  устойчива в кислой среде, щелочью разлагается с образованием метагидроксида железа (гидратированного оксида железа):

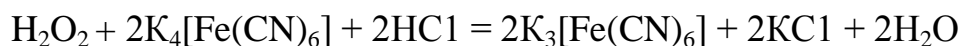


**Знаете ли Вы?**

*... разрушение «берлинской лазури» под действием гидроксида калия установил в 1749 г. французский химик Пьер Жозеф Макер.*

При добавлении пероксида водорода не образуется раствор интенсивно- синего цвета, характерного для «берлинской лазури». Вероятно,

это обусловлено взаимодействием пероксида водорода с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в соответствии с уравнением реакции:



Концентрация реагента  $K_4[Fe(CN)_6]$  в растворе уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности окраски продуктов реакции. Продукт реакции  $K_3[Fe(CN)_6]$  может взаимодействовать с ионами Fe(III) с образованием зеленоватого раствора комплексного соединения  $Fe[Fe(CN)_6]$  известного под названием «берлинская зелень». Процесс такого взаимодействия можно выразить уравнением реакции:

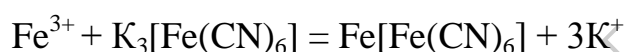

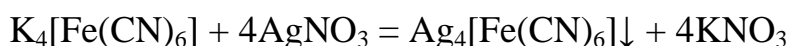
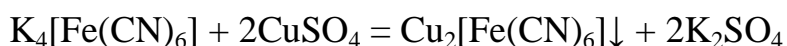


Рис.2. Растворы продуктов взаимодействия Fe(III) с  $K_4[Fe(CN)_6]$  в присутствии пероксид водорода

 Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.

Для цианидных комплексов железа характерны реакции обмена ионами внешней сферы с образованием осадков:

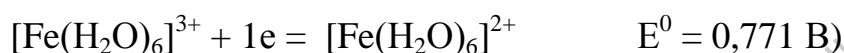
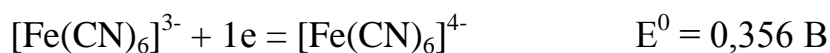


Медь, серебро не входят во внутреннюю координационную сферу соединения, это обусловлено тем, что образующиеся комплексные

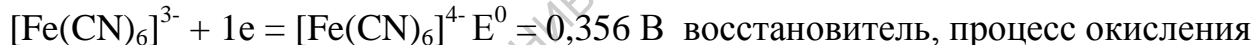
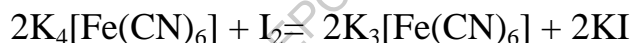
соединения с цианид - ионами обладают меньшей константой устойчивости, чем комплексная соль железа.

<i>Комплексный ион</i>	<i>Константа устойчивости комплекса <math>K_{уст.}</math></i>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$7,08 \cdot 10^{19}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5,0 \cdot 10^{16}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$7,94 \cdot 10^{36}$

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  проявляет свойства слабого **восстановителя** (как известно, комплексообразование увеличивает восстановительные свойства):



В качестве примера рассмотрим взаимодействие  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с иодной водой:



$$\text{ЭДС} - 0,54 - 0,34 = 0,2 \text{ (В)} > 0$$

Признаком химической реакции является исчезновение бурой окраски, характерной для иодной воды.

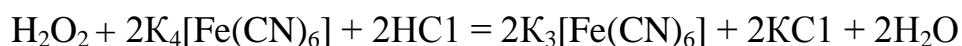
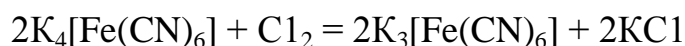


**Рассмотренный пример поможет Вам при выполнении лабораторной работы.**

**Общая закономерность: чем сильнее лиганд, принимающий участие в образовании комплекса, тем сильнее выражены восстановительные свойства комплекса.**

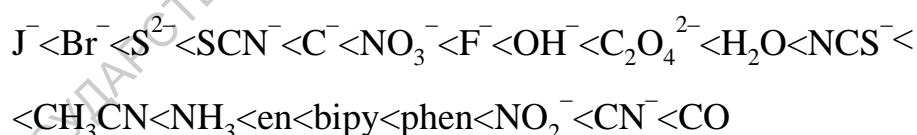
**Чем меньше величина стандартного потенциала, тем сильнее выражены восстановительные свойства вещества.**

$K_4[Fe(CN)_6]$  способно к окислению концентрированной азотной кислотой, перманганатом калия, хлором, пероксидом водорода:



Анион  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  является низкоспиновым комплексом, кинетически инертным и очень медленно подвергается ионному обмену. Кинетическая инертность – главная причина нетоксичности «желтой кровяной» соли. С позиций метода валентных связей (МВС) инертность этого комплекса объясняется тем, что он является внутриорбитальным низкоспиновым (кинетическая стабильность обусловлена отсутствием свободных 3d-орбиталей, а также низкой энергией 3d-орбиталей центрального атома, используемых для образования шести  $d^2sp^3$  – гибридных орбиталей комплекса). Электронная конфигурация атома железа (II)  $3d^6$  оптимальна для образования октаэдрического внутриорбитального комплекса с сильными лигандами.

Лиганды, принимающие участие в образовании комплексных ионов, располагают в ряд, который дает качественную оценку силы влияния лигандов на металл-комплексобразователь:

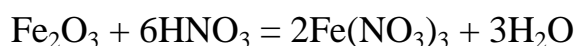
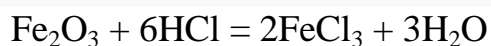


## 9. Соединения железа (III)

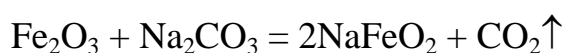
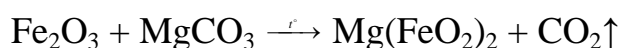
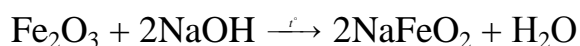
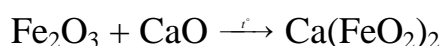
**Оксид железа (III)  $Fe_2O_3$**  - самое устойчивое кислородсодержащее соединение железа, в природе встречается в виде красного железняка и применяется как коричневая краска - *железный сурик*.  $Fe_2O_3$  – основной оксид с признаками амфотерности.



**Основные** свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проявляются в способности реагировать с кислотами:



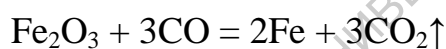
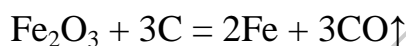
**Слабокислотные** свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  проявляются при **сплавлении** с твердыми оксидами, щелочами и карбонатами активных металлов:



При этом образуются *ферриты* - соли не полученной в свободном состоянии *железистой кислоты*  $\text{HFeO}_2$ , например, *феррит* натрия  $\text{NaFeO}_2$ .

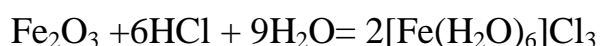
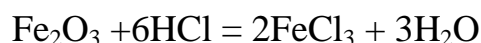
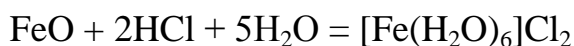
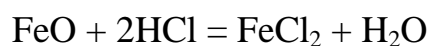
$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – исходное сырье для получения железа в металлургии.

**Окислительные** свойства  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :



Рассмотрим более подробно свойства **двойного** оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В воде указанный оксид не растворяется. В прокаленном виде химически инертный. Реагирует с кислотами, проявляя одновременно свойства оксида железа (II) и оксида железа (III).

При взаимодействии с соляной кислотой проявляются **основные** свойства оксидов:

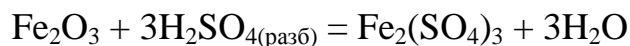
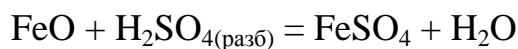


Суммарное уравнение реакции:



Продуктом реакции является смесь двух солей.

При растворении в разбавленной серной кислоте также проявляются основные свойства оксидов и образуется смесь солей железа (II) и железа (III):



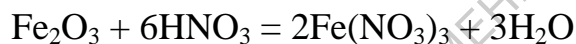
Суммарное уравнение реакции имеет вид:



При взаимодействии с азотной кислотой оксид железа (II) проявляет **восстановительные свойства**:



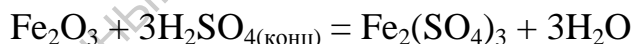
оксид железа (III) реагирует, проявляя основные свойства:



Суммарное уравнение реакции:



Проявляя восстановительные свойства, оксид железа (II) взаимодействует с концентрированной серной кислотой по типу OBR:



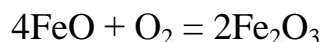
Суммарное уравнение реакции:



Двойной оксид окисляется кислородом воздуха при прокаливании на воздухе:



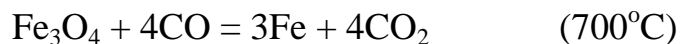
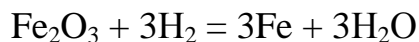
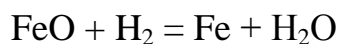
Основной реакцией при этом является окисление оксида железа (II):



Смешанный оксид восстанавливается водородом, оксидом углерода (II), железом, алюминием:



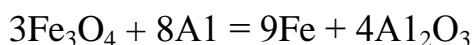
Промежуточные стадии:



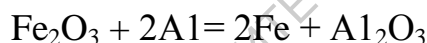
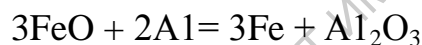
Последняя реакция является суммарной, промежуточные стадии можно отразить следующими уравнениями:



Двойной оксид проявляет **окислительные** свойства при взаимодействии с металлами:

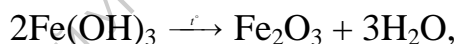


Данная реакция является суммарной, промежуточные стадии можно отразить следующими уравнениями:

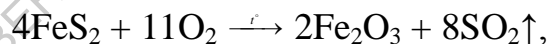


Оксид железа (III) **образуется**:

- при разложении гидроксида железа (III):



- при обжиге пирита:



- при разложении кислородсодержащих солей:



**Гидроксид железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .** Соединение стехиометрического состава  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  не выделено.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – условная запись. ПР  $[\text{FeO}(\text{OH})] = 2,2 \cdot 10^{-42}$ . ПР  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 1,2 \cdot 10^{-50}$ .



а)

б)

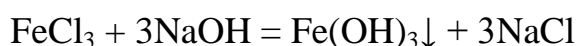
Рис. 1 Минерал лимонит, состав описывается формулой  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$   
 а - аморфная структура, б – кристаллическая структура



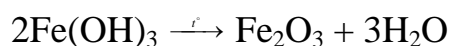
Рис. 2 Минерал кергинит (кальциоферрит)  
 состава  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Fe}, \text{Al})_3[\text{PO}_4]_4[\text{OH}]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  
 сформирован в виде «щетки» практически черного цвета.

Гидроксид железа (III) более слабое основание, чем гидроксид железа (II).  $K^2_{\text{д}} = 1,82 \cdot 10^{-11}$ ;  $K^3_{\text{д}} = 1,35 \cdot 10^{-12}$ . Это объясняется тем, что у  $\text{Fe}^{2+}$  заряд иона меньше, а радиус больше, чем у  $\text{Fe}^{3+}$ , а значит,  $\text{Fe}^{2+}$  слабее удерживает гидроксид-ионы, т.е.  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  более легко диссоциирует на ионы.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  образуется в виде красно-бурого осадка при действии щелочей на соли железа (III):



При выдерживании под щелочным раствором переходит в  $\text{FeO}(\text{OH})$ .  
 При прокаливании гидроксид железа (III), теряя воду, переходит в оксид железа (III):



Гидроксид железа (III) обладает слабо выраженной амфотерностью:

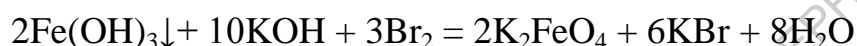


растворяется в концентрированных растворах щелочей:

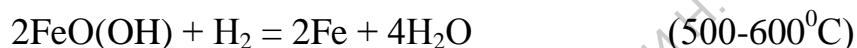


с образованием комплекса - гексагидроксиферрат (III) натрия

**Восстановительные свойства:**



**Окислительные свойства:**

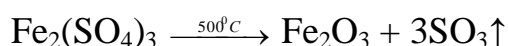
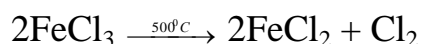


**Знаете ли Вы?**

*... метагидроксид железа  $\text{FeO}(\text{OH})$  применяется как основа желтых минеральных красок и эмалей, поглотитель отходящих газов, катализатор в органическом синтезе.*

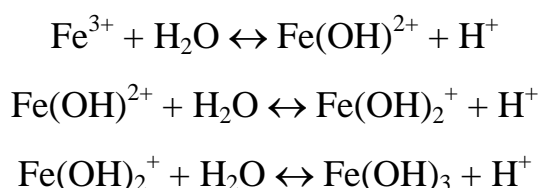
Катион железа (III) образует соли с большинством анионов, за исключением тех, которые он может окислить. Большинство солей растворимы в воде, гигроскопичны, в водном растворе подвергаются гидролизу по катиону с образованием основных солей.

При нагревании многие соли  $\text{Fe}^{3+}$  разлагаются:



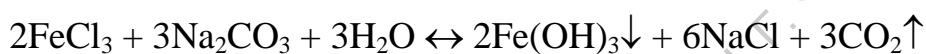
Соль железа (III):  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - железные квасцы, железно-аммонийные квасцы.

С увеличением степени окисления основные свойства гидроксида уменьшаются, поэтому соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) – подвергаются гидролизу в большей степени:



Водные растворы солей  $\text{Fe}^{3+}$  имеют сильноокислую реакцию.

Такие соли, как карбонат, сульфид железа(III) в растворе не существуют, поскольку подвергаются необратимому гидролизу:



т.к. при взаимодействии растворов солей с противоположным типом гидролиза происходит взаимное усиление процесса гидролиза.

Гидролизом объясняется и цвет растворов солей железа (III): несмотря на то, что ион  $\text{Fe}^{3+}$  почти бесцветен, содержащие его растворы окрашены в желто-бурый цвет, что объясняется наличием продуктов гидролиза – одноядерных и многоядерных гидроксокомплексов.



**Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

В растворе железо (III) существует в виде различных ионов, состав которых зависит от среды раствора:

**Кислотная среда:** ион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  устойчив только в сильно кислых растворах. При уменьшении кислотности образуются ионы:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_4]^{4+}$ .

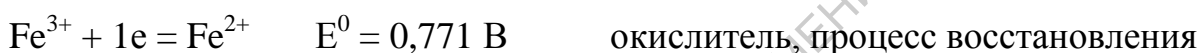
**Основная среда:** анион  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$

Для различных солей наиболее характерны реакции ионного обмена. И во многих случаях создается мнение о невозможности протекания взаимодействия между солями, поскольку студенты в первую очередь

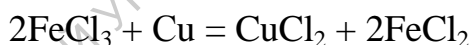
обращаются при этом к таблице растворимости. Однако, в данном случае необходимо воспользоваться общей закономерностью, характерной для d-элементов: с увеличением степени окисления атома происходит увеличение окислительных свойств; а соединения, содержащие элемент в промежуточной степени окисления проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

Соединения железа (III) проявляют **окислительно-восстановительную** двойственность.

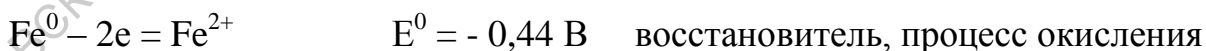
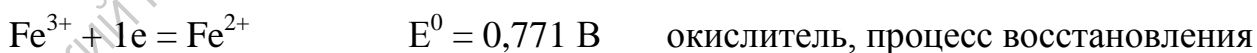
В реакциях с сильными восстановителями соли  $Fe^{3+}$  проявляют **окислительную** активность:



ЭДС реакции =  $0,771 - 0,536 = 0,235 \text{ В}$ , процесс протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Именно проявлением окислительных свойств обусловлено протекание следующих процессов:



$$\text{ЭДС} = 0,771 - 0,337 = 0,434 \text{ (В)} > 0$$

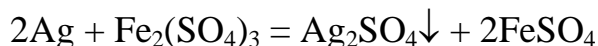


$$\text{ЭДС} = 0,771 - (- 0,44) = 1,211 \text{ (В)} > 0$$

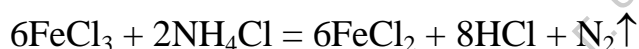


$$\text{ЭДС} = 0,771 - (-0,46) = 1,231 \text{ (В)} > 0$$

Значительный интерес представляет реакция взаимодействия серебра с сульфатом железа:



Эта реакция доказывает проявление сильных окислительных свойств соединения  $\text{Fe}^{3+}$ . С этих позиций интересна реакция взаимодействия кристаллических солей хлорида железа (III) с хлоридом аммония при нагревании:



$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$  окислитель, процесс восстановления

$2\text{N}^{-3} - 6e = \text{N}_2$  восстановитель, процесс окисления

Образование азота можно доказать по затуханию горящей лучинки, т.к. азот не поддерживает горение и не растворяется в воде.



### ПРОВЕРЬ СЕБЯ!

Предложите методику проведения процесса растворения меди в растворе  $\text{FeCl}_3$ . Как доказать наличие ионов меди (II) в растворе?

**Восстановительные** свойства соединений железа (III):



$\text{Fe}^{+3} + 3e = \text{Fe}^{+6}$  окислитель, процесс восстановления

$2\text{Br}^- - 2e = \text{Br}_2$  восстановитель, процесс окисления



В сильнощелочной среде соединения  $\text{Fe}^{3+}$  могут быть окислены до **ферратов** (солей невыделенной в свободном состоянии *железной кислоты*  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ).

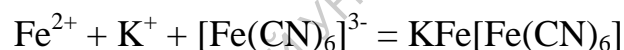
Атомы железа обладают ярко выраженными **комплексообразующими** свойствами. Наличие неполностью сформированного 3d-подуровня делает



возможным образование как низкоспиновых, так и высокоспиновых комплексов, и следовательно, образуются как внутрIORбитальные и внешнеорбитальные комплексы, в зависимости от силы лиганда. Комплексообразование стабилизирует малоустойчивые соединения железа (II). Большое значение имеет комплексообразование с биOLIгандами, в частности с белками. Особенно важным является гемоглобин, выполняющий в организме животных и человека функции переносчика кислорода.

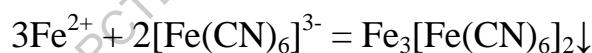
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ ион тетрагидроксиферрат (III)	$K_{\text{уст}} = 3,63 \cdot 10^8$
$[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$ тетраизотиоцианатоферрат (III)	$K_{\text{уст}} = 3,39 \cdot 10^4$
$[\text{FeF}_6]^{3-}$ ион гексафтороферрат (III)	$K_{\text{уст}} = 1,26 \cdot 10^{16}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ион гексацианоферрат (III)	$K_{\text{уст}} = 7,94 \cdot 10^{43}$

Из комплексных соединений железа (III) в лаборатории применяется гексацианоферрат (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , известный под названием «красная кровяная» соль (*красное синькалии*). Этот реагент используется для обнаружения Fe (II) (продукт реакции имеет синюю окраску):



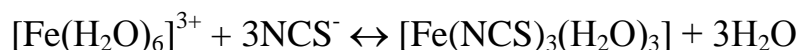
гексацианоферрат (III) калия железа (II),

*турнбулева синь* (растворимая форма)

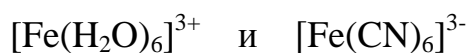


*турнбулева синь* (нерастворимая форма)

Характерной реакцией, которая позволяет отличить соли железа (III) от солей железа (II), является взаимодействие  $\text{Fe}^{3+}$  с бесцветным тиоцианат-ионом  $\text{SCN}^-$  с образованием растворимого соединения кроваво-красного цвета (неэлектролита):



**Пример.** Используя ТКП и МВС, объясните образование следующих комплексов:



Укажите для этих комплексов:

- тип гибридизации валентных орбиталей центральных атомов;
- вид координационных многогранников;
- чисто спиновые значения эффективных магнитных моментов (найдите расчетным путем).

**Решение.**

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  катион металла имеет заряд 3+, электронная конфигурация  $3d^5 4s^0$ . При образовании химических связей по донорно-акцептному механизму со слабым монодентатным лигандом 5 электронов на 3d-подуровне остаются неспаренными. Тип гибридизации  $sp^3 d^2$ , в образовании связи принимают участие одна 4s, три 4p-орбитали и две более удаленные 4d-орбитали. В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид  $t^3_{2g} e^2_g$ , число неспаренных электронов равно 5. Частица обладает магнитными свойствами, магнитный момент 5,92 мБ.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  металл-комплексобразователь +3, электронная конфигурация  $3d^5 4s^0$ , все электроны являются неспаренными. Под влиянием сильного монодентатного лиганда цианид-иона на 3d-подуровне происходит спаривание электронов, остается один неспаренный электрон, в образовании связи принимают участие вакантные две 3d-орбитали, одна 4s-орбиталь и три 4p-орбитали. Образуется октаэдрический комплекс, тип гибридизации  $d^2 sp^3$ . В соответствии с ТКП конфигурация d-подуровня имеет вид  $t^5_{2g}$ , число неспаренных электронов равно 1, частица проявляет магнитные свойства, рассчитанный магнитный момент составляет 1,73 мБ.

**Пример.** Изменяются ли магнитные свойства комплексов:



при замене лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  на цианид-ионы при сохранении координационного многогранника.

**Решение.**

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  металл-комплексообразователь  $\text{Fe}^{3+}$ . Электронная конфигурация  $3d^54s^0$ . Число неспаренных электронов равно 5 и изменения электронной конфигурации не происходит в результате комплексообразования со слабым лигандом. При замене слабых лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   $\text{Fe}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $3d^64s^0$ ,  $3d$ -подуровень содержит 5 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов  $\text{H}_2\text{O}$  на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 0. Магнитные свойства комплексной частицы исчезают.

**Пример.** Координационное соединение: гексафтороферрат (III) калия является парамагнитным. Изобразите энергетическую диаграмму комплекса. Какова конфигурация  $d$ -электронов железа?

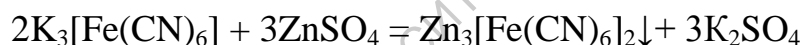
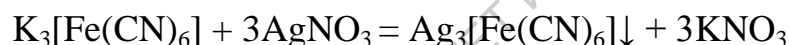
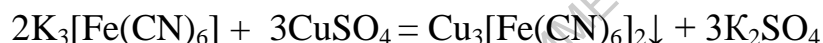
**Решение.**

По названию комплекса составим координационную формулу  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ . Комплекс образован металлом-комплексообразователем  $\text{Fe}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $3d^54s^0$  и слабым лигандом фторид-ионом. При комплексообразовании спаривания электронов на  $3d$ -подуровне не происходит, электронные пары лигандов располагаются на вакантных одной  $4s$ -, трех  $4p$ - и двух  $4d$ -орбиталях. Образуется лабильный, внешнеорбитальный комплекс (МВС), в котором присутствует 5 неспаренных электронов, в соответствии с ТКП имеет конфигурацию  $t^3_2g e^2_g$ .

## Знаете ли Вы?

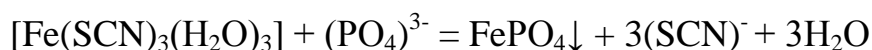
...в кислой среде, при взаимодействии  $Fe^{3+}$  с  $SCN^-$ , в зависимости от концентрации тиоцианат-иона и кислотности среды, происходит образование комплексных соединений различного состава, отличающихся сравнительно малой устойчивостью. В действительности образуется одновременно несколько комплексов железа, которые находятся в динамическом равновесии:  $[Fe(SCN)]^{2+}$ ,  $[Fe(SCN)_2]^+$ ,  $[Fe(SCN)_3]$ ,  $[Fe(SCN)_4]^-$ ,  $[Fe(SCN)_5]^{2-}$ ,  $[Fe(SCN)_6]^{3-}$

Для комплексных соединений характерны реакции обмена с участием ионов внешней сферы:



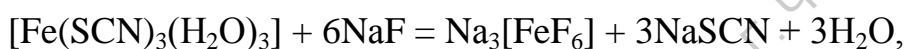
Медь, цинк, серебро не входят во внутреннюю координационную сферу соединения, это обусловлено тем, что образующиеся комплексные соединения с цианид-ионами обладают меньшей константой устойчивости, чем комплексная соль железа. Равновесие в растворах солей всегда смещается в сторону образования более слабого электролита, т.е. более прочного комплексного соединения.

Тиоцианатный комплекс железа (III) можно использовать как реагент для качественного определения фосфат-ионов. Взаимодействие этих соединений сопровождается исчезновением кроваво-красной окраски раствора тиоцианата железа и образованием желтовато-белого осадка фосфата железа (III):



Константа устойчивости комплексного соединения  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  составляет  $1,7 \cdot 10^3$ , а ПР фосфата железа  $1,0 \cdot 10^{-26}$ . Константа равновесия указанного процесса взаимодействия оценивается по формуле  $1/K_{\text{уст}} \cdot \text{ПР} = 1/1,7 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-26} = 0,588 \cdot 10^{23}$ . Эта величина показывает, что равновесие смещено в сторону прямой реакции, т.е. происходит разрушение комплексного соединения и образование осадка. *Равновесие в растворе всегда смещено в сторону образования более слабого электролита.*

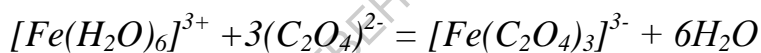
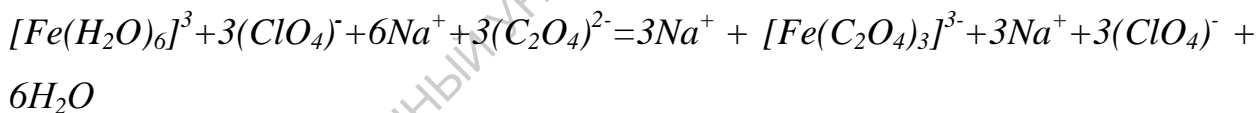
В соответствии с этим правилом происходит реакция *конкурирующего комплексообразования*:



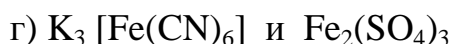
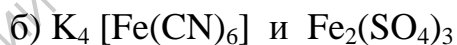
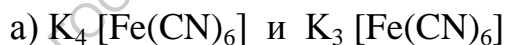
сопровождающаяся исчезновением кроваво-красной окраски тиоцианатного комплекса.

**Пример.** Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций полного замещения лигандов в водном растворе:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 =$

**Решение.**



**Пример.** Какие соли могут совместно находиться в растворе, не реагируя друг с другом?



**Решение.**

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  могут совместно находиться в растворе, т.к.

они не взаимодействуют между собой.

$K_4 [Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  не могут находиться совместно в растворе т.к.

происходит химическая реакция:  $[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]$

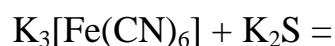
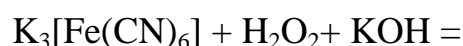
$K_4 [Fe(CN)_6]$  и  $FeSO_4$  могут совместно находиться в растворе, т.к. они не взаимодействуют между собой.

$K_3 [Fe(CN)_6]$  и  $Fe_2(SO_4)_3$  могут совместно находиться в растворе, т.к. они не взаимодействуют между собой.

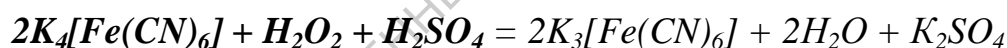
$K_3 [Fe(CN)_6]$  и  $FeSO_4$  не могут находиться совместно в растворе т.к.

происходит химическая реакция:  $[Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+} + K^+ = KFe[Fe(CN)_6]$

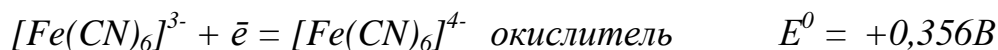
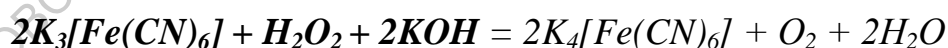
**Пример.** Составьте уравнение и рассчитайте ЭДС реакции. Возможно ли их протекание в стандартных условиях?



**Решение.**

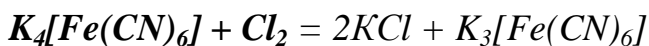


ЭДС реакции =  $1,778 - 0,356 = 1,422V > 0$ , протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

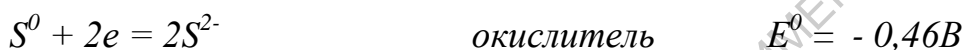
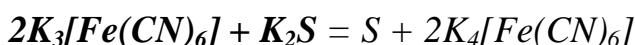


Среда раствора щелочная,  $H_2O_2$  проявляет восстановительные свойства в щелочной среде;  $H_2O_2 - 2e = O_2 + 2H^+$   $E^0 = 0,68V$ . ЭДС реакции =

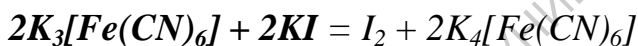
$0,356 - 0,68 = -0,32 < 0$ , в прямом направлении реакция самопроизвольно не протекает.



ЭДС реакции =  $1,359 - 0,356 = 1,003 > 0$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.



ЭДС =  $0,356 - (-0,46) = 0,816V > 0$ , реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.



ЭДС =  $0,356 - 0,536 = -0,18V < 0$ , реакция самопроизвольно не протекает.



**Рассмотренные примеры помогут Вам при выполнении лабораторной работы.**



**ПРОВЕРЬ СЕБЯ!**

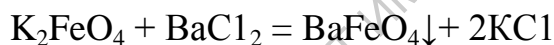
**Какие виды изомерии возможны для комплекса  $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$ ?**

## 10.Соединения железа (VI)

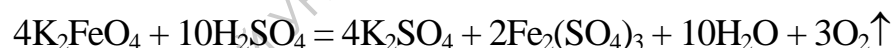
Степень окисления +6 реализуется в соединениях – **ферратах** (солей невыделенной в свободном состоянии *железной кислоты*  $H_2FeO_4$ ). Ферраты образуются из соединений железа (III) при сплавлении в щелочной среде с сильными окислителями:



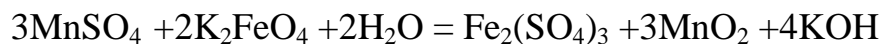
При растворении сплава в воде получается красно-фиолетовый раствор, из которого действием хлорида бария можно выделить нерастворимый в воде феррат бария красного цвета  $BaFeO_4$ .



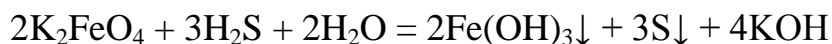
Железная кислота  $H_2FeO_4$  не выделена в чистом виде, т.к. она мгновенно разлагается на  $Fe_2O_3$ ,  $H_2O$  и  $O_2$ . Самопроизвольное разложение ферратов в растворе происходит по схеме:



Все ферраты очень сильные **окислители**, более сильные, чем перманганаты:







**Знаете ли Вы?**

*...феррат калия впервые получил французский химик Эдмонд Фреми в 1841 г.*

## 11. Биологическая роль железа и его соединений

Железо относится к жизненно необходимым элементам, как для растений, так и живых организмов. У растений дефицит железа проявляется в желтизне листьев и называется хлорозом. Железо входит в состав многих ферментов, участвует в образовании гемоглобина, отвечает за транспорт кислорода в крови. При дефиците железа в организме человека развиваются болезни крови, сопровождающиеся упадком сил – железodefицитная анемия.

В организме взрослого человека содержится около 4,5 г железа. Содержание железа в пищевых продуктах колеблется в пределах 70 – 4000 мкг/100 г. Основным источником железа в питании являются печень, почки, бобовые культуры. Суточная потребность железа – 15 мг, однако, только 10 % железа, получаемого с растительной пищей, усваивается организмом человека; железо из мясных продуктов усваивается организмом на 30%. Растительные продукты содержат фосфаты и фитин, которые образуют с железом труднорастворимые соли и препятствуют его усвояемости. Чай также снижает усвояемость железа в результате связывания его с дубильными веществами в труднорастворимый комплекс.

Соединения железа (II) обладают некоторым общим токсическим действием. Хлориды железа токсичнее сульфатов. Соединения железа (III) менее ядовиты, но действуют раздражающее на пищеварительный тракт и вызывают рвоту. Оксиды железа вызывают изменения в организме, сходные с картиной силикоза. Предельно допустимая концентрация оксида железа (III) с примесью марганцевых соединений, чугуна, легированной стали, составляет от 4 до 6 мг/м<sup>3</sup>. Карбонил железа Fe(CO)<sub>5</sub> сильно ядовит при вдыхании, введении внутрь или всасывании через кожу, вызывает острый отек легких независимо от пути введения. Симптомы отравления сходны с картиной интоксикации оксидом углерода (II).

**Знаете ли Вы?**

*...дожив до 60 лет, человек выпьет более 50 т воды – целую железнодорожную цистерну! Вкус воды зависит от химического состава примесей: при концентрации FeSO<sub>4</sub> порядка 1,5 мг/л едва ощутимый вкус; железистый вкус – более 5,0 мг/л; FeCl<sub>2</sub>: 2,0 мг/л – едва ощутимый вкус; а при концентрации 4,0 мг/л – болотный вкус.*

## Литература

1. Князев Д.А. , Смарыгин С.Н. Неорганическая химия: учеб. для вузов .- 3-е изд.,испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591с.
2. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений /Под ред.проф. Б.Д. Степина. – М.: Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2003. – 336.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред.Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
4. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып.2 / В.В. Лунин, О.В. Архангельская, И.А. Тюльков; под.ред. В.В. Лунина. – М.: Просвещение, 2012. – 144 с.
5. Внеклассная работа по химии. 8-11 кл./ [Э.Г.Злотников и др.]; под ред. Э.Г.Злотникова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Гуманитар. Изд. центр ВЛАДОС, 2004. – 133 с.
6. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии.Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия» Ч.1. Основные понятия химии комплексных соединений. Электронный ресурс. 2017. – 48 с. [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/1803.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1803.pdf)
7. Кожина Л.Ф. Косырева И.В. Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Ч.2. Строение комплексных соединений. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. 2017. – с. [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/1824.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1824.pdf)
8. Позняковский В.М. Гигиенические основы питания, безопасность и экспертиза продовольственных товаров: Учебник. 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. Ун-та, 1999. – 448 с.

9. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2-х томах. Т.1 / Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; УКЦ «Академкнига», 2007. – 537 с.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО