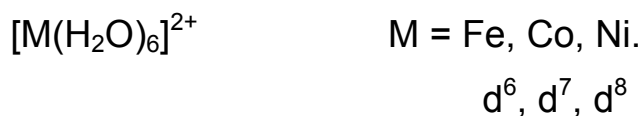
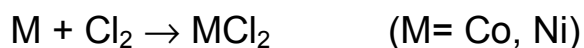
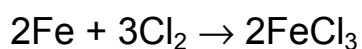
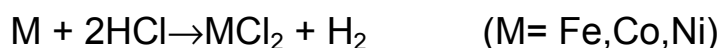


2Л18. Химия элементов триады железа: Fe, Co, Ni.

	Fe	Co	Ni
N пп	26	27	28
эл. строение	3d ⁶ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²
Э.О.	1,83	1,88	1,91
r _{мет.} , пм	124,1	125,3	124,6
rM ^{VI} , пм	25	-	-
rM ^{IV} , пм	58,5	53	48
rM ^{III} , пм (н.с.)	55	54,5	56
rM ^{III} , пм (в.с.)	64,5	66,5	60
rM ^{II} , пм (н.с.)	61	65	-
rM ^{III} , пм (в.с.)	78	74,5	69
T _{пл.} , °C	1535	1495	1455
T _{кип.} , °C	2750	3100	2920
ΔH _{пл.} ⁰ , кДж/моль	13,8	16,3	17,2
ΔH _{исп.} ⁰ , кДж/моль	340(13)	382	375(17)
ΔH _{ат.} ⁰ , кДж/моль	398(18)	425(17)	429(13)
d(20°, г/см ³)	7,874	8,90	8,908
ρ(20°), мом•см ⁻¹	9,71	6,28	6,84



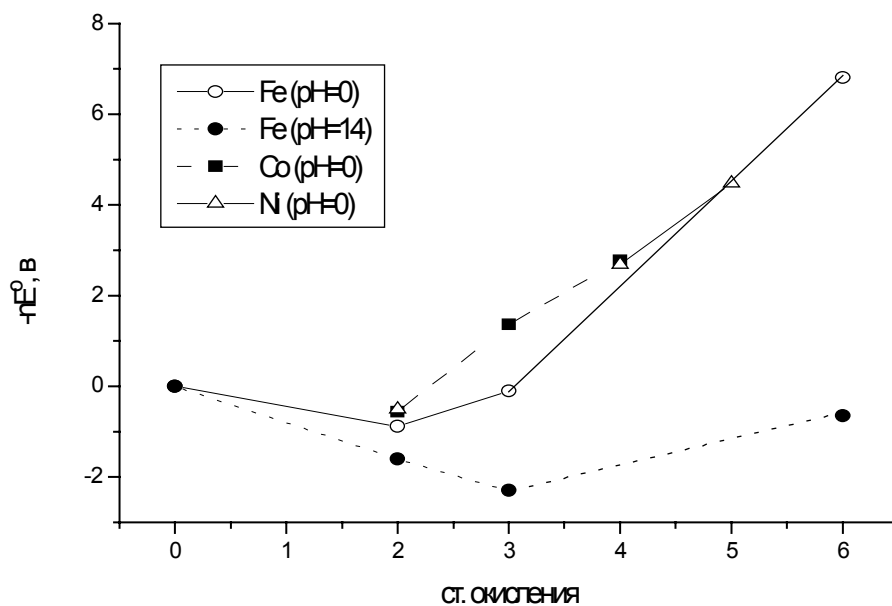


Рис.1. Диаграммы Фроста для элементов триады железа.

Fe ^{III}	Fe ^{II}	E ⁰ , в
[Fe(phen) ₃] ³⁺	[Fe(phen) ₃] ²⁺	1,12
[Fe(dipy) ₃] ³⁺	[Fe(dipy) ₃] ³⁺	0,96
[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	0,77
[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	0,36
[Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	[Fe(C ₂ O ₄) ₂] ²⁻ +C ₂ O ₄ ²⁻	0,02
[Fe(edta)] ⁻	[Fe(edta)] ²⁻	-0,12
[Fe(quin) ₃]	[Fe(quin) ₃] ⁻	-0,30
Co ^{III}	Co ^{II}	E ⁰ , в
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	1,83
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	[Co(C ₂ O ₄) ₃] ⁴⁻	0,57
[Co(edta)]	[Co(edta)] ⁻	0,37
[Co(bipy) ₃] ³⁺	[Co(bipy) ₃] ²⁺	0,31
[Co(en) ₃] ³⁺	[Co(en) ₃] ²⁺	0,18
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	0,108
[Co(CN) ₆] ³⁻	[Co(CN) ₅ (H ₂ O)] ³⁻ +CN ⁻	-0,80

Низкоспиновые комплексы Co(III) - d⁶.

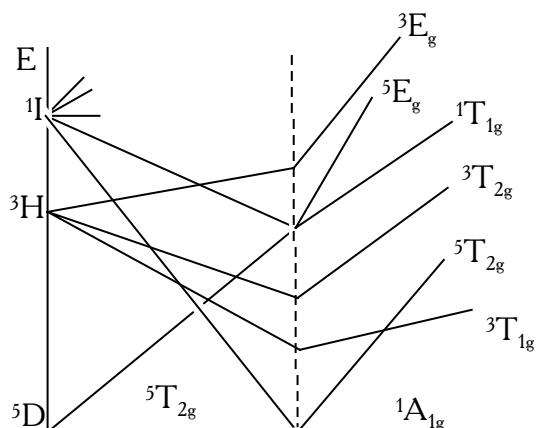
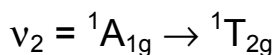
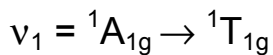
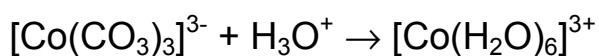
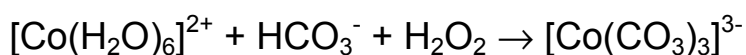
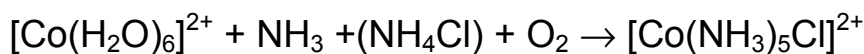
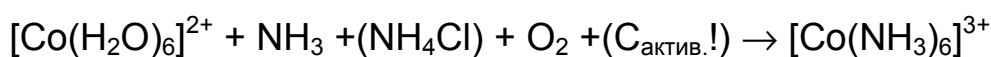


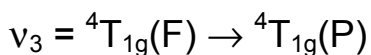
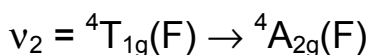
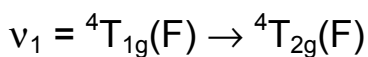
Рис.2. ДиаграммаТанабе-Сугано для электронной конфигурации d⁶.

Соединение	окраска	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	голубая	16 600	24 800	18 200	670
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	желтая	21 000	29 500	22 900	620
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	зеленая	16 600	23 800	18 000	540
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	золотистая	21 400	29 500	23 200	590
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	золотистая	32 400	39 000	33 500	460

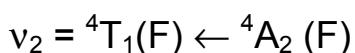
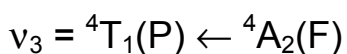


Комплексы Co(II) - d⁷.

Октаэдрические комплексы.



Тетраэдрические комплексы.



$(\nu_1 = {}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F) \sim 3\,000 - 5\,000\text{ см}^{-1})$.

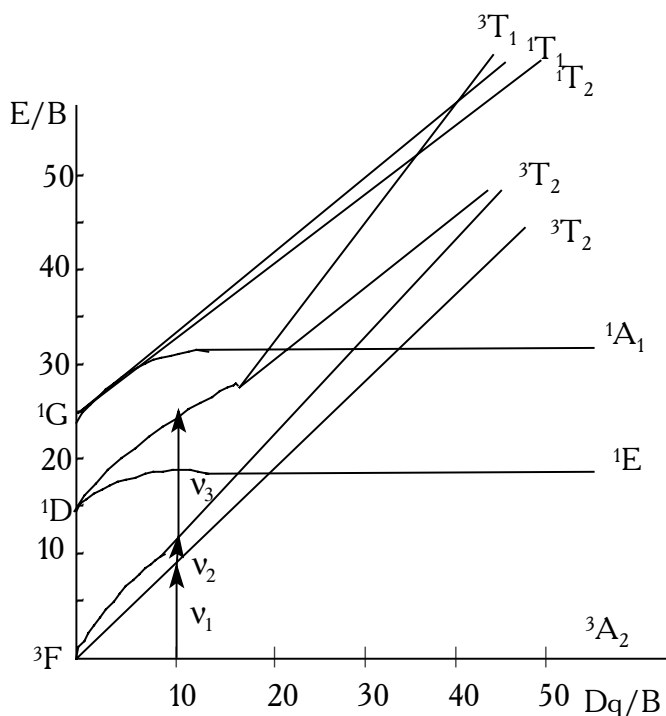
Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_1, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2, \text{ см}^{-1}$	$\nu_3, \text{ см}^{-1}$	$10 Dq, \text{ см}^{-1}$	$B, \text{ см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11 300	-	22 000	12 670	790
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9 000	-	21 100	10 200	885
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 100	16 000	19 400	9 200	825
CoCl_2	6 600	13 300	17 250	6 900	780

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_2, \text{ см}^{-1}$	$\nu_3, \text{ см}^{-1}$	$10 Dq, \text{ см}^{-1}$	$B, \text{ см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	7 780	16 200	4 500	691
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	6 750	14 900	3 920	658
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	5 460	14 700	3 920	658
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	4 600	13 250	2 650	665

Комплексные соединения Ni(II) - d^8 .



октаэдр

$$\nu_1 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) = 10 Dq$$

$$\nu_2 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$$

$$\nu_3 = {}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

тетраэдр

$$\nu_1 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$$

$$\nu_2 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3A_2(F)$$

$$\nu_3 = {}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$$

Рис.3. Диаграмма Танабэ-Сугано для октаэдрического окружения d^8 .

Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Ni(II) -d⁸.

	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}	10 Dq, cm^{-1}
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7 730	12 970	24 040	7 730
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200	10 750
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500	13 800	25 300	8 500
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 200	18 350	29 000	11 200
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	12 650	19 200	-	12 650

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Ni(II) - d⁸.

	ν_1, cm^{-1}	ν_2, cm^{-1}	ν_3, cm^{-1}	10 Dq, cm^{-1}
$[\text{NiI}_4]^{2-}$	-	7 040	14 030	3 826
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$	-	7 000	13 230	3 790
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	-	7 549	14 250	4 096
$[\text{NiBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$	-	7 250	15 580	3 950

Литература.

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 548-584.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 260-310.
3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.318-377.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 233-273.