

### 11.3.1 氧化物与氢氧化物(oxides & hydroxides)

铁、钴、镍(iron, cobalt, nickel)为铁系元素。

**1. 酸碱性:**  
 一般认为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 以及新沉淀出来的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 略显两性。

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- \xrightarrow{\Delta} [\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$$

**2. 氧化还原性:**

**氧化性:**

$\text{Ni}_2\text{O}_3$ (灰黑色)	>	$\text{Co}_2\text{O}_3$ (暗褐色)	>	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (红棕色)
$\text{Ni}(\text{OH})_3$ (黑)	>	$\text{Co}(\text{OH})_3$ (褐棕)	>	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ (红棕)

### 11.3.1 氧化物与氢氧化物

$$\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Ni}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

$$2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

**还原性:**  
 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (白) >  $\text{Co}(\text{OH})_2$ (粉红) >  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (苹果绿)

$$4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$$

$\text{Co}(\text{OH})_2$ 初生时蓝色,放置或加热转变为粉红色。  
 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 需强氧化剂,强碱性条件下才能得到黑色 $\text{NiO}(\text{OH})$ 。(如 $\text{NaClO}$ ,  $\text{Cl}_2$ )

### 11.3.2 盐类

**1. 水解性:**  
 $\text{Fe}^{3+}$ 较易水解。

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ (淡绿)} \quad [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}^+, K^\ominus = 10^{-9.5}$$

$$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \text{ (淡紫)} \quad [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}^+, K^\ominus = 10^{-3.05}$$

$\text{Fe}^{3+}$ 能发生进一步水解,形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 。在较浓的溶液中( $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )形成双聚离子:  

$$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$$
 最后水解产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

### 11.3.2 盐类

**2. 氧化还原性:**  
 还原性: $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$   
 氧化性: $\text{Fe}^{3+} < \text{Co}^{3+} < \text{Ni}^{3+}$

**3. 较典型的盐:**  
 ①  $\text{FeSO}_4$ 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  
 $\text{FeSO}_4$ 还原性较强,不太稳定。(配制法)  

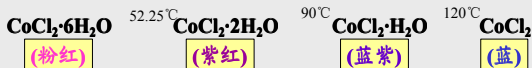
$$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \rightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$$
 摩尔盐相对稳定得多。

### 11.3.2 盐类

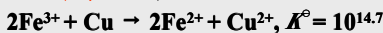
#### ② $\text{CoCl}_2$ :

含结晶水不同时呈现不同的颜色。

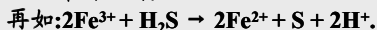


#### ③ $\text{FeCl}_3$ :

中等强度氧化剂。



作刻蚀剂。



休息 音量

7

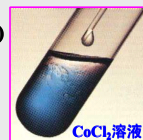
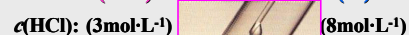
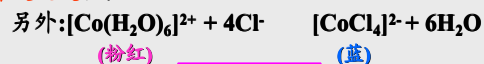


### 11.3.3 配合物

#### 1. 与卤素:

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 与F<sup>-</sup>能形成稳定的配离子。

$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 都属外轨型配合物,相对来说前者更稳定些。



休息 音量

8



### 11.3.3 配合物

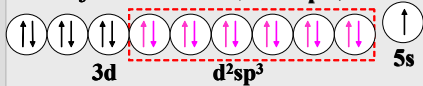
#### 2. 与氨:

$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 所形成的配合物稳定性顺序:  $\text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ 。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 易被氧化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (红褐色)。

$\text{Co}^{2+}: 3d^7 4s^0$ 。

与 $\text{NH}_3$ 形成配合物时采取 $d^2sp^3$ 杂化:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

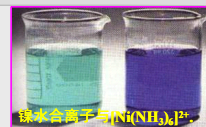
休息 音量

9



### 11.3.3 配合物

$\text{Ni}^{2+}$ 与过量 $\text{NH}_3$ 一般形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 。



#### 3. 与CN<sup>-</sup>:

$\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 都与 $\text{CN}^-$ 形成很稳定的内轨型配离子。

黄血盐 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (黄),由 $\text{Fe}^{2+}$ 与过量的 $\text{KCN}$ 溶液作用所得。

赤血盐 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (深红),由氯气氧化黄血盐得到。

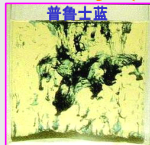
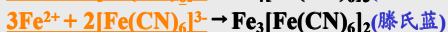
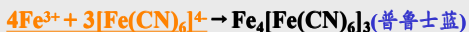
休息 音量

10



### 11.3.3 配合物

#### $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 鉴定:

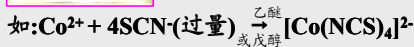


普鲁士蓝

X-射线衍射证明两者相同。

#### 4. 与 $\text{SCN}^-$ :

血红色 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ 以及蓝色的 $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ ,可分别用于鉴定 $\text{Fe}^{3+}$ 以及 $\text{Co}^{2+}$ 。



注意: $\text{Fe}^{3+}$ 共存时。

休息 音量

11

