

Р.В. Панин, И.Н. Один, В.П. Зломанов

# СЕМИНАРЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

## II СЕМЕСТР

Методическая разработка  
для студентов химического факультета  
Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова

Москва-Баку 2010

Одобрено методической комиссией кафедры неорганической химии

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Данное методическое пособие представляет собой сборник конспектов семинарских занятий по неорганической химии, предназначенный для студентов химического факультета Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова, и охватывает программу II семестра. Цель данного методического пособия мы видим в помощи студентам химического факультета Бакинского Филиала в усвоении материала по неорганической химии. Эта помощь заключается, с одной стороны, в том, что у каждого студента по итогам семинара будет индивидуальный «правильный» и полный конспект, с другой, что настоящее методическое пособие даст студентам некоторый минимальный багаж знаний, который позволит перейти к полноценному освоению материала учебника.

По сравнению с семинарами, проводимыми в Москве, в данном случае имеется ряд изменений. Во-первых, увеличено количество семинаров (в частности, отдельным семинаром выделена химия элементов 3 группы, два семинара предусмотрено по теме «триада железа»). Во-вторых, из конспекта семинаров исключены некоторые разделы повышенной сложности (например, строение комплексных соединений в рамках ММО, кинетическая устойчивость комплексов, кристаллические структуры галогенидов и оксидов). В-третьих, основной упор при подготовке пособия был сделан на отражение и объяснение тенденций в изменении свойств основных классов соединений, в то время как объем частной и дополнительная информации, которую можно легко найти в учебнике и справочной химической литературе (окраска соединений, физические свойства, однотипные химические превращения), был несколько сокращен.

После каждого семинара приводятся задачи, часть из которых предполагается разбирать непосредственно на семинаре, а часть оставить студентам в качестве домашнего задания для закрепления полученных знаний и самостоятельной подготовки.

Авторы выражают благодарность доценту А.Н. Григорьеву за ценные комментарии, касающиеся содержания рукописи, и будут признательны за любые предложения и пожелания, направленные на улучшение данного методического пособия.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Щелочные элементы	4
2. Элементы 2 группы	9
3. Элементы 3 группы (Al-Tl). Переработка берилла, разделение Be и Al	14
4. Элементы групп титана и ванадия	19
5. Комплексные соединения – 1	24
6. Комплексные соединения – 2	29
7. Элементы группы хрома	36
8. Элементы группы марганца	42
9. Триада железа-1 (оксидные соединения и простые соли)	48
10. Триада железа-2 (комплексные соединения)	54
11. Элементы группы меди	59
12. Элементы группы цинка	65

# Семинар 1. Щелочные элементы

## План семинара

1. Общая характеристика щелочных элементов.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Физические свойства простых веществ.
4. Химические свойства простых веществ.
5. Кислородные соединения.
6. Соли щелочных элементов.
7. Гидриды щелочных элементов.
8. Малорастворимые соединения щелочных элементов.
9. Окрашивание пламени солями щелочных элементов.
10. Задачи.

## 1. Общая характеристика щелочных элементов

${}^3\text{Li}$ ${}^{11}\text{Na}$ ${}^{19}\text{K}$ ${}^{37}\text{Rb}$ ${}^{55}\text{Cs}$ ${}^{87}\text{Fr}$	конфигурация [благородный газ] $ns^1$
→	атомный и ионный радиусы
←	первая энергия ионизации
←	электроотрицательность

### Особенности химии щелочных элементов:

- а) металлические свойства;
- б) восстановительная активность – склонность к переходу в степень окисления +1, растет вниз по группе;
- в) в степени окисления +1 образуют ионные соединения;
- г) литий – диагональное сходство с магнием – похожая химия, несколько отличная от химии других щелочных элементов.

## 2. Нахождение в природе и получение

В свободном виде не встречаются, только в виде различных солей.

### Основные минералы

$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  – сподумен,  $\text{NaCl}$  – галит,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$  – мирабилит (глауберова соль),  $\text{KCl}$  – сильвин, соли рубидия и цезия сопутствуют солям калия.  
Франций – радиоактивный, короткоживущий (период полураспада 22 мин).

## Получение

Металл	В промышленности	В лаборатории
Li	Электролиз $2\text{LiCl (расплав)} = 2\text{Li} + \text{Cl}_2$ для понижения температуры плавления добавляют KCl	$2\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{Si} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 4\text{Li} + \text{CaSiO}_3$
Na	Электролиз $2\text{NaCl (расплав)} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$ для понижения температуры плавления добавляют CaCl <sub>2</sub>	$2\text{NaN}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Na} + 3\text{N}_2\uparrow$
K	$\text{KCl (расплав)} + \text{Na} = \text{NaCl} + \text{K}$	$2\text{KN}_3 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{K} + 3\text{N}_2\uparrow$
Rb, Cs	$2\text{MCl} + \text{Ca} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{M} + \text{CaCl}_2$	$2\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{Zr} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{ZrO}_2 + 2\text{CO}_2\uparrow + 4\text{M}$

### 3. Физические свойства простых веществ

${}^3\text{Li}$     ${}^{11}\text{Na}$     ${}^{19}\text{K}$     ${}^{37}\text{Rb}$     ${}^{55}\text{Cs}$     ${}^{87}\text{Fr}$

←	Т плавления и кипения – металлическая связь
←	Е дисс. молекул M <sub>2</sub> (существуют в газовой фазе)
←	E <sup>0</sup> (M <sup>+</sup> /M) в расплаве
→ ←	E <sup>0</sup> (M <sup>+</sup> /M) в водном растворе

Катион лития характеризуется малым радиусом, что дает большой выигрыш энергии при гидратации.

### 4. Химические свойства простых веществ

а) Взаимодействие с водой – все  $2\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\uparrow$

Литий – спокойно, натрий – активнее, остальные – со взрывом!

б) Взаимодействие с кислородом (основные продукты реакции)

$4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$ ,  $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{MO}_2$  (M=K-Cs)

### Соединения щелочных элементов

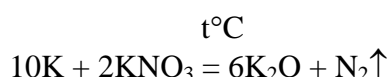
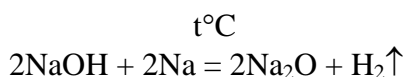
Общее правило: наиболее термически устойчивыми и наименее растворимыми являются соли щелочных элементов, образованные близкими по размерам катионами и анионами (т.е. либо маленькими катионами и маленькими анионами, либо крупными катионами и

крупными анионами), так как близкие по размерам ионы образуют более прочную кристаллическую решетку.

## 5. Кислородные соединения

### 5.1. Оксиды $M_2O$

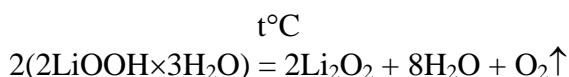
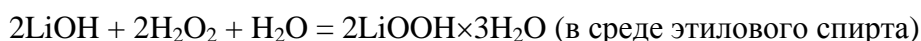
Получение:  $Li_2O$  – сжигание лития в кислороде (см. выше), остальные – специальными методами:



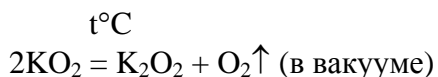
Взаимодействие с водой:  $M_2O + H_2O = 2MOH$

### 5.2. Пероксиды $M_2O_2$

Получение:



$Na_2O_2$  – сжигание натрия в кислороде (см. выше)



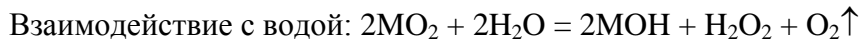
Взаимодействие с водой:  $M_2O_2 + 2H_2O = 2MOH + H_2O_2$

### 5.3. Надпероксиды (супероксиды) $MO_2$

Получение:

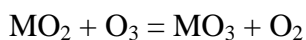


K-Cs – сжигание металлов в кислороде (см. выше)



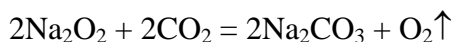
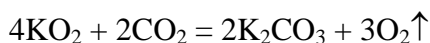
### 5.4. Озониды $MO_3$ $M^+[O_3]^-$

Получение:



Крайне неустойчивы (особенно легких ЩЭ), взрывчаты!

Применение оксидных соединений: регенерация кислорода в замкнутых системах



а) космические корабли; б) подводные лодки; в) изолирующие противогазы.

### 5.5. Гидроксиды МОН

Получение:

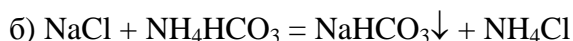
а) в промышленности  $2\text{MCl}$  (раствор) +  $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$  (электролиз с диафрагмой)

б) в лаборатории  $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{MOH}$  (длительное кипячение)

Свойства: сильные основания (щелочи), термическая устойчивость и растворимость в воде возрастают от  $\text{LiOH}$  к  $\text{CsOH}$ .

### 6. Соли щелочных элементов

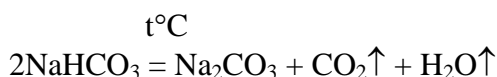
Питьевая сода  $\text{NaHCO}_3$ . Получение по способу Сольве



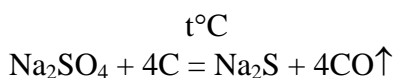
$2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2(\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O})$  (снова в реакцию) +  $\text{CaCl}_2$  (на борьбу с гололедом на дорогах)

а) Роль аммиака – поддержание слабощелочной среды;

б)  $\text{KHCO}_3$  растворим лучше, данный способ синтеза не подходит.



Сульфаты – восстановление до сульфидов:



### 7. Гидриды щелочных элементов

Получение: взаимодействие щелочных металлов с водородом при нагревании

Строение: солеобразные соединения  $\text{M}^+\text{H}^-$

Взаимодействие с водой:  $\text{MH} + \text{H}_2\text{O} = \text{MOH} + \text{H}_2\uparrow$

### 8. Малорастворимые соединения щелочных элементов

Соли лития – с маленькими анионами –  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$

Соли натрия – с анионами среднего размера – мало солей –  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{NaHCO}_3$  (умеренно растворим).

Соли К-Cs – с крупными анионами –  $\text{MHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (гидротартрат – кислая соль винной кислоты  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ),  $\text{MClO}_4$ ,  $\text{M}_2[\text{SiF}_6]$ ,  $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$  (гексахлороплатинат (IV)),  $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  (гексанитритокобальтат (III)).

### 9. Окрашивание пламени солями щелочных элементов

В пламени:  $\text{M}^+ + e = \text{M}$  (мало, но есть),  $ns^1 = np^1$  (возбуждение) =  $ns^1 + h\nu$  (излучение в видимой области спектра)

Li – карминово-красный

Na – желтый (самое интенсивное окрашивание, маскирует все остальные)

K – фиолетовый

Rb и Cs – розово-фиолетовый

### 10. Задачи

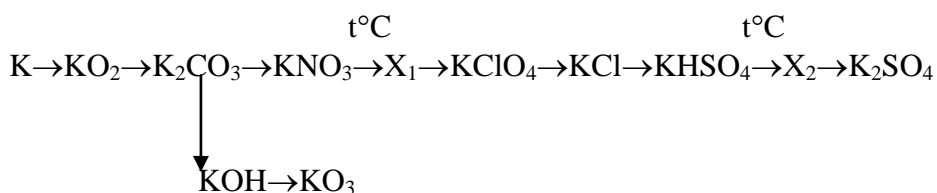
На семинаре. Используя в качестве единственного источника натрия сульфат натрия, предложите способ получения гидрида натрия. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

#### Домашнее задание

1. Поясните, как и почему изменяется термическая устойчивость следующих соединений щелочных элементов при переходе от лития к цезию:

- а) оксидов;
- б) гидридов;
- в) карбонатов;
- г) озонидов;
- д) нитридов.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, определите неизвестные вещества и укажите условия проведения реакций





## Семинар 2. Элементы 2 группы

### План семинара

1. Общая характеристика элементов.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Физические свойства простых веществ.
4. Химические свойства простых веществ.
5. Кислородные соединения.
6. Соли элементов 2 группы.
7. Гидриды элементов 2 группы.
8. Жесткость воды.
9. Задачи.

### 1. Общая характеристика элементов 2 группы

${}^4\text{Be}$ ${}^{12}\text{Mg}$ ${}^{20}\text{Ca}$ ${}^{38}\text{Sr}$ ${}^{56}\text{Ba}$ ${}^{88}\text{Ra}$	конфигурация [благородный газ] $ns^2$
→	атомный и ионный радиусы
←	первая энергия ионизации
←	электроотрицательность

### Особенности химии элементов 2 группы:

- а) металлические свойства;
- б) восстановительная активность – склонность к переходу в степень окисления +2, растет вниз по группе;
- в) условное разделение на три подгруппы:
  - Be – склонность к образованию ковалентных связей, амфотерность гидроксида;
  - Mg – диагональный аналог лития, промежуточное положение между Be и щелочноземельными элементами;
  - Ca-Ra – щелочноземельные элементы, металлическая связь в простых веществах, образуют ионные соединения, гидроксиды – сильные основания.

### 2. Нахождение в природе и получение

В свободном виде не встречаются, только в виде солей и сложных оксидов.

#### Основные минералы

Бериллий – вместе с алюминием (алюмосиликаты)  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  берилл,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  хризоберилл.

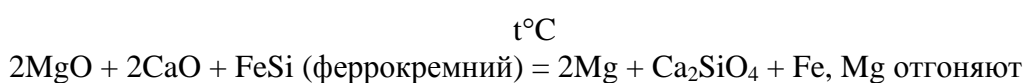
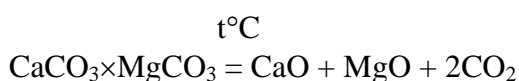
Магний и кальций –  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  – оливин (в мантии и ядре Земли),  $MgCO_3$  – магнезит,  $CaCO_3$  – кальцит (мел, мрамор, известняк),  $CaCO_3 \times MgCO_3$  – доломит,  $CaSO_4 \times 2H_2O$  – гипс. Стронций и барий – сульфаты и карбонаты ( $SrSO_4$  – целестин,  $BaSO_4$  – барит,  $SrCO_3$  – стронцианит,  $BaCO_3$  – виверит).

Радий – радиоактивен – урановые руды и ядерные реакции.

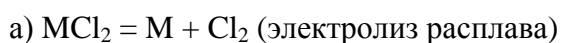
### Получение

Бериллий – рассмотрим на следующем семинаре (получение бериллия и алюминия).

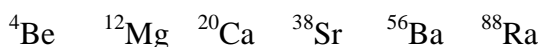
Магний: из доломита



Кальций-барий:



### 3. Физические свойства простых веществ

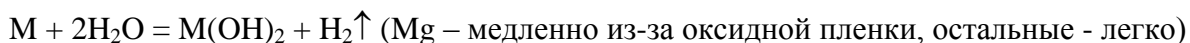


← ● → ←————— T плавления – металлическая связь (минимум на Mg связан с изменением типа кристаллической структуры металла)

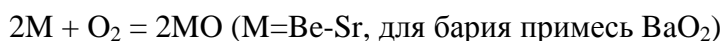
←—————  $E^0 (M^{2+}/M)$  в расплаве

### 4. Химические свойства простых веществ

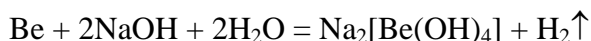
а) Взаимодействие с водой – все, кроме бериллия



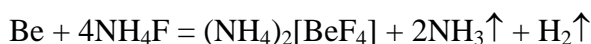
б) Взаимодействие с кислородом



в) Взаимодействие со щелочами – только бериллий



г) Специфические реакции (в водной среде)



## 5. Кислородные соединения элементов 2 группы

### 5.1. Оксиды MO

Получение – сжигание металлов в кислороде  $2M + O_2 = 2MO$

С водой взаимодействуют только если  $M = Ca-Ba$ :  $MO + H_2O = M(OH)_2$

### 5.2. Пероксиды MO<sub>2</sub>

Получение:

а)  $M(OH)_2 + H_2O_2 = MO_2 + 2H_2O$  ( $M=Mg-Ba$ ) – на холоду

б)  $M + O_2 = MO_2$  (высокое давление кислорода)

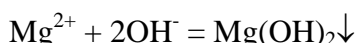
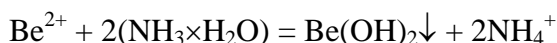
С водой идет гидролиз (ускоряется при подкислении).

Реакция  $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2O_2$  используется для получения  $H_2O_2$

### 5.3. Гидроксиды M(OH)<sub>2</sub>

Получение:

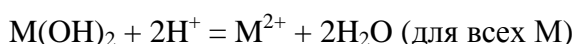
а) осаждение из солей ( $Be(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ )



б) гидратация оксидов MO ( $MO + H_2O = M(OH)_2$  ( $M = Ca-Ba$ ))

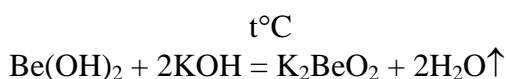
Свойства:  $Be(OH)_2$  - слабое основание,  $Mg(OH)_2$  – средней силы, остальные - сильные (щелочи), термическая устойчивость и растворимость в воде возрастает от  $Be(OH)_2$  к  $Ba(OH)_2$ .

Отношение к кислотам и щелочам.



$M(OH)_2 + 2OH^- = [M(OH)_4]^{2-}$  ( $M=Be$  легко,  $M=Mg$  очень тяжело (65% KOH),  $M=Ca-Ba$  не идет)

В растворе – гидроксокомплексы, бериллаты (например,  $K_2BeO_2$ ) получают твердофазным спеканием!



Специфическая реакция для  $Mg(OH)_2$ :

$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2(NH_3 \times H_2O)$  –  $Mg(OH)_2$  – более сильное основание, чем  $NH_3 \times H_2O$ .

## 6. Соли элементов 2 группы

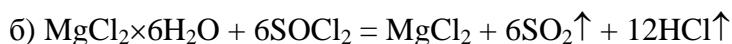
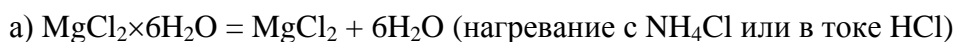
### 6.1. Галогениды

Получение безводных галогенидов из гидратов.

Бериллий – невозможно – полный гидролиз.



Магний – особые методы

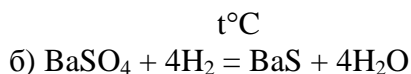
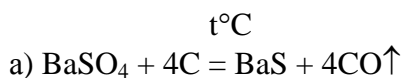


Кальций, стронций, барий – гидролиза нет – гидраты обезвоживаются простым нагреванием.

### 6.2. Сульфаты

$\text{MSO}_4$  (M=Ca, Ba) – малорастворимы, растворимость падает от  $\text{CaSO}_4$  к  $\text{BaSO}_4$ .

Переведение в раствор  $\text{BaSO}_4$



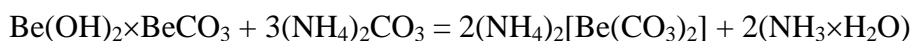
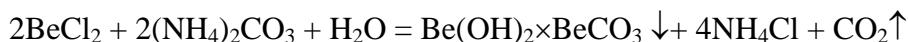
Превращения гидратов сульфата кальция



Гипс                      алебастр                      ангидрит

### 6.3. Карбонаты

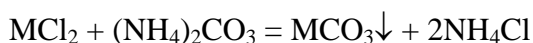
Бериллий – основной карбонат и карбонатные комплексы



Магний – основной карбонат и гидрокарбонат

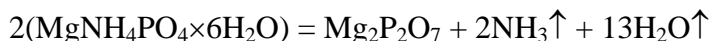
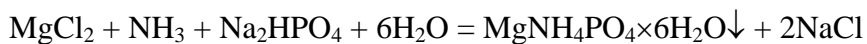


Кальций, стронций, барий – карбонат и гидрокарбонат



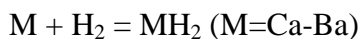
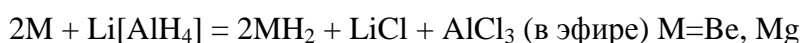
6.4. Фосфаты – малорастворимы.

Магнийаммонийфосфат – специфическая качественная реакция на магний



### 7. Гидриды элементов 2 группы

Получение:



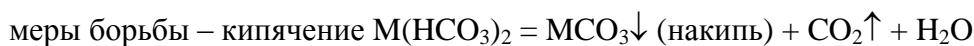
Строение:  $BeH_2$  и  $MgH_2$  – ковалентные гидриды, остальные – солеобразные  $M^{2+}(H)_2$



### 8. Жесткость воды

Жесткость воды – свойства воды, обусловленные присутствием в ней ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  (мыло плохо мылится, горький вкус, на котлах и чайниках образуется накипь)

а) временная – из-за присутствия  $M(HCO_3)_2$ ,



б) постоянная (сульфаты и хлориды)

меры борьбы – пропускание через ионообменные смолы либо добавление фосфатов (во всех стиральных порошках).

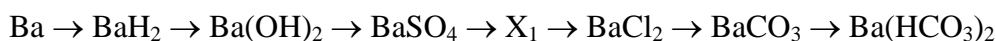
### 9. Задачи

На семинаре. В четырех одинаковых тиглях находятся четыре бесцветные соли –  $LiF$ ,  $BeCl_2$ ,  $BaCO_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$ . Предложите алгоритм распознавания содержимого каждого из тиглей, напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание.

1. В четырех одинаковых пробирках находятся бесцветные растворы  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $BaCl_2$ . Предложите алгоритм распознавания содержимого каждой из пробирок, напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите вещество  $X_1$ , укажите условия проведения реакций



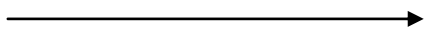
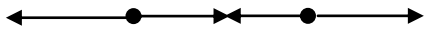
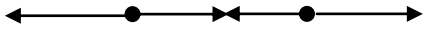
## Семинар 3. Элементы 3 группы (Al-Tl).

### Переработка берилла, разделение алюминия и бериллия.

#### План семинара

1. Общая характеристика элементов.
2. Нахождение в природе.
3. Вскрытие берилла. Разделение и получение бериллия и алюминия.
4. Физические и химические свойства простых веществ.
5. Кислородные соединения элементов 3 группы.
6. Соли алюминия.
7. Гидридные соединения алюминия.
8. Особенности химии таллия в степени окисления +1.
9. Задачи.

#### 1. Общая характеристика элементов 3 группы

${}^5\text{B}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{81}\text{Tl}$	конфигурация [благородный газ] $ns^2np^1$
					атомный и ионный радиусы
					первая энергия ионизации
					электроотрицательность

#### Особенности химии элементов 3 группы:

- а) степени окисления +3, +1 (устойчивость степени окисления +1 возрастает сверху вниз);
- б) немонотонное изменение свойств: Ga – вторичная периодичность (наличие 3d-оболочки), Tl – эффект инертной пары.
- в) электрондефицитность – склонность к формированию донорно-акцепторных связей (особенно для B и Al).
- г) условное разделение на три подгруппы:
  - B – неметалл, кислотные свойства оксосоединений, склонность к образованию цепей и каркасов на основе ковалентных связей B-B и B-O-B;
  - Al - In – амфотерность гидроксидов, увеличение ионности связей в соединениях;
  - Tl – типичный металл, основные свойства (особенно для степени окисления +1).

#### 2. Нахождение в природе

B в свободном виде не встречаются, только в виде солей и сложных оксидов.

## Основные минералы

Алюминий – см. бериллий, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – боксит, глины, слюда и т.п.

Галлий, индий, таллий – редкие элементы, часто содержатся в алюминиевых, цинковых и свинцовых рудах.

### 3. Вскрытие берилла. Разделение и получение бериллия и алюминия

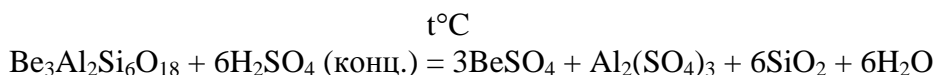
Переработка берилла – важнейший технологический процесс.

#### Основные стадии:

- 1) вскрытие (перевод в реакционноспособные соединения) берилла;
- 2) разделение соединений, содержащих бериллий, и соединений, содержащих алюминий;
- 3) получение бериллия;
- 4) получение алюминия.

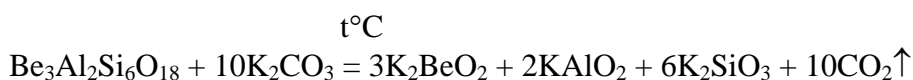
#### 3.1. Вскрытие берилла

а) сернокислотный метод



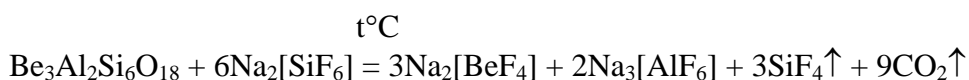
Разложение водой -  $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок, остальное переходит в раствор.

б) щелочной метод

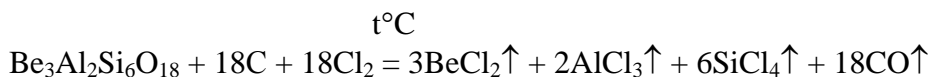


Разложение водой и подкисление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок, остальное переходит в раствор в виде  $\text{BeSO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

в) фторидный метод



г) хлоридный метод



#### 3.2. Разделение соединений, содержащих бериллий, и соединений, содержащих алюминий

а) образование квасцов

При добавлении  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  образует квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$ , которые при охлаждении выпадают в осадок, а  $\text{BeSO}_4$  такими свойствами не обладает (разделение неполное, так как часть квасцов остается в растворенном виде).

б) термическая устойчивость гидросокомплексов

При нагревании и разбавлении гидроксокомплекс бериллия  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$  разлагается по уравнению  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-} = \text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^-$ , а гидроксокомплекс алюминия  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  стабилен.

в) растворимость комплексных фторидов.

$\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$  - хорошо растворим в воде,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  – плохо.

г) летучесть хлоридов

$\text{AlCl}_3$  возгоняется при более низкой температуре, чем  $\text{BeCl}_2$

д) отношение оксоацетатов к нагреванию

Оксоацетаты –  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  и  $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$

Получение: действие уксусного ангидрида или «ледяной» уксусной кислоты на гидроксиды.

Строение

$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  – молекулярное – тетраэдр  $\text{Be}_4$ , в центре – атом кислорода, над каждым ребром координирована мостиковая ацетатная группа.

$\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$  – ионное –  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$ , катион – треугольник  $\text{Al}_3$ , в центре – атом кислорода, над каждой стороной треугольника по две мостиковые ацетатные группы.

Свойства:  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  при нагревании возгоняется,  $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$  нет.

### 3.3. Получение бериллия

а)  $\text{BeCl}_2 = \text{Be} + \text{Cl}_2$  (электролиз расплава с добавлением  $\text{KCl}$ )

б)  $\text{BeCl}_2 + \text{Mg} = \text{Be} + \text{MgCl}_2$  (магнийтермия)

### 3.4. Получение алюминия

Проблема:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  очень прочен, тугоплавок ( $2045^\circ\text{C}$ ) и не проводит ток,  $\text{AlCl}_3$  – возгоняется, расплав получить нельзя.

Выход: электролиз смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (криолит-глиноземный расплав)

Преимущества: а) электропроводность, б) понижение температуры плавления до  $930^\circ\text{C}$

Недостатки: а) на аноде выделяется кислород, выгорание анода, б) грязно, в) дорого.

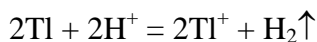
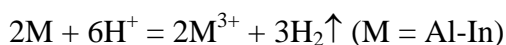
## 4. Физические и химические свойства простых веществ

а) Физические свойства  $\text{Al-Tl}$  – металлы, температура плавления понижается к  $\text{Ga}$  ( $30^\circ\text{C}$ ), затем растет к  $\text{Tl}$ .

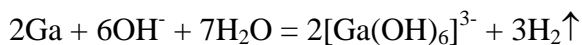
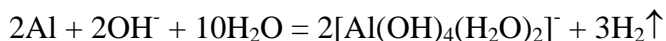
б) Взаимодействие с водой: только в специальных условиях – снятие оксидной пленки.

в) Взаимодействие с кислотами:





г) Взаимодействие со щелочами – только Al и Ga



## 5. Кислородные соединения элементов 3 группы

### 5.1. Оксиды $M_2O_3$

Тугоплавки, инертны, в воде нерастворимы. Термически неустойчив только  $Tl_2O_3$ .

$Al_2O_3$  очень прочен, поэтому Al используется для восстановления металлов из оксидов – алюминотермия.

### 5.2. Гидроксиды $M(OH)_3$

$Tl(OH)_3$  неизвестен

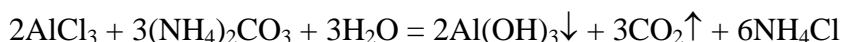
Свойства: амфотерность, увеличение основных свойств с ростом атомного номера M.

а) Взаимодействие с кислотами  $M(OH)_3 + 3H^+ = M^{3+} + 3H_2O$  (M=Al-In)

б) Взаимодействие со щелочами  $M(OH)_3 + 3OH^- = [M(OH)_6]^{3-}$  (M=Ga-In), для алюминия гидроксокомплекс принято записывать в виде  $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$

## 6. Соли алюминия

а) При попытке получения карбоната происходит полный гидролиз



б) Сульфид  $Al_2S_3$  получают нагреванием простых веществ, в воде нацело гидролизуется



## 7. Гидридные соединения алюминия

Алюмогидрид (тетрагидridoалюминат) лития  $Li[AlH_4]$



Свойства:

а) сильный восстановитель;

б) реагирует с водой – осушение растворителей



Простой гидрид  $AlH_3$  имеет полимерное строение  $(AlH_3)_n$  (следствие электрондефицитности алюминия), неустойчив.

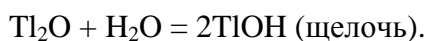
### 8. Особенности химии таллия в степени окисления +1

Соединения Tl(+3) – сильные окислители (сравните с Pb(+4), Bi(+5)) – эффект инертной пары.



Соединения Tl(+1) – устойчивы, основные свойства.

Аналогия  $\text{Tl}^+$  ( $4d^{10}6s^2$ ) и  $\text{Ag}^+$  ( $5d^{10}$ ) по электронной конфигурации,  $\text{Tl}^+$  и  $\text{K}^+$  по ионному радиусу.

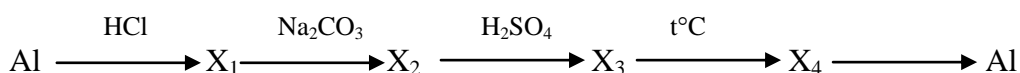


### 9. Задачи

На семинаре. Прокаленный оксид алюминия инертен к растворам кислот и щелочей. Предложите способы перевода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в растворимые соединения, напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание

1. Предложите способ выделения бериллия в форме оксоацетата и алюминия в форме алюмокалиевых квасцов из соединения состава  $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ , если первой стадией его обработки является хлорирование в присутствии угля. Напишите необходимые реакции и укажите условия их проведения.
2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций



## Семинар 4. Элементы групп титана и ванадия

### План семинара

1. Общие особенности d-элементов
2. Характеристика элементов групп титана и ванадия
3. Нахождение в природе и получение
4. Свойства простых веществ
5. Соединения титана и ванадия в степени окисления +2
6. Соединения титана и ванадия в степени окисления +3
7. Соединения титана и ванадия в степени окисления +4
8. Соединения ванадия в степени окисления +5
9. Пероксидные соединения титана и ванадия
10. Кластеры
11. Задачи

### 1. Общие особенности d-элементов

#### 1.1. Электронная конфигурация $(n-1)d^xns^y$ , $x=1-10$ , $y=0-2$ .

- а) При образовании ионов первыми удаляются s-электроны.
- б) Отрицательные степени окисления очень редки, восстановительные свойства.
- в) Степени окисления: +2 (характерна для большинства d-элементов) и выше.
- г) Рубеж  $d^5$ : при движении  $d^0 \rightarrow d^5$  разнообразие степеней окисления возрастает,  $d^5 \rightarrow d^{10}$  – приближение к концу ряда разнообразие степеней окисления падает.

#### 1.2. Атомные и ионные радиусы

- а) Рост по группе с увеличением атомного номера.
- б) Лантанидное сжатие – уменьшение радиусов.
- в) Итого в рамках каждой группы 2 условных подгруппы: 1. 3d-элемент, 2. 4d- и 5d-элементы (практически одинаковые радиусы, проблема разделения).

#### 1.3. Физические свойства и химическая инертность

- а) Размер d-орбиталей.
- б) Заполнение электронами d-орбиталей.

Самые тугоплавкие и химически инертные металлы – 4d и 5d, особенно в середине и конце ряда.

#### 1.4. Устойчивость степеней окисления и координация

- а) Вниз по группе – рост устойчивости высших степеней окисления (отличие от р-элементов).
- б) Для одного и того же элемента, как правило, чем ниже степень окисления, тем более выражены восстановительные свойства.
- в) Чем выше степень окисления, тем ниже координационное число (обычно переход от октаэдра к тетраэдру).

#### 1.5. Кислотно-основные свойства

- а) Низкие степени окисления – основные свойства, катионные формы.
- б) Высокие степени окисления – кислотные свойства, анионные формы.

#### 1.6. Низкие степени окисления 4d- и 5d-элементов

Низкая устойчивость, стремление избавиться от неспаренных электронов.

- а) Кластерные соединения (каркасы со связью металл-металл).
- б) Кратные связи металл-металл.

### 2. Характеристика элементов групп титана и ванадия

${}_{22}\text{Ti}$     ${}_{40}\text{Zr}$     ${}_{72}\text{Hf}$

$(n - 1)d^2ns^2$

Степени окисления +2, +3, +4.

${}_{23}\text{V}$     ${}_{41}\text{Nb}$     ${}_{73}\text{Ta}$

$(n - 1)d^3ns^2$  ( $4d^45s^1$  Nb)

Степени окисления +2, +3, +4, +5.

### 3. Нахождение в природе и получение

В свободном состоянии не встречаются, в виде сложных оксидов.

#### Основные минералы

$\text{TiO}_2$  – рутил,  $\text{FeTiO}_3$  – ильменит,  $\text{CaTiO}_3$  – перовскит,  $\text{ZrSiO}_4$  – циркон. Элементы группы ванадия рассеяны, собственных минералов практически не образуют.

#### Получение

Группа титана – очень прочные оксиды – выделение из галогенидов восстановлением при помощи Mg, Ca, Na.

Группа ванадия – алюминотермия из высших оксидов или из галогенидов действием натрия.

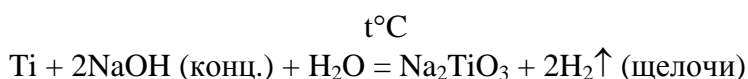
Очистка: химические транспортные реакции.

$\text{M} + 2\text{I}_2 \Leftrightarrow \text{MI}_4$  (M=Ti, Zr, Hf),  $\text{V} + \text{I}_2 \Leftrightarrow \text{VI}_2$  иодидное рафинирование.

#### 4. Свойства простых веществ

Титан и ванадий – наиболее активные.

а) Титан

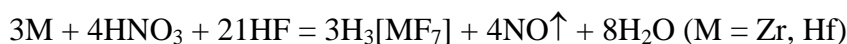


б) Ванадий

Только кислоты-окислители.



в) Zr, Hf, Nb, Ta – только смесь  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{HF}$  (конц.)



#### 5. Соединения титана и ванадия в степени окисления +2

Ti (+2) – редко, в водном растворе не существует.

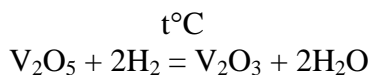
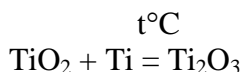
V(+2) – более устойчив, соли катиона  $\text{V}^{2+}$  в водном растворе окрашены в фиолетовый цвет, гидроксид  $\text{V}(\text{OH})_2$  - коричневый.

а) Только основные свойства; б) сильнейшие восстановители.

#### 6. Соединения титана и ванадия в степени окисления +3

##### 6.1. Оксиды $\text{M}_2\text{O}_3$

Получение



##### 6.2. Гидроксиды и соли

$\text{M}^{3+}$  в водном растворе и  $\text{M}(\text{OH})_3$ : M = Ti фиолетовые, M = V зеленые.

Особенности:

а) сильные восстановители;

б) гидроксиды – слабые основания, растворяются в кислотах;

в) сходство с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – полный гидролиз при попытке получения карбоната и сульфида, образование квасцов.

## 7. Соединения титана и ванадия в степени окисления +4

### 7.1. Оксиды MO<sub>2</sub>

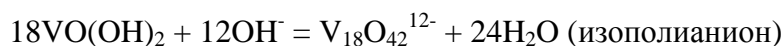
Получение VO<sub>2</sub>: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4VO<sub>2</sub> (нагревание в вакуумированной ампуле)

### 7.2. Гидроксиды и соли

Особенности:

а) Соединения Ti(+4) – слабые окислители, V(+4) могут быть и окислителями, и восстановителями.

б) Гидроксиды (TiO<sub>2</sub>×2H<sub>2</sub>O и VO(OH)<sub>2</sub>) амфотерны, растворяются и в кислотах, и в щелочах.



в) Превращения титановых кислот



$\alpha$ -титановая кислота реакционноспособна (гидроксильные мостики Ti-O-Ti)

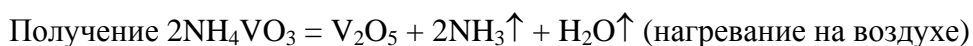
$$\begin{array}{c} \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

$\beta$ -титановая кислота малореакционноспособна (оксоловые мостики Ti-O-Ti)

Переход  $\alpha$ -титановая кислота →  $\beta$ -титановая кислота - оксоляция: нагревание, длительное хранение.

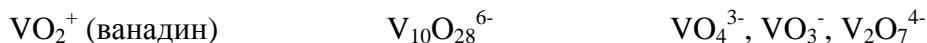
## 8. Соединения ванадия в степени окисления +5

Оксид V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – оранжевого цвета



Существование различных форм V(+5) в растворе

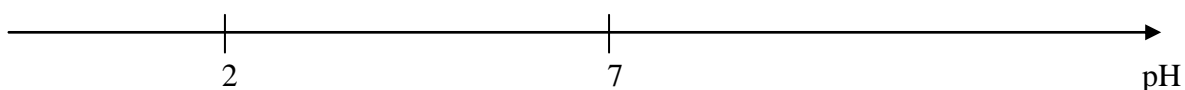
Катионные формы    Изополианионы    Анионные формы – аналоги фосфатов



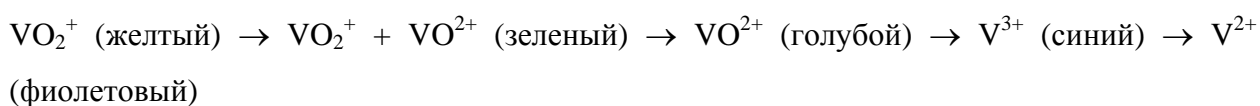
Желтый

Оранжевый

Бесцветный



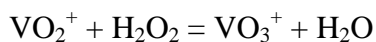
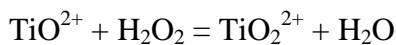
Спектр цветов при восстановлении ванадия (+5) действием Zn/H<sup>+</sup>



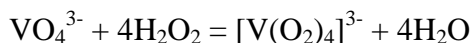
При стоянии на воздухе и действии окислителей – изменение окраски в обратной последовательности.

### 9. Пероксидные соединения титана и ванадия

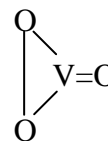
а) Кислая среда – катионные формы



б) Щелочная среда – анионные формы



Строение  $\text{VO}_3^+$



### 10. Кластеры

$[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$  (M=Nb, Ta; n=2-4) – кластерные соединения.

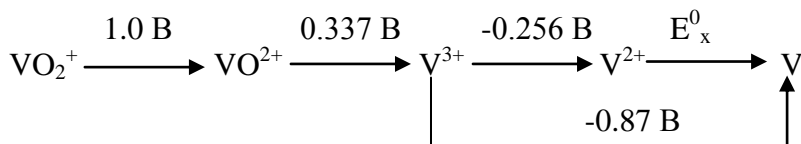
Строение – каркас  $\text{M}_6$  в виде октаэдра, над каждым ребром – атом хлора.

а) Связи М-М, магнитный момент близок к нулю.

б) Галоген, связанный в кластер, не переходит в раствор и не осаждается ионами серебра.

### 11. Задачи

На семинаре. Проанализируйте диаграмму Латимера для ванадия (pH=0)

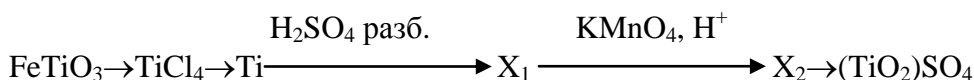


а) Рассчитайте  $E^0_x$ .

б) Определите, устойчив ли ион  $\text{V}^{2+}$  к диспропорционированию.

Домашнее задание

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций



2. Поясните, почему из раствора  $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$  при добавлении раствора  $\text{AgNO}_3$  осаждается в виде  $\text{AgCl}$  только два атома хлора из 14.

# Семинар 5. Комплексные соединения - 1

## План семинара

1. Основные понятия и определения
2. Номенклатура комплексных соединений
3. Виды изомерии комплексных соединений
4. Термодинамика комплексообразования. Константы устойчивости.
5. Строение комплексных соединений с точки зрения МВС
6. Домашнее задание

## 1. Основные понятия и определения

1.1. Комплексные соединения – соединения, возникающие посредством ковалентного и электростатического взаимодействия между частицами (атомами, ионами, молекулами), способными к самостоятельному существованию.

1.2. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения. Внутренняя сфера – совокупность частиц, удерживающихся главным образом за счет ковалентного взаимодействия (более сильное связывание), внешняя – за счет электростатического (более слабое связывание).

Центральный атом (комплексообразователь) – акцептор электронов, лиганд (адденд) – донор электронов.

1.3. Координационное число – число химических связей, которые данный центральный атом образует с лигандами (2, 3, 4, 5, 6 и т.д.).

1.4. Дентатность – число химических связей, которые лиганд образует с центральным атомом (моно-, би-, три-, тетра- и т.д.). Амбидентатность – образование лигандом связи через разные атомы (-SCN или -NCS).

## 2. Номенклатура комплексных соединений

### 2.1. Общие правила:

- 1) Сначала называется анион, затем катион.
- 2) Если внутренняя сфера – катион, то используется родительный падеж русского названия центрального атома, если внутренняя сфера – анион, то к латинскому названию центрального атома добавляется суффикс –ат.
- 3) В рамках внутренней сферы перечисление идет в следующем порядке:
  - а) лиганды (если их несколько, то в алфавитном порядке);



б) центральный атом с указанием его степени окисления (если возможны варианты) римской цифрой в скобках.

4) Названия лигандов:

а) если лиганд имеет отрицательный заряд, то к названию соответствующей частицы добавляется окончание –о (хлоро, нитрито, гидроксо) или –идо (гидридо);

б) если лиганд представляет собой нейтральную частицу, то в некоторых случаях используются специальные названия ( $H_2O$  – аква,  $NH_3$  – аммин,  $CO$  – карбонил,  $NO$  – нитрозил и т.д.).

5) Число лигандов каждого вида

а) приставки моно-, би-, три-, тетра-, пента-, гекса- (если лиганды имеют простые названия);

б) приставки бис-, трис-, тетракис-, пентакис-, гексакис- (если лиганды имеют сложные названия).

Примеры:

$Na_2[Be(OH)_4]$  – тетрагидроксобериллат натрия.

$(NH_4)_2[PbCl_6]$  – гексахлороплюмбат (IV) аммония

2.2. Упражнение: назовите следующие комплексные соединения

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ ,  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$ ,  $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ ,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ,  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ,

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ,  $(NH_4)_2[SnCl_6]$ ,  $(NH_4)_3[VF_6]$ ,  $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$ ,  $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ ,

$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ ,  $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ .

### 3. Виды изомерии комплексных соединений

#### 3.1. Вне зависимости от геометрии комплексного соединения

а) ионизационная изомерия – обмен частиц между внутренней и внешней сферами комплекса ( $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$  и  $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ );

б) координационная изомерия – разное распределение лигандов между комплексными катионом и анионом ( $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$  и  $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ );

в) изомерия связи – связывание амбидентатными лигандами через разные атомы ( $[Co(NH_3)_5(-NO_2)]Cl_2$  – нитро и  $[Co(NH_3)_5(-ONO)]Cl_2$  – нитрито).

#### 3.2. В зависимости от строения комплексного соединения

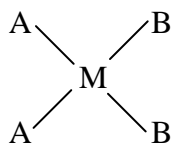
Условные обозначения: М-центральный атом, А, В, С, D – монодентатные лиганды, L – бидентатный лиганд.

1) координационное число 2 (линейный комплекс) и координационное число 3 (треугольный комплекс) – нет изомеров.

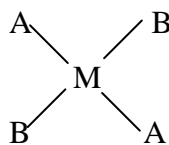
2) координационное число 4

а) плоскоквадратная геометрия – состав  $MA_2B_2$  – цис- и транс-изомеры:

Цис-изомер ( $\angle AMA = \angle BMB = 90^\circ$ )



Транс-изомер ( $\angle AMA = \angle BMB = 180^\circ$ )

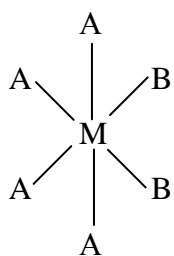


б) тетраэдрическая геометрия – состав  $MA_2B_2$  – оптические (зеркальные) изомеры, относятся как предмет к своему изображению в зеркале (как левая и правая рука), M-хиральный (асимметрический атом). Асимметрический атом углерода в органической химии.

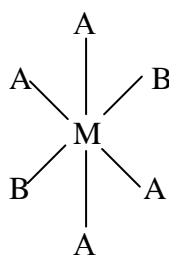
3) координационное число 6

а) состав  $MA_4B_2$  – цис- и транс-изомеры

Цис-изомер ( $\angle BMB = 90^\circ$ )

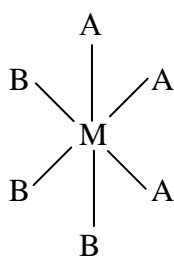


Транс-изомер ( $\angle BMB = 180^\circ$ )

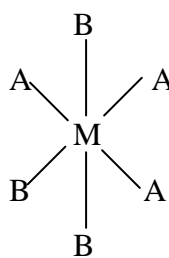


б) состав  $MA_3B_3$  – гран- и ос-изомеры

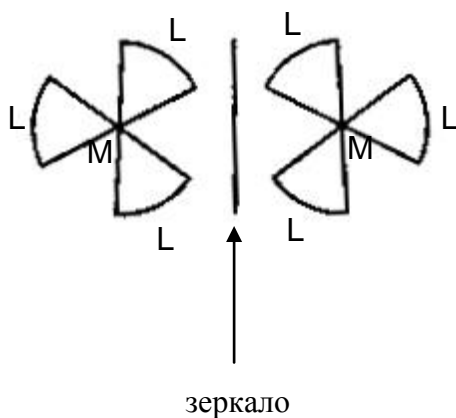
Гран-изомер (все  $\angle BMB = 90^\circ$ )



Ос-изомер (один  $\angle BMB = 180^\circ$ , два по  $90^\circ$ )



в) состав  $ML_3$  – оптические (зеркальные) изомеры.

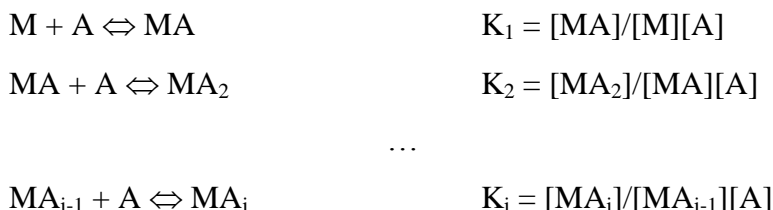


3.3. Упражнение: изобразите все изомеры октаэдрического комплекса состава  $MA_2B_2C_2$ .

#### 4. Термодинамика комплексообразования. Константы устойчивости.

4.1. Константа устойчивости комплексного соединения (константа образования комплекса) – количественная характеристика термодинамической устойчивости комплексного соединения.

#### 4.2. Ступенчатые константы устойчивости



#### 4.3. Общая константа устойчивости



#### 4.4. Факторы, повышающие термодинамическую устойчивость комплексов.

1. Хелатный эффект – образование циклов приводит к выигрышу энтропии за счет увеличения числа частиц:  $MA_6 + 3L = ML_3 + 6A$  (A – монодентатный, L – бидентатный лиганды).
2. Принцип ЖМКО («жестких» и «мягких» кислот и оснований) – более устойчивы комплексные соединения с участием «жесткого» центрального атома и «жестких» лигандов ( $[ZnCl_4]^{2-}$ ) или «мягкого» центрального атома и «мягких» лигандов ( $[HgI_4]^{2-}$ ).

### 5. Строение комплексных соединений с точки зрения МВС

#### 5.1. Алгоритм построения:

- а) из магнитных данных определить тип комплекса (высоко- или низкоспиновый);
- б) с учетом этих данных и заряда центрального атома изобразить распределение электронов по орбиталям центрального атома;
- в) поместить электронные пары лигандов (с учетом их числа) на ближайшие по энергии свободные орбитали центрального атома;
- г) определить тип гибридизации и геометрию комплекса по таблице:

КЧ	Гибридизация	Геометрия	Пример
2	sp	линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	$sp^2$	треугольная	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$sp^3$	тетраэдр	$[\text{FeBr}_4]^{2-}$
5	$dsp^2$	квадрат	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	$sp^3d^2$	октаэдр	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

5.2. Упражнение: исходя из магнитных данных, комплекс  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  низкоспиновый, а  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  высокоспиновый. С помощью МВС определите тип гибридизации и геометрию обоих комплексов.

### 6. Домашнее задание

1. Назовите следующие комплексные соединения, укажите в каждом из них центральный атом и его координационное число, лиганды и их дентатность.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4]$ .

2. Из водного раствора, содержащего 0.2 моль  $\text{CoBr}_3 \times 5\text{NH}_3$ , при добавлении избытка раствора нитрата серебра образовалось 0.4 моль осадка бромида серебра. Напишите уравнение реакции, составьте формулу комплексного соединения кобальта и назовите это соединение.

## Семинар 6. Комплексные соединения - 2

### План семинара

1. Основы теории кристаллического поля (ТКП).
2. Применение ТКП к октаэдрическим комплексам.
3. Применение ТКП к тетраэдрическим комплексам.
4. Эффект Яна-Теллера.
5. Квадратные комплексы.
6. Следствия из ТКП. Окраска комплексов.
7. Домашнее задание.

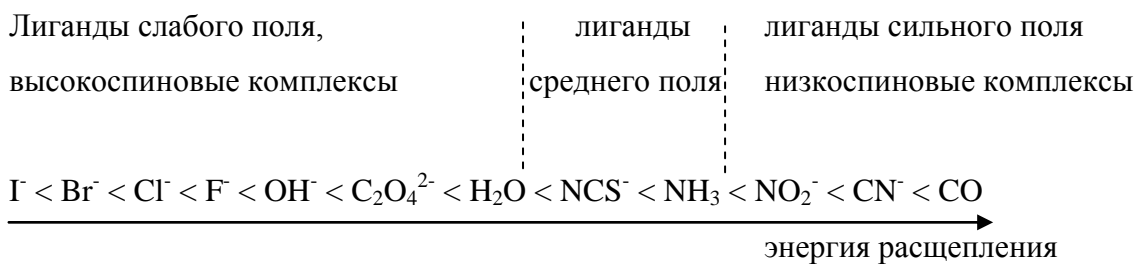
### 1. Основы теории кристаллического поля (ТКП)

#### 1.1. Общие положения

- 1) Комплексное соединение образуется за счет электростатического взаимодействия d-орбиталей центрального атома и лигандов.
- 2) Лиганд – точечный источник заряда (кристаллического поля), для центрального атома учитывается пространственное расположение d-орбиталей.
- 3) Сближение лигандов и центрального атома приводит к тому, что энергия d-орбиталей центрального атома возрастает, так как возникает взаимное отталкивание электронных орбиталей центрального атома и электронной плотности лигандов.
- 4) Если кристаллическое поле сферически симметричное, то все d-орбитали центрального атома остаются одинаковыми по энергии (вырожденными). Если кристаллическое поле несимметричное, то одни d-орбитали центрального атома располагаются выше по энергии, а другие ниже, то есть **под действием поля лигандов возникает расщепление d-орбиталей центрального атома.**

#### 1.2. Факторы, влияющие на величину энергии расщепления d-орбиталей

- 1) Природа центрального атома. При переходе от 3d- к 4d- и 5d-элементам размеры d-орбиталей увеличиваются, отталкивание d-орбиталей и лигандов возрастает, энергия расщепления увеличивается.
- 2) Заряд центрального атома. Чем больше заряд центрального атома, тем меньше его ионный радиус, тем ближе подходят лиганды, тем больше отталкивание между d-орбиталями центрального атома и лигандами, тем больше энергия расщепления.
- 3) Природа лиганда – важны заряд лиганда, количество и расположение его электронных пар, донорно-акцепторные свойства. Эту совокупность характеристик суммирует спектроскопический ряд:

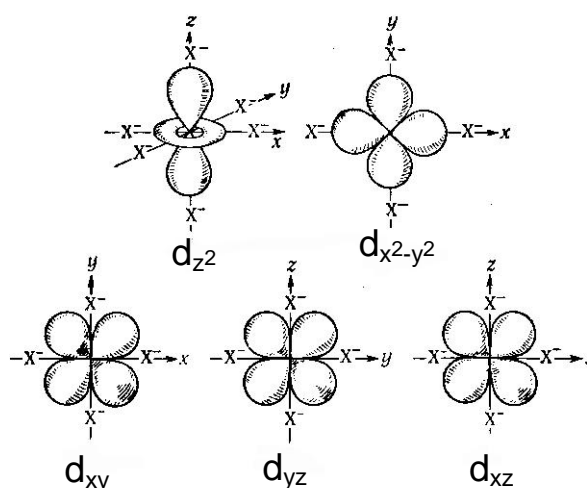


4) Геометрия комплекса определяет с какими d-орбиталями центрального атома в первую очередь взаимодействуют лиганды. Наиболее распространенными являются следующие типы геометрии комплексов:

- а) октаэдрическая – большинство комплексов;
- б) тетраэдрическая;
- в) плоскочетырёхугольная.

## 2. Применение ТКП к октаэдрическим комплексам

### 2.1. Расположение d-орбиталей центрального атома

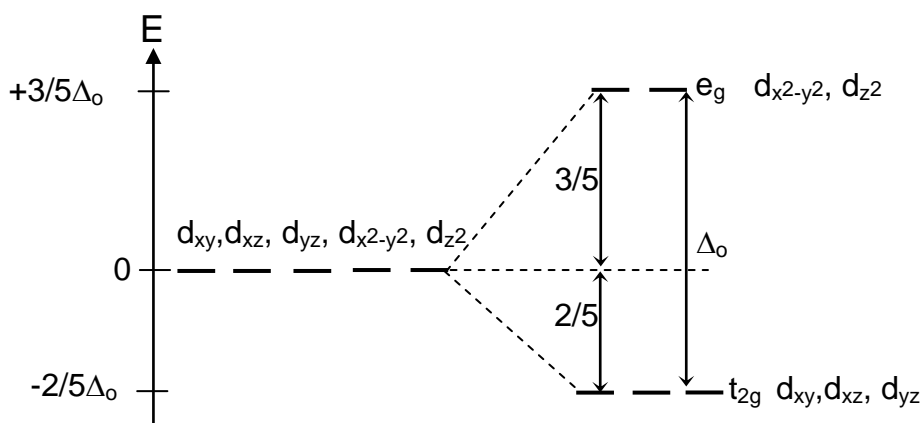


Форма и расположение d-орбиталей центрального атома относительно осей координат.

### 2.2. Расщепление орбиталей в октаэдрическом поле

Октаэдр: лиганды ( $X^-$ ) расположены по осям координат в вершинах октаэдра. Возникает две группы орбиталей:

- а)  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  – электронная плотность расположена между осями координат, взаимодействие с лигандами меньше, энергетически более выгодны ( $t_{2g}$  – орбитали);
- б)  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  – электронная плотность расположена по осям координат, взаимодействие с лигандами больше, энергетически менее выгодны ( $e_g$  – орбитали).



Расщепление d-орбиталей центрального атома в октаэдрическом поле лигандов

### 2.3. Особенности октаэдрических комплексов:

а) «центр тяжести» системы по энергии сохраняется:  $2 \times 3/5 = 3 \times 2/5$ ;

б) соотношение  $\Delta_o$  и P – энергии спаривания электронов:

$\Delta_o > P$  – спаривание более выгодно, образуется низкоспиновый комплекс;

$\Delta_o < P$  – спаривание менее выгодно, образуется высокоспиновый комплекс;

### 2.4. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)

Энергия стабилизации кристаллическим полем – величина, характеризующая энергетическое предпочтение данного распределения электронов центрального атома по d-орбиталям в комплексе по отношению к невырожденному состоянию в сферическом кристаллическом поле.

Невырожденное энергетическое состояние в сферическом кристаллическом поле принимается за нулевую отметку отсчета ЭСКП, отсюда  $\text{ЭСКП} \leq 0$  :  $\text{ЭСКП} < 0$  – стабилизация есть,  $\text{ЭСКП} = 0$  – стабилизации нет.

Зависимость величины ЭСКП от конфигурации центрального атома и силы поля лиганда для октаэдрических комплексов

Электронная конфигурация центрального атома	Слабое поле		Сильное поле	
	конфигурация	ЭСКП	конфигурация	ЭСКП
$d^1$	$t_{2g}^1$	$-2/5\Delta_o$	$t_{2g}^1$	$-2/5\Delta_o$
$d^2$	$t_{2g}^2$	$-4/5\Delta_o$	$t_{2g}^2$	$-4/5\Delta_o$
$d^3$	$t_{2g}^3$	$-6/5\Delta_o$	$t_{2g}^3$	$-6/5\Delta_o$
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-3/5\Delta_o$	$t_{2g}^4$	$-8/5\Delta_o + P$
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5$	$-2\Delta_o + 2P$
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-2/5\Delta_o$	$t_{2g}^6$	$-12/5\Delta_o + 2P$

$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-4/5\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-9/5\Delta_o + P$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-6/5\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-6/5\Delta_o$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-3/5\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-3/5\Delta_o$
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

Замечания:

- величина энергии спаривания рассчитывается по отношению к конфигурации центрального атома в исходном (невырожденном) состоянии;
- для конфигураций центрального атома  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$  сила поля лиганда не влияет на порядок заполнения электронами d-орбиталей;
- для конфигураций центрального атома  $d^1$  и  $d^6, d^2$  и  $d^7, d^3$  и  $d^8, d^4$  и  $d^9$  в слабом поле величины ЭСКП попарно равны;
- ЭСКП для конфигураций  $d^5$  (слабое поле) и  $d^{10}$  равна нулю.

### 3. Применение ТКП к тетраэдрическим комплексам

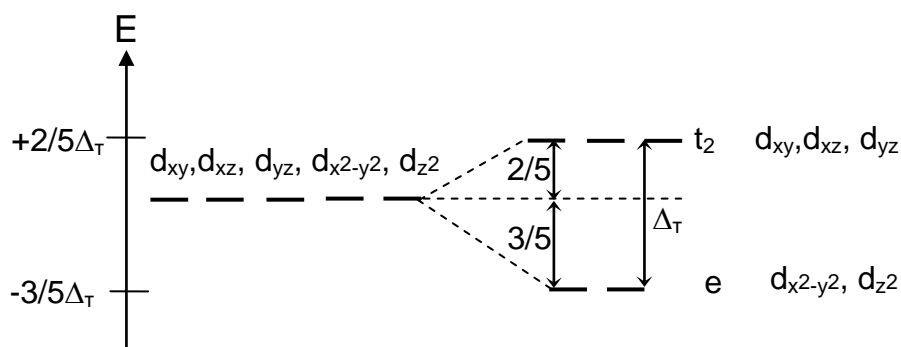
#### 3.1. Расщепление орбиталей в тетраэдрическом поле

Тетраэдр: лиганды ( $X^-$ ) расположены между осями координат в вершинах тетраэдра. Возникает две группы орбиталей:

- $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$  – электронная плотность расположена между осями координат, взаимодействие с лигандами больше, энергетически менее выгодны ( $t_2$  – орбитали);
- $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  – электронная плотность расположена по осям координат, взаимодействие с лигандами меньше, энергетически более выгодны ( $e$  – орбитали).

#### 3.2. Особенности тетраэдрических комплексов:

- картина в целом обратная расщеплению в октаэдрическом поле;
- для одного и того же центрального атома и одних и тех же лигандов энергия расщепления в тетраэдрическом поле ( $\Delta_T$ ) равна  $4/9\Delta_o$  (меньшее число лигандов);
- комплексы только высокоспиновые (малая энергия расщепления);
- тетраэдрических комплексов существенно меньше, чем октаэдрических, в основном характерны для конфигураций  $d^2$  ( $FeO_4^{2-}, MnO_4^{2-}$ ) и  $d^7$  ( $Co^{2+}$ ).



Расщепление d-орбиталей центрального атома в тетраэдрическом поле лигандов



#### 4. Эффект Яна-Теллера

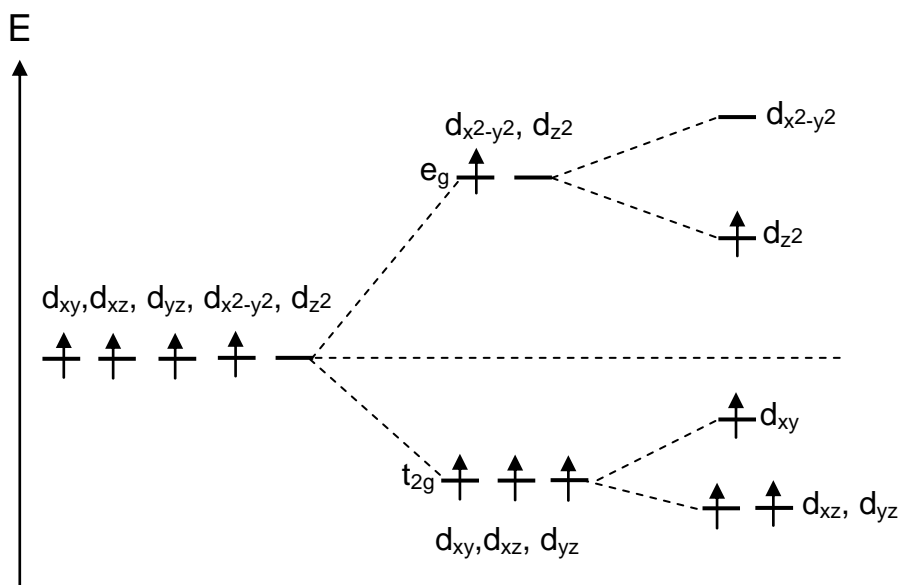
Вырожденное электронное состояние молекулярной системы неустойчиво и может подвергаться искажению, понижающему симметрию системы и снимающему вырождение.

Важные замечания:

- снятие вырождения  $e_g$  – орбиталей более выгодно, так как в этом случае возможно понижение энергии высшей занятой орбитали;
- конкретный тип искажения необходимо выбирать исходя из геометрии комплекса и электронной конфигурации центрального атома;
- наиболее характерные случаи проявления эффекта Яна-Теллера наблюдаются для конфигураций  $d^4$  в слабом поле ( $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ) и  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) – «Ян-Теллеровские ионы».

Пример: растяжение октаэдра – удаление лигандов, расположенных на оси  $z$ :

- взаимодействие  $d$ -орбиталей и лигандов вдоль оси  $z$  уменьшается; энергия  $d$  – орбиталей, имеющих  $z$ -компоненту ( $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), уменьшается;
- расстояния металл-лиганд в плоскости  $xy$  уменьшаются (средняя длина связи должна сохраниться), взаимодействие  $d$ -орбиталей и лигандов вдоль осей  $x$  и  $y$  увеличивается, энергия  $d$  – орбиталей, имеющих  $x$ ,  $y$ -компоненты ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ), увеличивается.



Проявление эффекта Яна-Теллера (растяжение октаэдра) для конфигураций  $d^4$  в слабом поле.

Энергия высшей занятой орбитали ( $d_{z^2}$ ) уменьшилась по сравнению с неискаженным состоянием.

## 5. Квадратные комплексы

Образование квадратного комплекса можно рассматривать как предельный случай растяжения октаэдра, т.е. удаление двух лигандов на бесконечно большое расстояние от центрального атома.

Особенности квадратных комплексов:

- а) орбиталь  $d_{z^2}$  лежит ниже, чем орбиталь  $d_{xy}$ ;
- б) орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  располагается очень высоко по энергии, комплексы только низкоспиновые;
- в) разница в энергиях  $d_{xy}$ - и  $d_{x^2-y^2}$  - орбиталей равна точно  $\Delta_o$ , т.к. они обе не содержат z-компоненту;
- г) квадратные комплексы также немногочисленны, в основном они встречаются среди комплексов d-элементов с конфигурациями  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Cu^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ) и  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ).

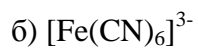
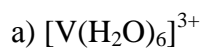
## 6. Следствия из ТКП. Окраска комплексов.

- 1) Термодинамическая устойчивость комплекса связана с его величиной ЭСКП.
- 2) Расчет ЭСКП позволяет определить предпочтительность заполнения тетраэдрических и октаэдрических позиций (например, в структуре шпинели).
- 3) Эффективный магнитный момент (чисто спиновое значение) комплекса рассчитывается по формуле  $(n(n+2))^{1/2}$  (n-число неспаренных электронов) с учетом конфигурации центрального атома в комплексе в рамках модели ТКП.
- 4) Энергии электронных d-d переходов в основном соответствуют видимой части спектра, поэтому большинство соединений d-элементов окрашены (поглощается основной цвет, видим дополнительный).
  - а) Обычно d-d переходы в системах с центром симметрии маловероятны – окраска часто слабая ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ).
  - б) Более сильная окраска – в менее симметричных системах:
    - Ян-Теллеровское искажение октаэдра;
    - тетраэдрические комплексы.
  - в) Конфигурация  $d^0$  – частичный перенос заряда (переход электронов) от лиганда к центральному атому – очень интенсивная окраска (ионы  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ , а также  $V_2O_5$  и др.)

## 7. Домашнее задание

1. Для следующих октаэдрических комплексных ионов постройте энергетические диаграммы расщепленных d-орбиталей и с учетом силы поля лиганда покажите, как d-

орбитали заселены электронами. Для каждого комплекса также рассчитайте ЭСКП (в единицах  $\Delta_0$ ) и эффективный магнитный момент.



2. Для следующих комплексных ионов с учетом их геометрии постройте энергетические диаграммы расщепленных d-орбиталей и покажите, как d-орбитали заселены электронами.



# Семинар 7. Элементы группы хрома

## План семинара

1. Характеристика элементов группы хрома
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Соединения хрома в степени окисления +2
5. Соединения хрома в степени окисления +3
6. Соединения хрома в степени окисления +6
7. Соединения молибдена и вольфрама в низких степенях окисления
8. Соединения молибдена и вольфрама в степени окисления +6
9. Пероксидные соединения
10. Задачи

## 1. Характеристика элементов группы хрома

${}_{24}\text{Cr}$

${}_{42}\text{Mo}$

${}_{74}\text{W}$

$(n - 1)d^5ns^1$  (Cr, Mo) – «проскок» электрона,  $5d^46s^2$  (W)

### Особенности химии элементов группы хрома:

- а) типичные d-металлы: разнообразие степеней окисления, уменьшение химической активности и увеличение устойчивости высшей степени окисления вниз по группе;
- б) самая устойчивая степень окисления хрома как в простых, так и в комплексных соединениях +3, для молибдена и вольфрама +6;
- в) склонность к формированию изо- и гетерополисоединений для молибдена и вольфрама в степени окисления +6;
- г) тенденция к образованию кластерных соединений и соединений с кратными связями металл-металл для элементов в низких степенях окисления.

## 2. Нахождение в природе и получение

В свободном состоянии не встречаются, в виде сложных оксидов и сульфидов.

### Основные минералы

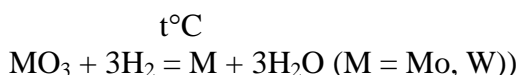
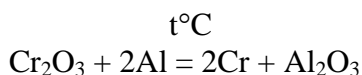
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$  – хромистый железняк,  $\text{MoS}_2$  – молибденит,  $\text{CaWO}_4$  – шеелит;  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  – вольфрамит.

Получение

Общий алгоритм: 1) переводение в оксид; 2) восстановление.

Хром – алюминотермия

Молибден и вольфрам – восстановление водородом



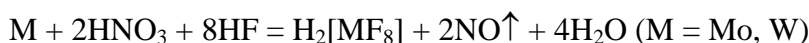
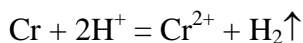
### 3. Свойства простых веществ

Физические свойства:

- а) высокая прочность и твердость;
- б) вольфрам – самый тугоплавкий металл ( $T_{\text{пл.}} = 3410^\circ\text{C}$ ).

Химические свойства:

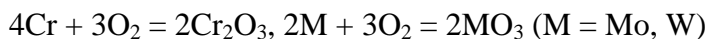
- а) взаимодействие с кислотами – активность падает вниз по группе



- б) взаимодействие со щелочами – только в присутствии окислителей



- в) окисление в кислороде – до устойчивых степеней окисления



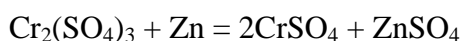
### 4. Соединения хрома в степени окисления +2

Особенности:

- а) сильнейшие восстановители, легко переходят в соединения хрома (+3);
- б) основные свойства гидроксида.

Получение:

- а) из металлического хрома – растворение в кислотах-неокислителях (см. выше);
- б) восстановление соединений Cr(+3)



Соли иона  $\text{Cr}^{2+}$  в водном растворе окрашены в небесно-голубой цвет.

Защита от окисления:

- а) клапан Бунзена – прорезь в трубке;
- б) слой жидкости, плохо растворяющей кислород и не смешивающейся с водой (например, бензол);
- в) «водяной затвор» - выход отходящей газоотводной трубки в воду.

Комплексные соединения: крайне неустойчивы, переход  $\text{Cr}(+2) (t_{2g}^3 e_g^1) \rightarrow \text{Cr}(+3) (t_{2g}^3 e_g^0)$  очень выгоден:

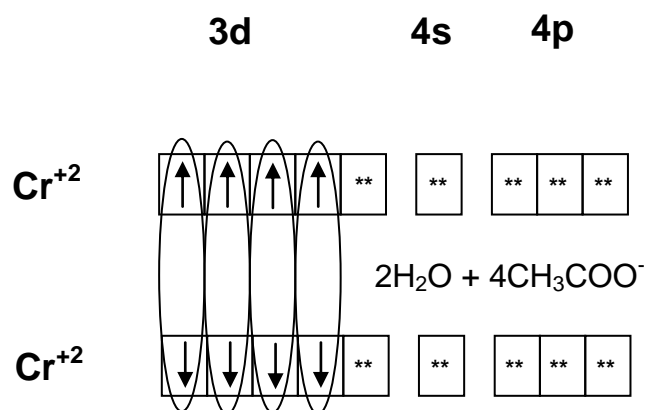
а) удаление электрона с  $e_g$  – орбиталей;

б) увеличение расщепления d –орбиталей хрома из-за роста заряда центрального иона.

Исключение – ацетат хрома(+2): димер с кратной связью хром-хром.



Строение: четырехкратная связь хром-хром, у каждого атома хрома координирована молекула воды и по две бидентатных ацетатных группы.



Образование связей хром-хром:  $1\sigma + 2\pi + 1\delta$  (перекрытие d-орбиталей четырьмя «лепестками»).

### 5. Соединения хрома в степени окисления +3

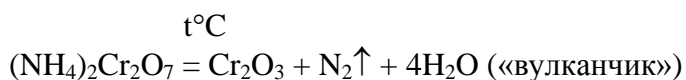
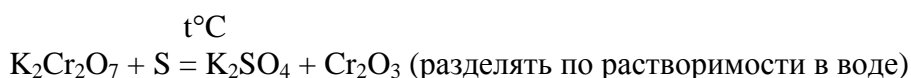
Самая устойчивая степень окисления хрома.

#### 5.1. Особенности:

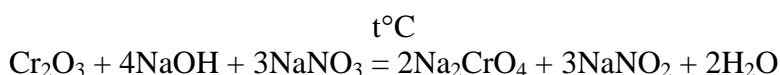
- а) могут быть как окислителями, так и восстановителями;
- б) гидроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  проявляет амфотерные свойства;
- в) большое разнообразие солей и комплексных соединений;
- г) соли хрома (+3) по свойствам напоминают соли  $\text{Al} (+3)$ .

#### 5.2. Оксид $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – зеленый

Получение:



Перевод  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в растворимые соединения – см.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + окислительно-щелочное сплавление:



### 5.3. Гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – грязно-зеленый, получение аналогично $\text{Al}(\text{OH})_3$

Свойства:

- а) взаимодействие с кислотами  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
- б) взаимодействие со щелочами  $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^- = [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$

### 5.4. Комплексные соединения

Особенности

- а) конфигурация  $3d^3$  – большая величина ЭСКП в любом поле (нет спаривания электронов);
- б) медленный обмен лигандами – можно выделять промежуточные продукты:  
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \times 3\text{H}_2\text{O}$

## 6. Соединения хрома в степени окисления +6

Особенности:

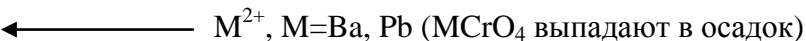
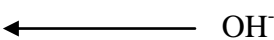
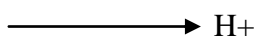
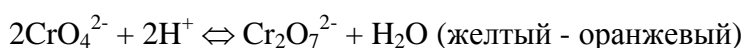
- а) маленький радиус  $\text{Cr}(+6)$  – только тетраэдрическая координация, уникальность строения соединений;
- б) сильные окислители;
- в) кислотные свойства.

Получение: окисление соединений  $\text{Cr}(+3)$

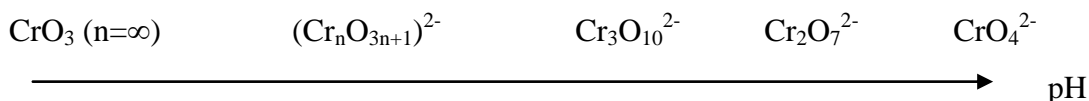
- а) в щелочной среде – достаточно легко (например, окислительно-щелочное сплавление, см. выше);
- б) в кислой среде – только действием сильнейших окислителей ( $\text{KBiO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

Оксид  $\text{CrO}_3$  (красный), получение:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) =  $2\text{KHSO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Равновесие хромат-дихромат

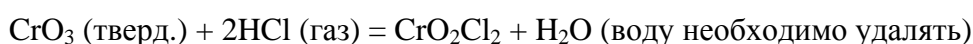
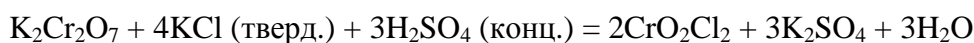


Зависимость формы существования хрома (+6) от pH среды



- 1) Связывание тетраэдров  $\text{CrO}_4^{2-}$  через общие вершины в цепь.
- 2) Только анионные формы.

Катионные – производные хромилла  $\text{CrO}_2^{2+}$  - косвенным путем.



### 7. Соединения молибдена и вольфрама в низких степенях окисления

Распространены кластеры и соединения с кратными связями металл-металл

а) дихлориды  $\text{MCl}_2 = \text{M}_6\text{Cl}_{12} = [\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$  (M = Mo, W) – октаэдр  $\text{M}_6$ , над каждой гранью – атом хлора;

б) пентахлорид молибдена



в) «сини»  $5\text{K}_2\text{MO}_4 + 10\text{HCl} + \text{H}_2\text{S} = \text{M}_5\text{O}_{14} + 10\text{KCl} + \text{S}\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$  (M = Mo, W) – в качестве восстановителей можно также использовать  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и т.д.

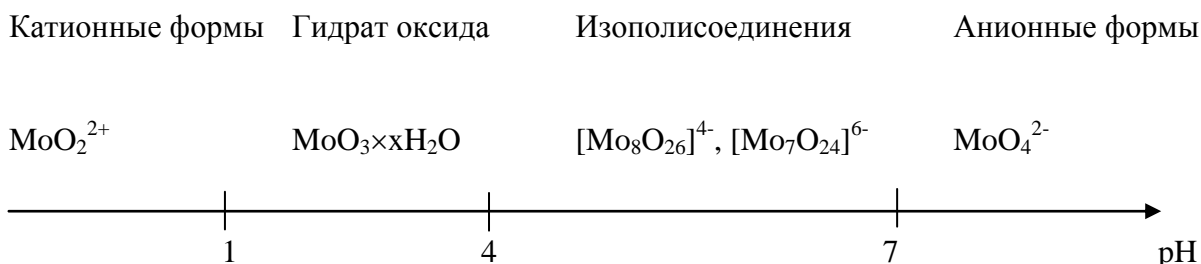
Формула  $\text{M}_5\text{O}_{14}$  условна, на самом деле – сложные циклические системы.

### 8. Соединения молибдена и вольфрама в степени окисления +6

Особенности:

- а) окислительные свойства выражены гораздо слабее, чем у соединений хрома (+6);
- б) амфотерность гидратов оксидов;
- в) поведение в водном растворе в зависимости от pH – аналогия с соединениями ванадия (+5): катионные формы – изополианионы – анионные формы

Существование различных форм Mo(+6) в растворе



У вольфрама – все очень похоже

Изополисоединения – каркас из металл-кислородных октаэдров.



Гетерополисоединения – каркас из металл-кислородных октаэдров + гетероатом в центре.

Применение: стабилизация неустойчивых степеней окисления в виде гетероатома (Mn(+4), Ni(+4)).

### 9. Пероксидные соединения

Хром

а) кислая среда –  $\text{CrO}_5 = \text{CrO}(\text{O}_2)_2$  (синий)

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CrO}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (стабилизация пероксида в виде аддукта  $\text{CrO}_5 \times \text{L}$ , где L = эфир, пиридин)

б) щелочная среда –  $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  - степень окисления хрома только +5 – радиус иона Cr(+6) слишком мал, чтобы разместить вокруг 4 пероксидных группы.

Молибден и вольфрам – соединения  $[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{2-}$  (т.е. M(+6)) существуют, но неустойчивы и взрывчаты.

### 10. Задачи

На семинаре. В трех одинаковых пробирках находятся растворы хромата, молибдата и ванадата калия. Предложите алгоритм идентификации содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание

1. Для октаэдрического комплекса  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ :

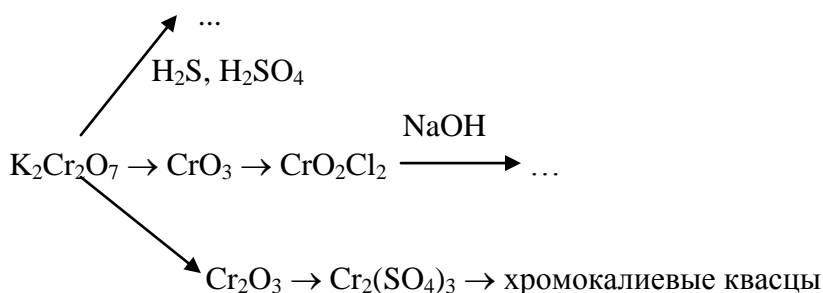
а) дайте его название;

б) укажите полную электронную конфигурацию центрального атома;

в) изобразите в соответствии с ТКП распределение электронов и рассчитайте ЭСКП;

г) рассчитайте величину эффективного магнитного момента комплекса.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, укажите условия проведения реакций



# Семинар 8. Элементы группы марганца

## План семинара

1. Характеристика элементов группы марганца
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Соединения марганца в степени окисления +2
5. Соединения марганца в степенях окисления +3 и +4
6. Соединения марганца в степенях окисления +5 и +6
7. Соединения марганца в степени окисления +7
8. Диаграмма Фроста для марганца. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в различных степенях окисления.
9. Особенности химии технеция и рения
10. Задачи

## 1. Характеристика элементов группы марганца

${}_{25}\text{Mn}$   ${}_{43}\text{Tc}$   ${}_{75}\text{Re}$

$(n - 1)d^5 ns^2$

Особенности химии элементов группы марганца:

- 1) Середина d-ряда, наибольшее разнообразие степеней окисления.
- 2) Степени окисления +2, +3, +4, +5, +6, +7.
- 3) «Нечетные» элементы, мало распространены, мало стабильных изотопов.

## 2. Нахождение в природе и получение

В свободном состоянии не встречаются, в виде оксидов и сульфидов.

Основные минералы

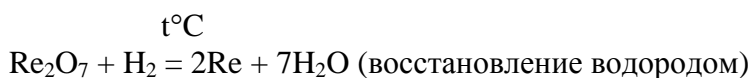
$\text{MnO}_2$  – пиролюзит,  $\text{MnCO}_3$  – родохрозит,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  – гаусманит, марганцевые конкреции на дне океана.

Технеций – радиоактивен, был на ранних этапах истории Земли, но весь распался, сейчас получают только искусственным путем (ядерные реакции).

Рений – чрезвычайно рассеянный элемент, собственных минералов не образует, соединения встречаются в сульфидных рудах меди и молибдена.

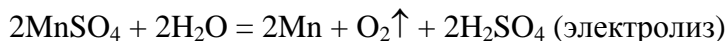
Получение

$3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$  (алюминотермия)

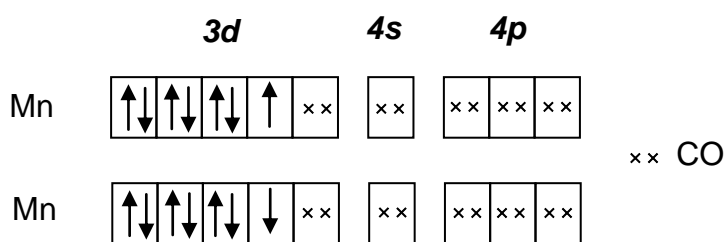
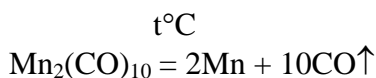


### Очистка марганца

а) электролитическое рафинирование



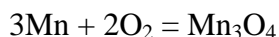
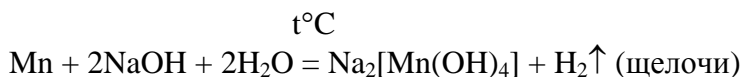
б) карбонильный метод



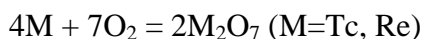
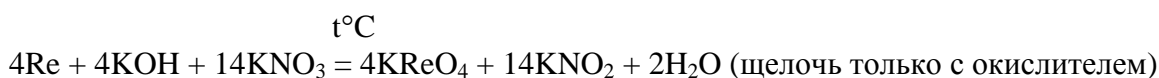
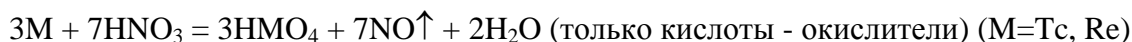
Строение карбонила марганца

### 3. Свойства простых веществ

а) Марганец – наиболее активен



б) Технеций и рений – менее активны



### 4. Соединения марганца в степени окисления +2

Особенности:

а) конфигурация  $d^5$  – повышенная устойчивость (по сравнению с Cr(+2) или V(+2)), тем не менее характерны восстановительные свойства;

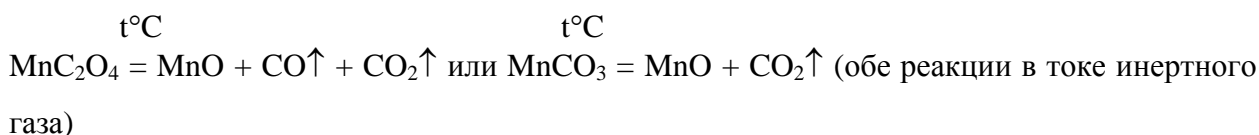
б) гидроксид характеризуется преимущественно основными свойствами со слабой амфотерностью;

в) для высокоспиновых комплексов  $d^5 = t_{2g}^3 e_g^2 \Rightarrow \Delta_{СКП}=0$ , мало комплексных соединений, в основном простые соли.

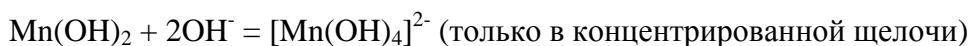
### Кислородные соединения

Оксид MnO

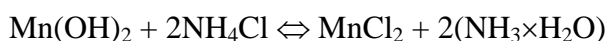
Получение:



Гидроксид Mn(OH)<sub>2</sub>



Соли Mn<sup>2+</sup> - бледно-розовые, аналогия по свойствам с Mg<sup>2+</sup>



## 5. Соединения марганца в степенях окисления +3 и +4

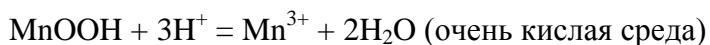
Особенности:

а) ярко выраженные окислительные свойства;

б) амфотерность, но кислотно-основные свойства выражены слабо.

### 5.1. Соединения Mn(+3)

Оксид Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гидроксид MnOOH

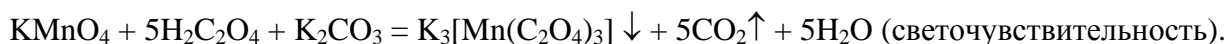


Комплексные соединения: конфигурация  $d^4 - t_{2g}^3 e_g^1$  – типичный Ян-Теллеровский катион.

Стабилизация Mn(+3):

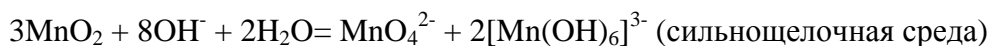
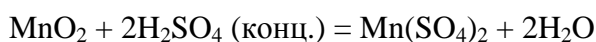
а) квасцы;

б) оксалатные комплексы



### 5.2. Соединения Mn(+4)

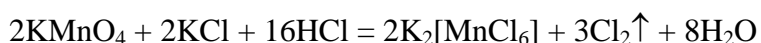
Оксид MnO<sub>2</sub> (черный) – единственное устойчивое соединение, очень прочная решетка



Обычно идет окисление воды:  $2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

Катион  $\text{Mn}^{4+}$  - очень высокий заряд – в водном растворе не существует.

Комплексные соединения: конфигурация  $d^3 - t_{2g}^3 e_g^0$  – максимальная ЭСКП – стабилизация



(именно черные хлоридные комплексы  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{MnCl}_5]$ , а не почти бесцветный  $\text{MnCl}_2$  реально получаются при реакции  $\text{KMnO}_4 + \text{HCl}$  конц.).

## 6. Соединения марганца в степенях окисления +5 и +6

Особенности:

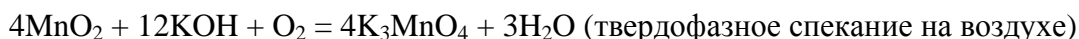
а) сильные окислители;

б) высокая степень окисления – анионные формы, кислотные свойства, но простые оксиды и кислоты неизвестны;

в) понижение координационного числа – тетраэдрическая координация марганца;

6.1. Соединения Mn (+5)  $\text{MnO}_4^{3-}$  – гипоманганаты – сине-зеленые – аналоги  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{VO}_4^{3-}$

Получение:



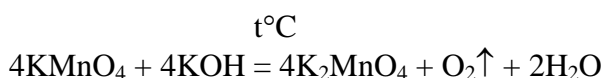
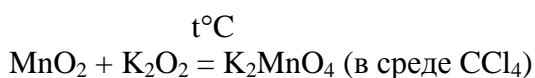
Свойства:

крайне неустойчивы, существуют только в сильнощелочной среде, в кислой – нацело

диспропорционируют:  $2\text{MnO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ .

6.2. Соединения Mn(+6)  $\text{MnO}_4^{2-}$  –манганаты – темно-зеленые – аналоги  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$

Получение:



Свойства:

несколько более устойчивы, чем гипоманганаты, но в кислой среде диспропорционируют



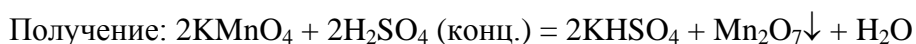
## 7. Соединения марганца в степени окисления +7

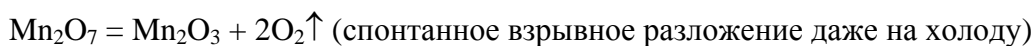
Особенности:

а) очень сильные окислители;

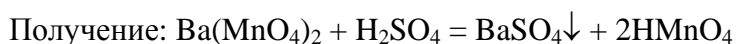
б) кислотные свойства.

Оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – маслянистая красно-зеленая жидкость, крайне взрывчат!



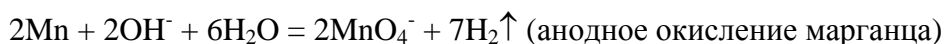
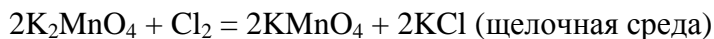


Кислота  $\text{HMnO}_4$  – известна только в водном растворе, сильная.



Соли  $\text{HMnO}_4$  – перманганаты – фиолетовые – аналоги  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BrO}_4^-$

Получение:



Свойства:

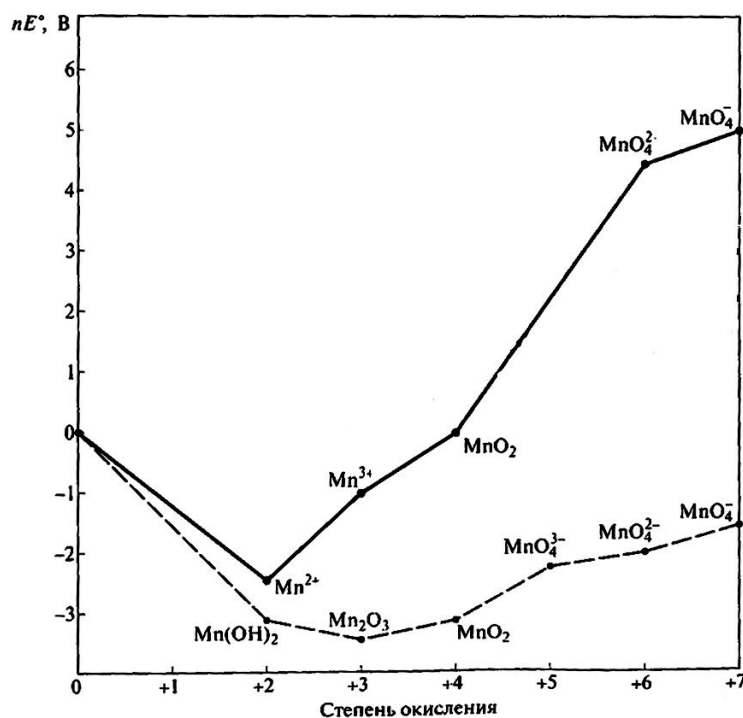
окислители, схема восстановления

а) кислая среда – до  $\text{Mn}^{2+}$

б) нейтральная среда – до  $\text{MnO}_2$

в) щелочная среда – до  $\text{MnO}_4^{2-}$

### 8. Диаграмма Фроста для марганца. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в различных степенях окисления.



1) Окислительная способность всех форм марганца выше в кислой среде, чем в щелочной.

2) Склонны к диспропорционированию:

в щелочной среде  $\text{MnO}_4^{3-}$ ;

в кислой среде  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ .

- 3)  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}^{2+}$  устойчивы к диспропорционированию во всех средах и по отношению ко всем продуктам.
- 4)  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$  очень похожи по своему поведению во всех средах.
- 5)  $\text{Mn}^{2+}$  неустойчив к окислению только в щелочной среде.

### 9. Особенности химии технеция и рения

- 1) Наиболее устойчива высшая степень окисления.
- 2) Окислительные свойства выражены слабее, чем у аналогичных соединений марганца.
- 3) Низкие степени окисления – нет простых солей – кластеры и кратные связи.

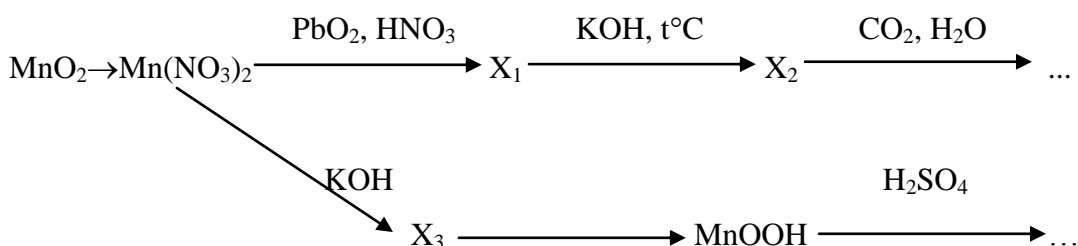
### 10. Задачи

На семинаре. Напишите химические формулы гексафтороманганата(II) калия и гексацианоманганата(II) калия и выполните следующие задания:

- а) изобразите энергетические диаграммы распределения d-электронов в рамках ТКП;
- б) рассчитайте эффективный магнитный момент для каждого из комплексов;
- в) сопоставьте термодинамическую устойчивость этих комплексов.

#### Домашнее задание

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций



2. Предложите способ получения  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$  и  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , используя в качестве единственного источника марганца родохрозит  $\text{MnCO}_3$ . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

## Семинар 9. Триада железа-1 (оксидные соединения и простые соли)

### План семинара

1. Характеристика элементов триады железа
2. Нахождение в природе
3. Получение железа, кобальта, никеля
4. Свойства простых веществ
5. Соединения элементов триады железа в степени окисления +2
6. Соединения элементов триады железа в степени окисления +3
7. Соединения элементов триады железа в степенях окисления +4 и +6
8. Коррозия железа и меры борьбы с ней
9. Задачи

### 1. Характеристика элементов триады железа

${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	
$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	электронная конфигурация
+2, +3, +4, +6	+2, +3, +4	+2, +3	степени окисления
←—————			атомный радиус (d-сжатие)
—————→			вторая (третья) энергия ионизации
—————→			электроотрицательность
←—————			максимальная степень окисления

### Особенности химии элементов триады железа:

- а) относятся к 3d-металлам – характеризуются химической активностью;
- б) 3d-подуровень заполнен более чем наполовину, разнообразие степеней окисления меньше, чем у марганца;
- в) при движении от Fe к Ni происходит приближение к конфигурации  $3d^{10}$ :
  - рост электроотрицательности и энергий ионизации;
  - уменьшение разнообразия степеней окисления;
  - уменьшение восстановительной активности металлов;
  - уменьшение устойчивости соединений в высоких степенях окисления.



## 2. Нахождение в природе

В свободном состоянии – редко (метеоритное железо), только в виде соединений – оксидов и сульфидов.

### Основные минералы

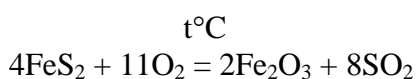
Железо – сульфиды, оксиды, соли: FeS<sub>2</sub> – пирит, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – магнетит, FeCO<sub>3</sub> – сидерит, FeTiO<sub>3</sub> – ильменит, оксиды железа входят в состав речного песка (рыжий цвет).

Кобальт и никель – сульфиды и арсениды: CoAs<sub>2</sub> – кобальтовый шпейс, CoAsS – кобальтовый блеск, NiS – никелевый колчедан.

## 3. Получение железа, кобальта, никеля

### 3.1. Получение железа – важнейший технологический процесс

1) обжиг сульфидных руд до оксидов



2) восстановление железа до металла

Классический способ – сначала чугун, потом сталь

а) доменный процесс: Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (руда) + C (кокс) + CaCO<sub>3</sub> (флюс)  $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$  Fe (чугун) + CO↑ + шлак (силикаты и другие соли кальция)

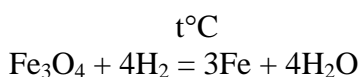
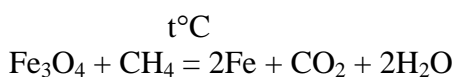
Чугун – железо, содержащее углерод в различных формах (карбиды, сплавы, микровключения).

б) переплавка чугуна в сталь – окисление избыточного углерода продуванием воздуха: мартеновская печь или конвертер Бессемера (грушевидный реактор).

Получается сталь – железо с меньшим содержанием углерода.

Современный способ – прямое восстановление

Восстановители – метан либо водород



### 3.2. Получение кобальта и никеля – аналогично, но в меньших масштабах

1) обжиг сульфидов до оксидов (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiO);

2) восстановление до металлов (как правило, углем).

### 3.3. Очистка металлов

а) с использованием карбониллов (Fe(CO)<sub>5</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>);

б) электролитическое рафинирование (аналогично марганцу);

в) с использованием оксалатов:  $MC_2O_4 = M + 2CO_2$  (M=Co, Ni, нагревание в инертной среде) – пирофорные металлы.

#### 4. Свойства простых веществ

Разбавленные кислоты-неокислители:  $M + 2H^+ = M^{2+} + H_2$  (M=Fe, Co, Ni)

Кислоты-окислители: только при нагревании (на холоду пассивация), окисление до  $Fe^{3+}$  и  $M^{2+}$  (M=Co, Ni).

#### 5. Соединения элементов триады железа в степени окисления +2

Особенности:

- а) уменьшение восстановительных свойств от железа к никелю;
- б) основные свойства гидроксидов уменьшаются от  $Fe(OH)_2$  к  $Ni(OH)_2$  из-за уменьшения ионного радиуса.

#### Оксиды MO

Получение

$FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$  (нагревание в инертной атмосфере) – аналогия с  $MnO$

$CoCO_3 = CoO + CO_2$  (нагревание в инертной атмосфере)

$NiO$  – термическое разложение солей кислородных кислот никеля (нитрата, карбоната) на воздухе.

#### Свойства соединений железа, кобальта, никеля в степени окисления +2

	Fe	Co	Ni
$M^{2+}$ (водный раствор) цвет	бледно-зеленый	розовый	яблочно-зеленый
$M(OH)_2$ цвет	белый	розовый	яблочно-зеленый
$M(OH)_2 + H^+$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$
$M(OH)_2 + OH^-$	$[Fe(OH)_4]^{2-}$ зеленый	$[Co(OH)_4]^{2-}$ синий	Не взаимодействует
$M^{2+} + CO_3^{2-}$	$FeCO_3 \downarrow$	$xCo(OH)_2 \times yCoCO_3 \downarrow$	$xNi(OH)_2 \times yNiCO_3 \downarrow$
$H_2S$	-	$CoS \downarrow$	$NiS \downarrow$
$Na_2S$	$FeS$ черный	$CoS$ черный	$NiS$ черный

Примечания:

- а)  $FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2$  – аналогия со ЩЗЭ;
- б)  $xCo(OH)_2 \times yCoCO_3 + (NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2[Co(CO_3)_2]$  – аналогия с бериллием;
- в) самое устойчивое соединение  $Fe(+2)$  - соль Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6H_2O$

## 6. Соединения элементов триады железа в степени окисления +3

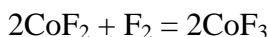
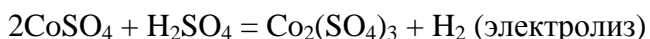
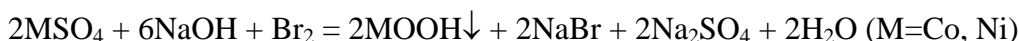
Особенности:

- а) окислительные свойства (резко растут от железа к кобальту и никелю);
- б) амфотерность гидроксидов.

Получение:



б)  $\text{Co}(+3)$  и  $\text{Ni}(+3)$  – только специальные методы, очень небольшое число соединений.



Окислительная способность:

$\text{Fe}^{3+}$  - мягкий окислитель



$\text{Co}^{3+}$  - сильнейший окислитель, разлагает даже воду



$\text{Ni}^{3+}$  - простые соли вообще неизвестны

### Свойства соединений железа, кобальта, никеля в степени окисления +3

	Fe	Co	Ni
$\text{M}^{3+}$ (водный раствор) цвет	бледно-фиолетовый (бурый из-за гидролиза)	синий	-
Гидроксид	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ Бурый	$\text{CoOOH}$ коричневый	$\text{NiOOH}$ черный
Гидроксид + $\text{H}^+$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$\text{O}_2 + \text{Ni}^{2+}$
Гидроксид + $\text{OH}^-$	$[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ бесцветный	$[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$ зеленый	-

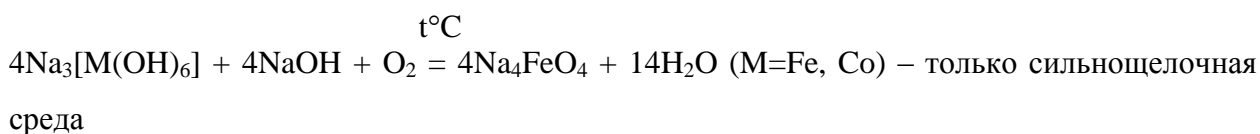
## 7. Соединения элементов триады железа в степенях окисления +4 и +6

Особенности:

- а) сильнейшие окислители;
- б) высокая степень окисления – анионные формы, кислотные свойства, но простые оксиды и кислоты неизвестны;
- в) понижение координационного числа – тетраэдрическая координация металла.

### 7.1. Соединения M(+4)

Получение



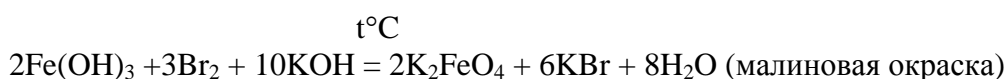
Свойства: диспропорционирование (аналогия с гипоманганатами и манганатами)



Ni(+4) – стабилизация в виде гетерополисоединений («консервация» гетероатома в неустойчивой степени окисления), например, молибдоникелат (IV) аммония  $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \times 6.5\text{H}_2\text{O}$ .

### 7.2. Соединения M(+6) – только для железа - ферраты

Получение



Сильнейшие окислители, разлагают даже воду



## 8. Коррозия железа и меры борьбы с ней

Коррозия – самопроизвольное окисление железа под действием кислорода воздуха и воды

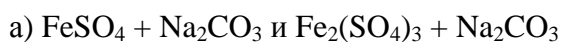


Меры борьбы:

- краски и антикоррозионные покрытия – механическая защита металла от проникновения кислорода и влаги;
- добавление в сталь ингибиторов – веществ, замедляющих коррозию;
- покрытие слоем более активного металла (оцинкованное железо);
- протекторная защита (соединение с протектором из более активного металла – Mg, Al);
- электрохимическая защита (приложение внешнего потенциала, препятствующего самопроизвольному протеканию процесса коррозии).

## 9. Задачи

На семинаре. Сравните продукты, которые образуются при взаимодействии

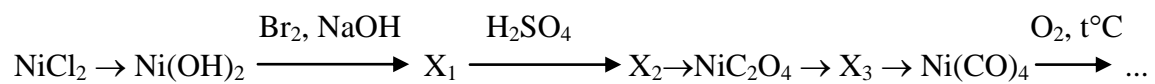


Напишите уравнения реакций.

Домашнее задание

1. Предложите способ выделения любых индивидуальных соединений хрома, марганца и железа из смеси твердых веществ  $K_2CrO_4$ ,  $K_2MnO_4$ ,  $K_2FeO_4$ . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций



## Семинар 10. Триада железа-2 (комплексные соединения)

### План семинара

1. Комплексные соединения железа (+2)
2. Комплексные соединения железа (+3)
3. Комплексные соединения кобальта (+2)
4. Комплексные соединения кобальта (+3)
5. Комплексные соединения никеля (+2)
6. Задачи

### 1. Комплексные соединения железа (+2)

Общая характеристика ( $\text{Fe}(+2) = 3d^6$ )

	Слабое поле	Сильное поле
Координация	октаэдрическая	октаэдрическая
Электронная конфигурация	$t_{2g}^4 e_g^2$	$t_{2g}^6 e_g^0$
ЭСКП	$-2/5\Delta_o$	$-12/5\Delta'_o + 2P$
Примеры комплексов	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

( $\Delta_o < \Delta'_o$ )

Особенности:

#### Слабое поле

- а) слабый эффект Яна-Теллера за счет неравноценности заполнения  $t_{2g}$  - орбиталей;
- б) малая величина ЭСКП – малочисленность и неустойчивость комплексов.

#### Сильное поле

- а) низкий заряд центрального атома – образуются только с лигандами самого сильного поля;
- б) большая устойчивость ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – желтая кровяная соль).

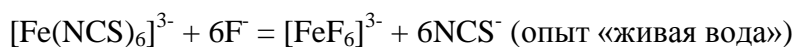
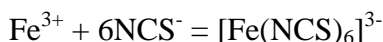
### 2. Комплексные соединения железа (+3)

Общая характеристика ( $\text{Fe}(+3) = 3d^5$ )

	Слабое поле	Сильное поле
Координация	октаэдрическая	октаэдрическая
Электронная конфигурация	$t_{2g}^3 e_g^2$	$t_{2g}^5 e_g^0$
ЭСКП	0	$-2\Delta_o + 2P$
Примеры комплексов	$[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Особенности:

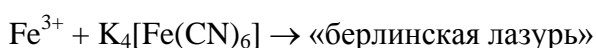
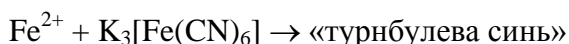
Слабое поле: нулевая величина ЭСКП, комплексы малохарактерны и, как правило, неустойчивы.



$3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{BaSO}_4 \downarrow$  (триоксалатоферрат калия) – разлагается на свету.

Сильное поле: комплексы очень устойчивы ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – красная кровяная соль).

«Берлинская лазурь» и «турнбулева синь»



В сущности это одно и то же – смесь растворимой  $\text{K}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$  и нерастворимой  $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$  формы.

### 3. Комплексные соединения кобальта (+2)

Общая характеристика ( $\text{Co}(+2) = 3d^7$ )

Координация	Слабое поле		Сильное поле
	октаэдрическая	тетраэдрическая	октаэдрическая
Электронная конфигурация	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^3$	$t_{2g}^6 e_g^1$
ЭСКП	$-4/5\Delta_o$	$-6/5\Delta_T$	$-9/5\Delta'_o + P$
Примеры комплексов	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$

$$(\Delta_o < \Delta'_o)$$

Особенности

Слабое поле

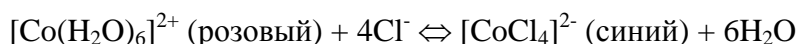
а) ЭСКП по модулю больше, чем для  $\text{Fe}(+2)$ , комплексы разнообразнее и устойчивее;

б) много тетраэдрических комплексов:

- уменьшение радиуса  $\text{Co}(+2)$  по сравнению с  $\text{Fe}(+2)$ ;
- значение ЭСКП в октаэдрическом комплексе по модулю больше лишь на 30%, чем в тетраэдрическом. ЭСКП (тетр.) =  $-4 \times 3/5\Delta_T + 3 \times 2/5\Delta_T = -6/5\Delta_T = -6/5 \times 4/9\Delta_o =$

$$= -8/15\Delta_o, \text{ ЭСКП (окт.)} = -4/5\Delta_o$$

в) Взаимные переходы октаэдр  $\Leftrightarrow$  тетраэдр:



Сильное поле: комплексы малораспространены, малоустойчивы, очень сильные восстановители (стремление к конфигурации  $t_{2g}^6 e_g^0$ )

#### 4. Комплексные соединения кобальта (+3)

Общая характеристика (Co(+3) = 3d<sup>6</sup>)

	Слабое поле	Сильное поле
Координация	октаэдрическая	октаэдрическая
Электронная конфигурация	t <sub>2g</sub> <sup>4</sup> e <sub>g</sub> <sup>2</sup>	t <sub>2g</sub> <sup>6</sup> e <sub>g</sub> <sup>0</sup>
ЭСКИП	-2/5Δ <sub>o</sub>	-12/5Δ' <sub>o</sub> + 2P
Примеры комплексов	[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	[Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

(Δ<sub>o</sub> < Δ'<sub>o</sub>)

Особенности

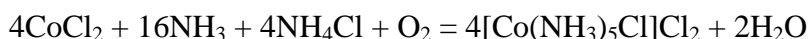
Слабое поле: комплексы очень редки, только с лигандами самого слабого поля (F<sup>-</sup>).

Сильное поле:

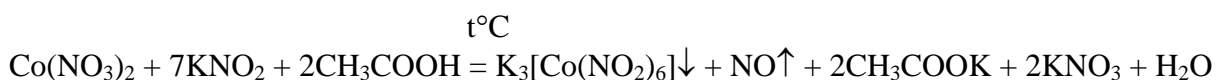
- а) комплексы разнообразны и очень многочисленны;
- б) низкоспиновые комплексы Co(+3) получаются легко, устойчивы и не являются сильными окислителями (в отличие от простых солей Co<sup>3+</sup>);
- в) пара Co(+2)/Co(+3) - низкоспиновый аналог пары Cr(+2)/Cr(+3) - стабилизация для M(+3) больше как за счет удаления единственного электрона с e<sub>g</sub> – орбитали, так и за счет увеличения заряда центрального атома.

[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> + 3I<sup>-</sup> = [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]I<sub>3</sub>↓ - в то время, как простые соли Co(+3) легко окисляют I<sup>-</sup> до I<sub>2</sub>

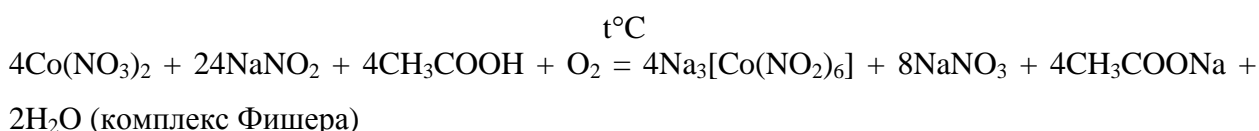
Получение комплексов Co(+3) – окисление соединений Co(+2) кислородом воздуха в присутствии лиганда.



4CoCl<sub>2</sub> + 20NH<sub>3</sub> + 4NH<sub>4</sub>Cl + O<sub>2</sub> = 4[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O (в присутствии активированного угля)



Образование желтого гексанитритокобальтата калия – качественная реакция на кобальт.





## 5. Комплексные соединения никеля (+2)

Общая характеристика ( $\text{Ni}(+2) = 3d^8$ )

Координация	Слабое поле		Сильное поле
	октаэдрическая	тетраэдрическая	квадратная
Электронная конфигурация	$t_{2g}^6 e_g^2$	$e^4 t_2^4$	см. рис.1
ЭСКП	$-6/5\Delta_o$	$-4/5\Delta_T$	
Примеры комплексов	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Особенности

Слабое поле:

- значительная величина ЭСКП, комплексы легко образуются и очень устойчивы;
- известны тетраэдрические комплексы, образование которых связано не с большой величиной ЭСКП для тетраэдрического окружения, а с малым размером  $\text{Ni}(+2)$  – понижение координационного числа.

Сильное поле:

- октаэдрические комплексы неизвестны, т.к. для конфигурации  $d^8$  нет различия в ЭСКП для случаев слабого и сильного поля;
- образуются квадратные комплексы:
  - высшая занятая орбиталь ( $d_{xy}$ ) в этом случае расположена ниже по энергии, чем  $e_g$  – орбитали октаэдрического комплекса;
  - понижение координационного числа вследствие малого радиуса  $\text{Ni}(+2)$ .

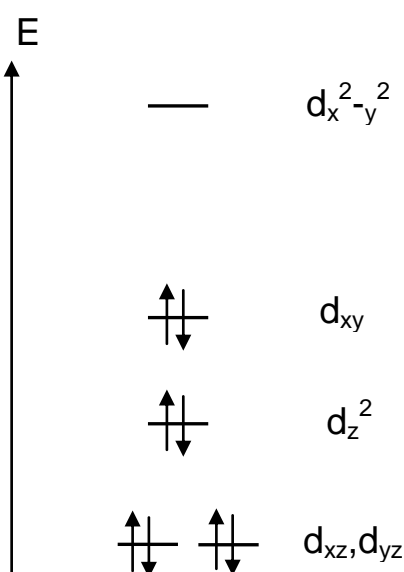


Рис.1. Распределение электронов по орбитальям для квадратных комплексов  $\text{Ni}(+2)$ .

## 6. Задачи

На семинаре. Эффективный магнитный момент некоторого комплекса Ni(+2) составляет 2.83 м.Б. Известно, что координационное число никеля в этом комплексе равно 4.

- 1) Установите геометрию комплекса. Ответ обоснуйте.
- 2) Рассчитайте ЭСКП для предложенного варианта геометрии.

### Домашнее задание

1. Изобразите на энергетической диаграмме расщепленных d – орбиталей распределение электронов для комплексных катионов гексаамминникеля (II) ( $\mu_{\text{эфф.}} = 2.8$  м.Б.) и гексаамминкобальта (III) ( $\mu_{\text{эфф.}} = 0$ ). Для двух этих комплексов сравните: а) величины  $\Delta_o$ ; б) величины ЭСКП.

2. Для комплексного аниона  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  энергия расщепления d-орбиталей центрального атома и энергия спаривания электронов равны соответственно 161 и 357 кДж/моль.

Используя приведенные данные, выполните следующие задания:

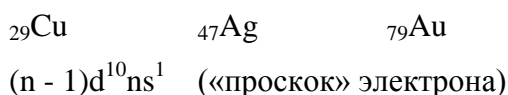
- а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона, определите, высоко- или низкоспиновым является этот комплекс, ответ обоснуйте, рассчитайте ЭСКП;
- б) возможны ли у данного комплекса изомеры, если да, то схематично изобразите их.

# Семинар 11. Элементы группы меди

## План семинара

1. Характеристика элементов группы меди
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Соединения элементов группы меди в степени окисления +1
5. Соединения элементов группы меди в степени окисления +2
6. Соединения элементов группы меди в степени окисления +3
7. Задачи

## 1. Характеристика элементов группы меди



### Особенности химии элементов группы меди:

- а) конец d-ряда – низкая химическая активность;
- б) «проскок» электрона – полностью заполненный d-подуровень – двойственность химического поведения – как s-, так и d-металлы;
- в) немонотонное изменение устойчивых степеней окисления: +2 для Cu, +1 для Ag, +3 для Au;
- г) для степени окисления +1 нет стабилизации полем лигандов – низкие координационные числа (как правило, 2);
- д) Au – есть 6s – электрон, инертность, возрастание электроотрицательности (2.54 – как у I).

## 2. Нахождение в природе и получение

В свободном состоянии – только золото, остальные – в виде сульфидов и оксидов.

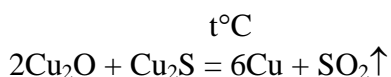
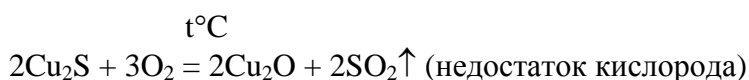
### Основные минералы

Медь –  $\text{Cu}_2\text{S}$  – халькозин,  $\text{CuFeS}_2$  – халькопирит,  $\text{Cu}_2\text{O}$  – куприт,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  – малахит.

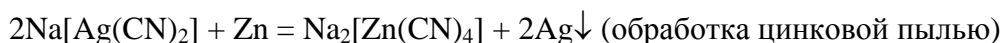
Серебро –  $\text{Ag}_2\text{S}$  – аргентит.

### Получение

Медь – обжиг сульфидов



Серебро – с использованием цианидных комплексов



Золото – два основных способа – оба связаны с очень ядовитыми веществами:

а) цианидный



б) амальгамирование – обработка ртутью, отделение амальгамы и отгонка ртути.

Очистка Cu-Au – электролитическое рафинирование.

### 3. Свойства простых веществ

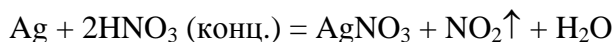
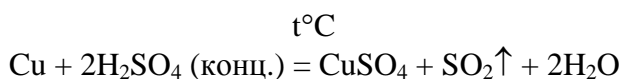
Физические свойства:

а) окраска, непохожая на окраску большинства металлов – переходы электронов между (n - 1)d и ns – подуровнями;

б) Cu и Ag – самое низкое среди всех простых веществ электрическое сопротивление.

Химические свойства:

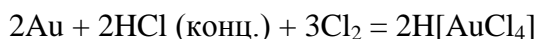
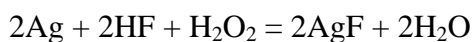
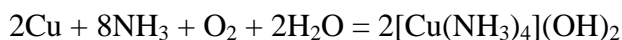
а) взаимодействие с кислотами – только с окислителями, активность падает вниз по группе



«Царская водка» - окислитель (HNO<sub>3</sub>) и комплексообразователь (Cl<sup>-</sup>).

б) со щелочами элементы группы меди не взаимодействуют;

в) особые методы растворения:



### 4. Соединения элементов группы меди в степени окисления +1

Cu(+1) – соединения существуют, но в основном неустойчивы.

Получение

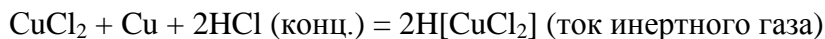


б) мягкое восстановление соединений Cu(+2)





в) сопропорционирование Cu и Cu(+2)



Особенности

а) как правило, соединения не окрашены;

б) основные свойства, но гидроксид неизвестен, а в водном растворе простые соли неустойчивы;

в) восстановительные свойства, легко окисляются до Cu(+2);

г) склонность к диспропорционированию:  $2\text{Cu}^+ \Leftrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$

Смещение равновесия влево:

а) малорастворимые соединения (CuHal, CuCN);

б) комплексные соединения ( $[\text{CuHal}_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ).

Ag(+1) – основная степень окисления.

Особенности

а) основные свойства, гидроксид неизвестен, но должен быть сильным основанием (почти как щелочь);

б) окислительные свойства.

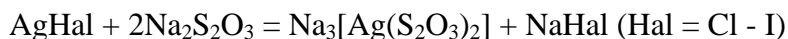
При попытке получения гидроксида выпадает оксид



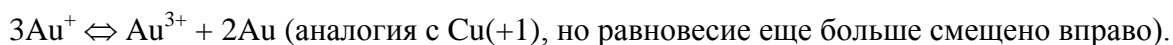
Большинство солей серебра малорастворимы, за исключением  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgClO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Галогениды:  $\text{AgCl}$  (белый),  $\text{AgBr}$  (желтоватый),  $\text{AgI}$  (желтый) – малорастворимы, растворимость падает от  $\text{AgCl}$  к  $\text{AgI}$ , применение - качественный анализ, фотография.

Растворение галогенидов серебра:



Au(+1) – соединений мало, ярко выраженная склонность к диспропорционированию



Смещение равновесия влево:

а) малорастворимые соединения (AuI);

б) комплексные соединения ( $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ).

## 5. Соединения элементов группы меди в степени окисления +2

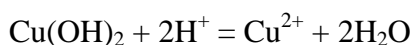
Cu(+2) – основная степень окисления.

Особенности:

- амфотерность гидроксида с преобладанием основных свойств;
- возможны как окислительные, так и восстановительные свойства;
- конфигурация  $3d^9$  – типичный Ян-Теллеровский катион, сильное тетрагональное искажение комплексов вплоть до полного удаления аксиальных лигандов с формированием квадратной координации меди.

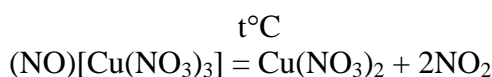
Ион  $Cu^{2+}$  в водном растворе имеет голубую окраску,  $Cu(OH)_2$  – синий,  $CuO$  – черный.

Гидроксид  $Cu(OH)_2$  – получается легко ( $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2 \downarrow$  без нагревания), растворяется и в кислотах, и в щелочах



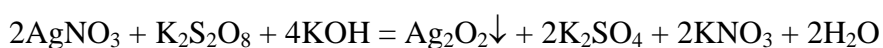
Нитрат  $Cu(NO_3)_2$  – безводную соль получают действием на металл жидкого  $N_2O_4$

$Cu + 3N_2O_4 = (NO)[Cu(NO_3)_3] + 2NO \uparrow$  (в  $CH_3CN$  или  $CH_3COOC_2H_5$ , облегчается диссоциация  $N_2O_4 \rightleftharpoons NO^+ + NO_3^-$ )



Ag(+2) – соединения немногочисленны, сильнейшие окислители  $2AgF + F_2 = 2AgF_2$

В воде – мгновенное окисление с выделением  $O_2$ :  $4Ag^{2+} + 2H_2O = 4Ag^+ + O_2 + 4H^+$



На самом деле  $Ag_2O_2$  – смешанный оксид  $Ag(+1)$  и  $Ag(+3)$  –  $Ag^I Ag^{III} O_2$

Au(+2) – малочисленные комплексные соединения, крайне неустойчивые.

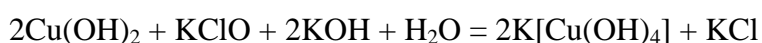
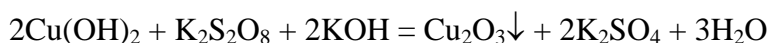
## 6. Соединения элементов группы меди в степени окисления +3

Cu(+3) – соединения существуют, но малочисленны

Особенности:

- кислотные свойства, но гидрат оксида неизвестен;
- сильнейшие окислители;
- конфигурация  $3d^8$  – квадратные комплексы (аналогия с  $Ni(+2)$ ).

Получение:



Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) – содержат медь в степени окисления > +2.

Ag(+3) – экзотика, сильнейшие окислители.

Au(+3) – самая распространенная степень окисления золота.

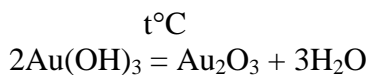
Особенности:

- а) кислотные свойства гидрата оксида;
- б) окислительная способность;
- в) простых солей нет, в основном – комплексные соединения, конфигурация  $d^8$  – только квадратная координация золота.

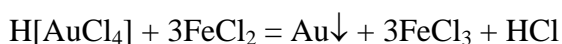
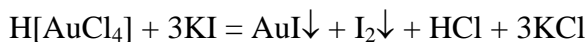
Гидрат оксида  $Au(OH)_3$  – «золотая кислота»



Свойства:



Окислительные свойства – восстановление как до  $Au(+1)$ , так и до  $Au$

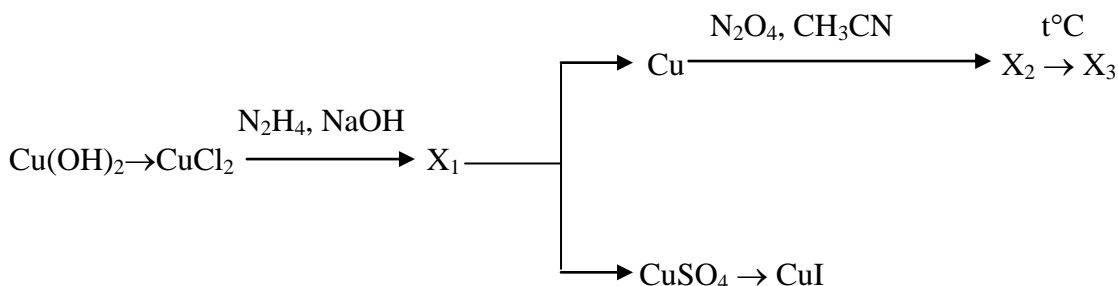


### 7. Задачи

На семинаре. Рассчитайте концентрацию ионов  $Ag^+$  в 0.01 М растворе  $K[Ag(CN)_2]$  ( $K_{уст.} = 10^{21}$ ), содержащем также цианид натрия в концентрации 0.05 М. Степень диссоциации во всех случаях принять равной 1.

Домашнее задание

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций

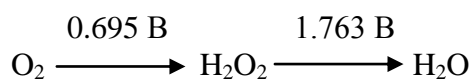
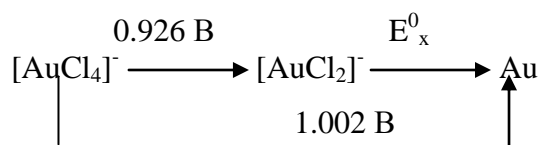


2. Проанализируйте нижеприведенные диаграммы Латимера и дайте обоснованные ответы на следующие вопросы:

а) рассчитайте величину  $E^0_x$ ;

б) определите, устойчив ли ион  $[\text{AuCl}_2]^-$  к диспропорционированию, ответ подтвердите расчетом, при необходимости запишите уравнением реакции;

в) укажите термодинамически наиболее вероятные продукты взаимодействия золота с пероксидом водорода в солянокислом растворе, запишите уравнение реакции и рассчитайте ее  $E^0$  и  $\Delta_r G^0_{298}$ .



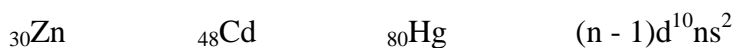


# Семинар 11. Элементы группы цинка

## План семинара

1. Характеристика элементов группы цинка
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Кислородные соединения элементов группы цинка
5. Азотсодержащие соединения элементов группы цинка
6. Сульфиды элементов группы цинка
7. Соединения ртути в степени окисления +1
8. Задачи

## 1. Характеристика элементов группы цинка



### Особенности химии элементов группы цинка:

- а) полностью заполненный d-подуровень, валентными являются s – электроны, т.е. формально не являются d – элементами, некоторая аналогия с элементами 2 группы;
- б) отличие от элементов 2 группы в том, что в данном случае предвнешним является d-подуровень, в то время как у элементов 2 группы – p – подуровень, поэтому двойственность в изменении свойств: химическая активность довольно высока (сходство с элементами 2 группы), но она убывает сверху вниз по группе (как у d – элементов);
- в) основная степень окисления +2, в этом случае нет стабилизации полем лигандов, невысокие координационные числа;
- г) наличие у атома ртути  $6s^2$  инертной пары – особые свойства: агрегатное состояние металла (инертная пара не способна образовать прочную металлическую связь), устойчивость катиона  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

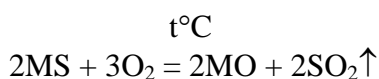
## 2. Нахождение в природе и получение

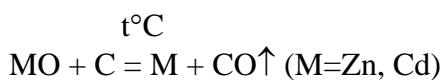
В свободном состоянии почти не встречаются (редко - ртуть), в основном в виде сульфидов.

### Основные минералы

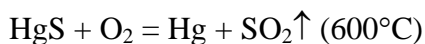
ZnS – цинковая обманка, CdS – гринокит, HgS – киноварь.

Получение: обжиг сульфидов





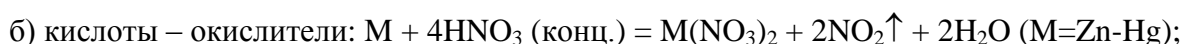
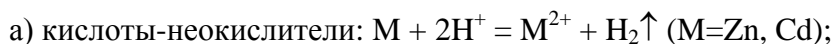
Ртуть – обжиг сразу до металла вследствие термической неустойчивости оксида



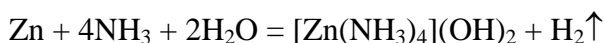
Очистка металлов перегонкой.

### 3. Свойства простых веществ

Химические свойства:



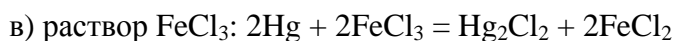
г) особые реакции



д) ртуть – образование амальгам. Амальгамы – сплавы металлов со ртутью (образуют многие металлы).

Очистка от разлитой ртути:

а) медная пластинка (ртуть прилипает);



### 4. Кислородные соединения элементов группы цинка

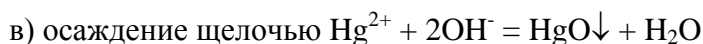
#### 4.1. Оксиды MO

Получение

а) термическое разложение кислородных соединений (нитраты, карбонаты, гидроксиды)

(M=Zn, Cd);

б) прямое окисление ртути кислородом;



Свойства: устойчивость к разложению на простые вещества уменьшается от ZnO к HgO.

ZnO – белый, CdO – коричневый, HgO – красный или желтый (две модификации).

#### 4.2. Гидроксиды M(OH)<sub>2</sub>

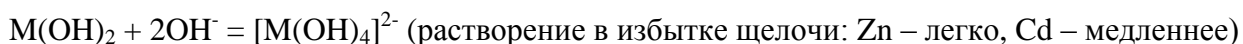
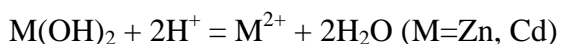
Особенности:

а) для ртути гидроксид неизвестен, при попытке получения выпадает оксид (см. выше);

б) амфотерность с преобладанием основных свойств;

Получение: осаждение щелочью из растворов солей.

Свойства:



#### 4.3. Соли кислородных кислот

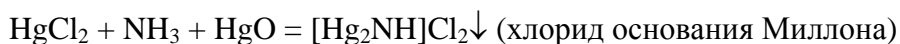
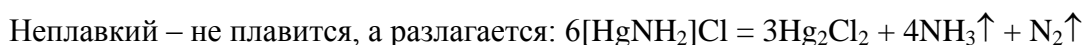
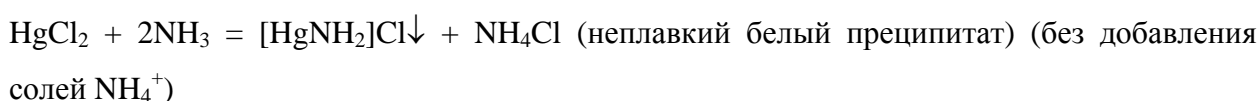
Особенности:

- а) катионы  $M^{2+}$  в водном растворе бесцветны;
- б) соли цинка и кадмия – аналоги солей магния, но менее устойчивы;
- в) соли ртути – сильнейший гидролиз по катиону, существуют только для самых сильных кислот ( $HgCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ), высока доля ковалентности связи ( $HgCl_2$  – сулема – малодиссоциирующее соединение).

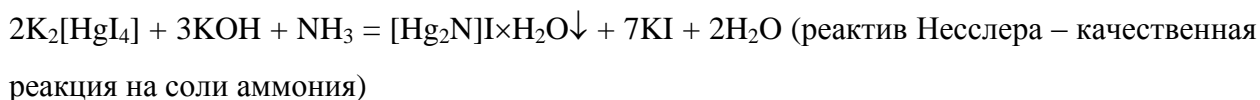
#### 5. Азотсодержащие соединения элементов группы цинка



Hg – большое разнообразие соединений.



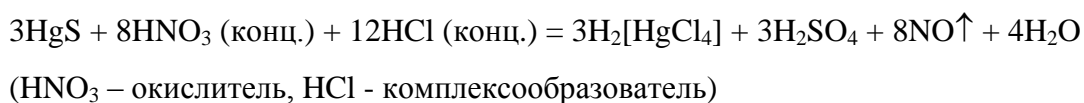
Большой крупный катион – осадки с крупными анионами:



#### 6. Сульфиды элементов группы цинка

ZnS – белый, CdS – желтый, HgS – две модификации: красная и черная.

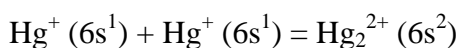
ZnS – растворяется в разбавленных кислотах, CdS – только в конц. HCl или в кислотах-окислителях, HgS – в «царской водке».



Тиосоли:  $HgS + K_2S = K_2HgS_2$  (только для ртути).

## 7. Соединения ртути в степени окисления +1

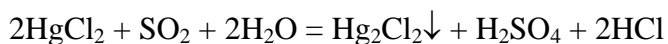
Катион  $\text{Hg}_2^{2+}$  : причина образования – эффект инертной пары:



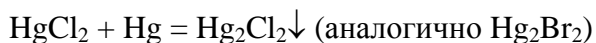
Получение: аналогия с соединениями  $\text{Cu}(+1)$

а) мягкое окисление ртути (см. выше –  $\text{HNO}_3$  разб.)

б) мягкое восстановление соединений  $\text{Hg}(+2)$



в) сопропорционирование  $\text{Hg}$  и  $\text{Hg}(+2)$



Особенности

а) основные свойства, но гидроксид неизвестен – при попытке получения идет диспропорционирование  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Hg} + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ ;

б) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства;

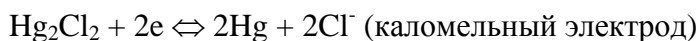
в) склонность к диспропорционированию:  $\text{Hg}_2^{2+} \Leftrightarrow \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$

Смещение равновесия влево :

а) малорастворимые соединения ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ );

б) соли кислородсодержащих кислот ( $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ).

Самое распространенное соединение  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – каломель.

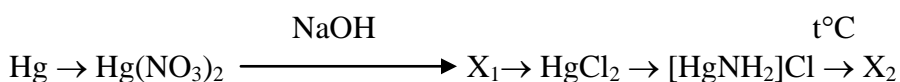


## 8. Задачи

На семинаре. При переработке сплава был получен раствор, содержащий нитраты кадмия, цинка и ртути(II). Предложите способ разделения компонентов и выделения металлов в чистом виде. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

Домашнее задание

1. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций



2. В растворе присутствуют соли  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Предложите способ выделения из смеси индивидуальных соединений, содержащих каждый из металлов. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.