

Р.В. Панин, С.Я. Истомин, П.С. Бердонос

# МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

## СЕМИНАРЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ II СЕМЕСТРА

Под редакцией доцента А.Н. Григорьева

Одобрено методической комиссией кафедры неорганической химии  
в качестве пособия для студентов химического факультета  
Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова

Москва-Баку 2011



## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Данное методическое пособие представляет собой издание сборника конспектов семинарских занятий по неорганической химии и предназначено для студентов, обучающихся по программе бакалавра на химическом факультете Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова. Цель данного методического пособия мы видим в помощи студентам 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. При подготовке данного пособия авторами был учтен полезный опыт более раннего издания (Р.В. Панин, И.Н. Один, В.П. Зломанов «Семинары по неорганической химии. II семестр». Типография Бакинского Филиала МГУ, Баку, 2010).

По сравнению с семинарами, проводимыми в Москве, в данном случае имеется ряд изменений. Во-первых, увеличено количество семинаров (в частности, отдельным семинаром выделена химия алюминия, по два семинара предусмотрено по темам «Элементы групп титана и ванадия», «Элементы группы хрома», «Триада железа»). Во-вторых, исключены некоторые разделы повышенной сложности (например, строение комплексных соединений в рамках ММО, кинетическая устойчивость комплексов). 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 по отношению к объему материала, который рассматривается на семинарах в Москве.

Для облегчения усвоения студентами материала семинаров дополнительный акцент сделан на наглядное представление материала в виде таблиц, графиков, рисунков и блок-схем. Все основные особенности важнейших классов соединений и закономерности изменения их свойств иллюстрируются примерами соответствующих реакций.

После каждого семинара приводится список рекомендованной литературы для подготовки к коллоквиумам и контрольным работам, а также 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 профессору А.В. Шевелькову за ценные замечания, касающиеся содержания настоящего пособия, и будут признательны за любые предложения и пожелания, направленные на улучшение данного методического пособия.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Семинар 1. Щелочные элементы .....                                                     | 6   |
| Семинар 2. Элементы 2 группы .....                                                     | 14  |
| Семинар 3. Химия алюминия. Переработка берилла, разделение бериллия и<br>алюминия..... | 22  |
| Семинар 4. Элементы групп титана и ванадия – 1 .....                                   | 29  |
| Семинар 5. Элементы групп титана и ванадия – 2 .....                                   | 35  |
| Семинар 6. Комплексные соединения – 1 .....                                            | 41  |
| Семинар 7. Комплексные соединения – 2 .....                                            | 51  |
| Семинар 8. Элементы группы хрома – 1 .....                                             | 64  |
| Семинар 9. Элементы группы хрома – 2 .....                                             | 70  |
| Семинар 10. Элементы группы марганца .....                                             | 75  |
| Семинар 11. Триада железа – 1 .....                                                    | 83  |
| Семинар 12. Триада железа – 2 .....                                                    | 89  |
| Семинар 13. Элементы группы меди.....                                                  | 96  |
| Семинар 14. Элементы группы цинка .....                                                | 102 |

# Семинар 1. Щелочные элементы

## План семинара

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

## 1. Общая характеристика

|                 |                    |                   |                    |                    |                    |                                                       |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|
| ${}^3\text{Li}$ | ${}^{11}\text{Na}$ | ${}^{19}\text{K}$ | ${}^{37}\text{Rb}$ | ${}^{55}\text{Cs}$ | ${}^{87}\text{Fr}$ | конфигурация [благородный газ] $ns^1$                 |
| 1.52            | 1.86               | 2.27              | 2.48               | 2.65               | 2.70               | атомный радиус (Å, $1 \text{ Å} = 10^{-10}\text{м}$ ) |
| 0.74            | 1.02               | 1.38              | 1.49               | 1.70               | 1.80               | ионный радиус $M^+$ (Å)                               |
| 520             | 496                | 419               | 403                | 374                | 380                | первая энергия ионизации (кДж/моль)                   |

*Особенности химии щелочных элементов:*

- а) металлические свойства простых веществ;
- б) восстановительная активность растет вниз по группе;
- в) основная степень окисления +1;
- г) в степени окисления +1 образуют ионные соединения;
- г) условное деление на три подгруппы:
  - 1) Li (диагональное сходство с магнием),
  - 2) Na, 3) K – Fr.

## 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 (поваренная соль),  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – мирабилит (глауберова соль),  $\text{KCl}$  – сильвин, соли рубидия и цезия сопутствуют солям калия.

Франций – радиоактивный, короткоживущий (период полураспада самого стабильного изотопа  $^{223}\text{Fr}$  равен 22 мин).

### Получение

Таблица 1.1. Получение щелочных металлов.

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

### 3. Физические свойства простых веществ

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

180    98    64    40    29    температура плавления ( $^\circ\text{C}$ )  
←

1342    883    759    688    671    температура кипения ( $^\circ\text{C}$ )  
←

–519    –404    –321    –296    –271    энтальпия гидратации ионов  $\text{M}^+$  (кДж/моль)  
→

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)

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

## Соединения щелочных элементов

Общее правило (принцип структурного соответствия): наиболее прочную кристаллическую решетку имеют соли щелочных элементов, образованные **близкими по размерам катионами и анионами** (т.е. либо маленькими катионами и маленькими анионами, либо крупными катионами и крупными анионами). Прочная кристаллическая решетка определяет:

- а) большую термическую устойчивость;
- б) меньшую растворимость в воде.

**Таблица 1.2.** Температуры плавления (разложения) некоторых ионных соединений щелочных элементов (в °C).

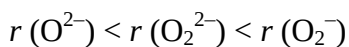
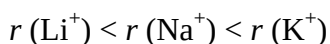
| Анионы,<br>$r(\text{An}^-)$ | Катионы, $r(\text{Kat}^+) \rightarrow$ |               |              |               |               |
|-----------------------------|----------------------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|
|                             | $\text{Li}^+$                          | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Rb}^+$ | $\text{Cs}^+$ |
| $\text{H}^-$                | <b>700</b>                             | 430*          | 400*         | 200*          | <200*         |
| $\text{F}^-$                | 849                                    | <b>996</b>    | 857          | 795           | 703           |
| $\text{CO}_3^{2-}$          | 732                                    | 858           | <b>900</b>   | 835*          | 793*          |
| $\text{SeO}_4^{2-}$         | 550*                                   | 730           | 1020         | <b>1050</b>   | 985           |
| $\text{MnO}_4^-$            | 105*                                   | 170*          | 250*         | 295*          | <b>320*</b>   |

\* – соединение разлагается ниже температуры плавления.

*Примечание:* **жирным шрифтом** выделены максимальные температуры плавления (разложения) в ряду аналогичных соединений щелочных элементов.

## 5. Кислородные соединения

### 5.1. Бинарные соединения



$\text{Li}_2\text{O}$     $\text{Na}_2\text{O}_2$     $\text{KO}_2$  – наиболее устойчивы (соразмерность катиона и аниона), образуются при сгорании ЩМ на воздухе.

**Таблица 1.3.** Кислородные соединения щелочных элементов

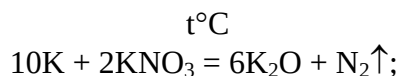
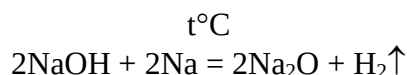
| Название     | Общая формула          | Строение*                         | Взаимодействие с водой                                                                         |
|--------------|------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Оксиды       | $\text{M}_2\text{O}$   | $(\text{M}^+)_2(\text{O}^{2-})$   | $\text{M}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH}$                                        |
| Пероксиды    | $\text{M}_2\text{O}_2$ | $(\text{M}^+)_2(\text{O}_2^{2-})$ | $\text{M}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}_2$              |
| Надпероксиды | $\text{MO}_2$          | $(\text{M}^+)(\text{O}_2^-)$      | $2\text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2\uparrow$ |
| Озониды      | $\text{MO}_3$          | $(\text{M}^+)(\text{O}_3^-)$      | $4\text{MO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 5\text{O}_2\uparrow$                       |

\* – ионные соединения, указаны ионы, образующие кристаллическую решетку.

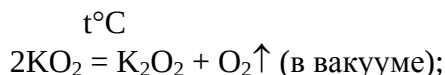
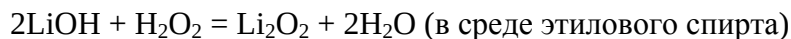


*Специальные методы синтеза:*

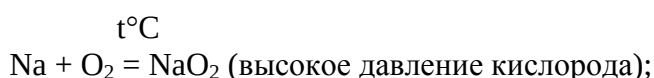
а) оксиды (Na, K):



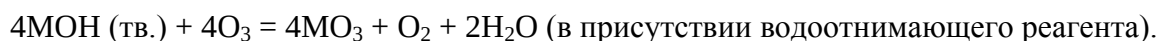
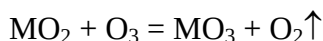
б) пероксиды (Li, K):



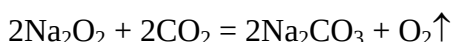
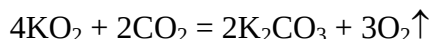
в) надпероксид натрия:



г) озониды:



*Применение оксидных соединений:* регенерация кислорода в замкнутых системах



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

## 5.2. Гидроксиды МОН

*Получение:*

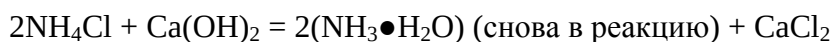
а) в промышленности  $2\text{MCl (раствор)} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{МОН} + \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow$  (электролиз с диафрагмой);

б) в лаборатории  $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{МОН}$  (длительное кипячение, для всех М, кроме лития).

*Свойства:* сильные основания (щелочи), термическая устойчивость и растворимость в воде возрастают от LiOH к CsOH.

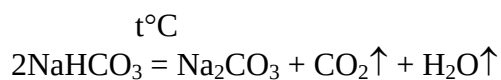
## 6. Соли

**6.1. Питиевая сода**  $\text{NaHCO}_3$ . Получение по способу Сольве:

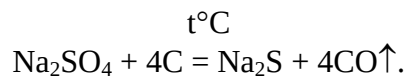


а) роль аммиака – поддержание слабощелочной среды;

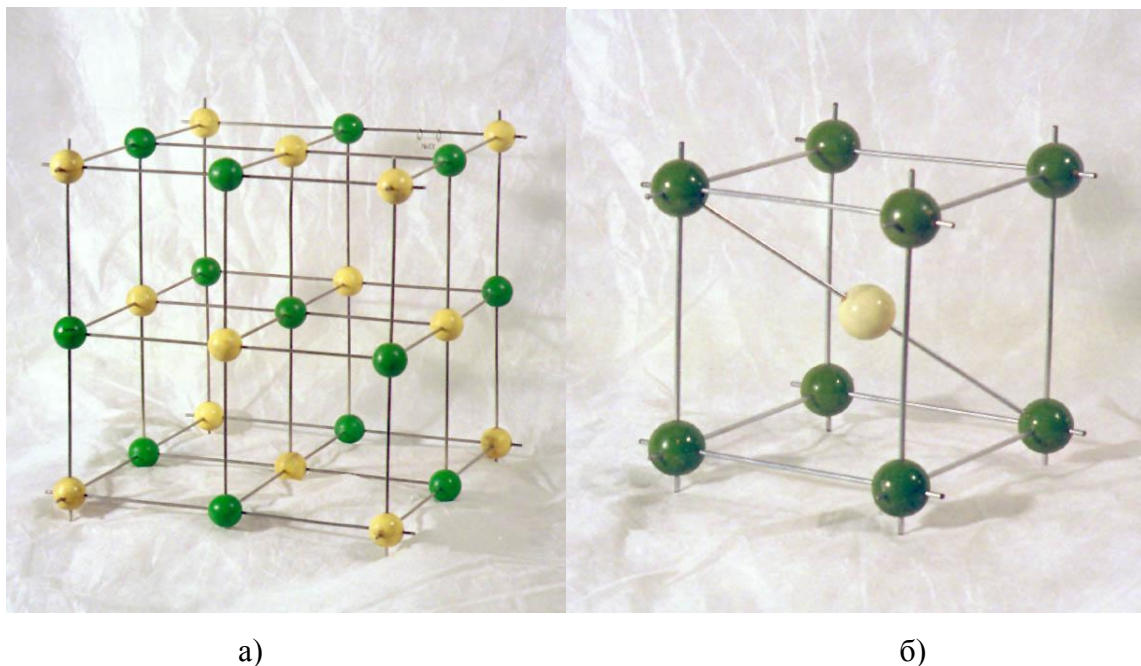
б)  $\text{KHCO}_3$  растворим лучше, данный способ синтеза не подходит.



**6.2. Сульфаты** – восстановление до сульфидов:



## 7. Кристаллические структуры галогенидов



**Рис.1.1.** Элементарные ячейки: а) NaCl; б) CsCl. Светлые сферы – катионы щелочного элемента, зеленые сферы – хлорид-ионы.

### *Особенности строения ионных соединений на примере NaCl и CsCl:*

- а) В кристаллах ионных соединений структурными единицами являются катионы и анионы (в данном случае катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cs}^+$  и анионы  $\text{Cl}^-$ ).
- б) Вместо молекулы соединения изображают его элементарную ячейку (**рис. 1.1**).
- в) Число формульных единиц в ячейке ( $Z$ ) – количество формульных единиц соединения, содержащихся в одной элементарной ячейке. Для расчета  $Z$  необходимо для каждого вида ионов рассчитать  $N$  (число ионов данного вида в элементарной ячейке) с учетом расположения ионов этого вида в элементарной ячейке (таблица 1.4).
- г) В ионной кристаллической структуре каждый катион окружен анионами, а каждый анион – катионами, число ближайших соседей данного иона – его координационное число (КЧ).

**Таблица 1.4.** Основные характеристики кристаллических структур NaCl и CsCl.

| Структура | Расчет $N$ и $Z$                                                                                                                                                                            | КЧ и координационные полиэдры                                                                         |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NaCl      | $N(\text{Na}^+) = 8 \bullet \frac{1}{8} + 6 \bullet \frac{1}{2} = 4$ $N(\text{Cl}^-) = 1 \bullet 1 + 12 \bullet \frac{1}{4} = 4$ $N(\text{Na}^+) = N(\text{Cl}^-) = 4$ $Z(\text{NaCl}) = 4$ | <p>КЧ (<math>\text{Na}^+</math>) = 6 (октаэдр)</p> <p>КЧ (<math>\text{Cl}^-</math>) = 6 (октаэдр)</p> |
| CsCl      | $N(\text{Cs}^+) = 1 \bullet 1 = 1$ $N(\text{Cl}^-) = 8 \bullet \frac{1}{8} = 1$ $N(\text{Cs}^+) = N(\text{Cl}^-) = 1$ $Z(\text{CsCl}) = 1$                                                  | <p>КЧ (<math>\text{Cs}^+</math>) = 8 (куб)</p> <p>КЧ (<math>\text{Cl}^-</math>) = 8 (куб)</p>         |

**Общие закономерности строения ионных соединений**

а) Расчет числа формульных единиц в ячейке производится при помощи уравнения

$$N = \sum A / k,$$

$N$  – число ионов данного вида в элементарной ячейке;

$A$  – число ионов данного вида, принадлежащих данной элементарной ячейке;

$k$  – число элементарных ячеек, которым одновременно принадлежит данный ион.

**Таблица 1.5.** Алгоритм расчета  $k$ .

| Расположение иона в ячейке | Значение $k$ |
|----------------------------|--------------|
| Внутри                     | 1            |
| На грани                   | 2            |
| На ребре                   | 4            |
| В вершине                  | 8            |

б) Если соединение имеет формулу  $A_mB_n$ , то  $m \bullet \text{КЧ}(A) = n \bullet \text{КЧ}(B)$ , то есть связи между катионом и анионом взаимно насыщены.

в) Чем больше отношение  $r(A)/r(B)$ , тем выше КЧ ( $A$ ).

**8. Гидриды щелочных элементов**

*Получение:* взаимодействие щелочных металлов с водородом при нагревании

*Строение:* солеобразные соединения  $M^+H^-$ .

Взаимодействие с водой:  $MH + H_2O = MOH + H_2 \uparrow$ .

## 9. Малорастворимые соединения щелочных элементов

*Соли лития* – с маленькими анионами – LiF, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, LiOH.

*Соли натрия* – с анионами среднего размера – Na[Sb(OH)<sub>6</sub>].

*Соли K-Cs* – с крупными анионами – MHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (гидротартрат – кислая соль винной кислоты H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), MClO<sub>4</sub>, M<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>], M<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (гексахлороплатинат (IV)), M<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] (гексанитритокобальтат (III)).

## 10. Окрашивание пламени солями щелочных элементов

В пламени:  $M^+ (г) + e (г) = M (г), ns^1 \rightarrow np^1$  (возбуждение)  $\rightarrow ns^1 + h\nu$  (излучение в видимой области спектра)

Li – карминово-красный;

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

K – фиолетовый;

Rb и Cs – розово-фиолетовый.

## 11. Задачи

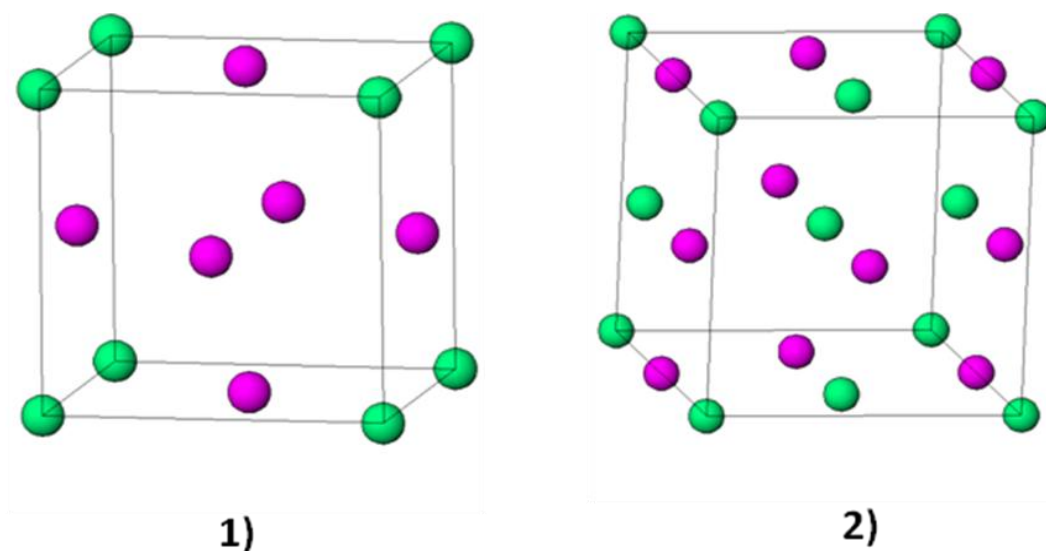
*На семинаре.* Используя в качестве единственного источника натрия глауберову соль, предложите способ получения гидрида натрия. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

### *Домашнее задание*

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

- а) оксидов;
- б) перхлоратов;
- в) озонидов;
- г) нитридов.

2. На **рисунке 1.2** изображены кристаллические структуры соединений LiAl и LiAl<sub>3</sub>.



**Рис. 1.2.** Кристаллические структуры соединений  $\text{LiAl}$  и  $\text{LiAl}_3$ .

- 1) Определите, сферами какого цвета на рисунке изображены атомы лития, а какого – атомы алюминия.
- 2) Заполните **таблицу 1.6**.

**Таблица 1.6.** Основные характеристики кристаллических структур  $\text{LiAl}$  и  $\text{LiAl}_3$ .

|                | $\text{LiAl}$ | $\text{LiAl}_3$ |
|----------------|---------------|-----------------|
| Номер рисунка  |               |                 |
| $N(\text{Li})$ |               |                 |
| $N(\text{Al})$ |               |                 |
| $Z$            |               |                 |

### Рекомендованная литература

- А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 2: Химия неперегородных элементов. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 28–47.
- Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 25–96.
- Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 527–537.
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 2. — М.: Мир, 1969, с 57–65, с 259–270.
- Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 258–268.

## Семинар 2. Элементы 2 группы

### План семинара

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

### 1. Общая характеристика

| ${}^4\text{Be}$ | ${}^{12}\text{Mg}$ | ${}^{20}\text{Ca}$ | ${}^{38}\text{Sr}$ | ${}^{56}\text{Ba}$ | ${}^{88}\text{Ra}$ | конфигурация [благородный газ] $ns^2$ |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 1.12            | 1.60               | 1.97               | 2.15               | 2.17               | 2.23               | атомный радиус (Å)                    |
| 0.27            | 0.72               | 1.00               | 1.26               | 1.42               | 1.48               | ионный радиус $M^{2+}$ (Å)            |
| 900             | 738                | 590                | 550                | 503                | 509                | первая энергия ионизации (кДж/моль)   |

*Особенности химии элементов 2 группы:*

- а) металлические свойства простых веществ;
- б) восстановительная активность растет вниз по группе;
- в) основная степень окисления +2;
- г) условное разделение на три подгруппы:
  - Be – склонность к образованию ковалентных связей, амфотерность гидроксида;
  - Mg – диагональный аналог лития;
  - Ca – Ra – щелочноземельные элементы, 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* –  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  – оливин (в мантии и ядре Земли),  $\text{MgCO}_3$  – магнезит,

$\text{CaCO}_3$  – кальцит (мел, мрамор, известняк),  $\text{CaCO}_3 \bullet \text{MgCO}_3$  – доломит,

$\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс.

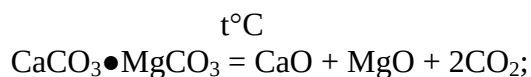
*Стронций и барий* – сульфаты и карбонаты ( $\text{SrSO}_4$  – целестин,  $\text{BaSO}_4$  – барит,  $\text{SrCO}_3$  – стронцианит,  $\text{BaCO}_3$  – витезит).

*Радий* – радиоактивен – урановые руды и ядерные реакции.

### Получение

*Бериллий* – будет рассмотрено на семинаре 3.

*Магний*: из доломита



$2\text{MgO} + 2\text{CaO} + \text{FeSi} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$  (Mg отгоняют, так как его  $T_{\text{кип.}}$  ниже, чем у Fe).

*Кальций – барий*:

а)  $\text{MCl}_2 = \text{M} + \text{Cl}_2 \uparrow$  (электролиз расплава);

б)  $4\text{MO} + 2\text{Al} = 3\text{M} + \text{MAl}_2\text{O}_4$  (в атмосфере инертного газа).

### 3. Физические свойства простых веществ

|                 |                    |                    |                    |                    |                    |                                                       |
|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|
| ${}^4\text{Be}$ | ${}^{12}\text{Mg}$ | ${}^{20}\text{Ca}$ | ${}^{38}\text{Sr}$ | ${}^{56}\text{Ba}$ | ${}^{88}\text{Ra}$ |                                                       |
| 1289            | 650                | 842                | 769                | 729                | 700                | температура плавления ( $^\circ\text{C}$ )            |
| 2472            | 1090               | 1494               | 1382               | 1805               | 1500               | температура кипения ( $^\circ\text{C}$ )              |
| -2500           | -1931              | -1586              | -1456              | -1316              | -1297              | энтальпия гидратации ионов $\text{M}^{2+}$ (кДж/моль) |

### 4. Химические свойства простых веществ

а) Взаимодействие с водой  $\text{M} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$ :

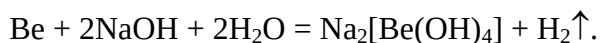
Be – не взаимодействует;

Mg – медленно (из-за оксидной пленки) и только при нагревании;

Ca – Ra – взаимодействие протекает быстро.

б) Взаимодействие с кислородом  $2\text{M} + \text{O}_2 = 2\text{MO}$  (M=Be – Sr, для бария примесь  $\text{BaO}_2$ ).

в) Взаимодействие со щелочами – только бериллий



г) Специфические реакции (в водной среде)



Оксидные пленки (BeO и MgO) в этих условиях также растворяются.

## 5. Кислородные соединения

### 5.1. Оксиды MO

*Получение:*

а) сжигание металлов в кислороде  $2\text{M} + \text{O}_2 = 2\text{MO};$

б) термическое разложение солей  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$  (нагревание).

С водой взаимодействуют только если **M = Ca – Ba**:  $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2.$

### 5.2. Пероксиды MO<sub>2</sub>

*Получение:*

а) обменная реакция  $\text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mg – Ba) – на холоду;

б) сжигание металлов в кислороде  $\text{M} + \text{O}_2 = \text{MO}_2$  (высокое давление кислорода).

С водой идет гидролиз (реакция, обратная реакции получения по уравнению а).

Реакция  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + \text{H}_2\text{O}_2$  используется для получения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 5.3. Гидроксиды M(OH)<sub>2</sub>

**Таблица 2.1.** Синтез и свойства гидроксидов элементов 2 группы.

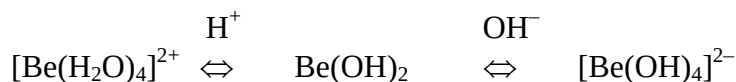
| М       | Получение                                                                                                                                                                                                                      | Свойства                                                                              |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Be      | $\text{Be}^{2+} + 2(\text{NH}_3 \bullet \text{H}_2\text{O}) = \text{Be}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$<br><i>Осаждать щелочью нельзя:</i><br>$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = [\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ | Слабое основание (соли сильно гидролизованы в водных растворах), амфотерный гидроксид |
| Mg      | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$                                                                                                                                                             | Основание средней силы, амфотерные свойства выражены очень слабо                      |
| Ca – Ra | $\text{MO} + \text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2$                                                                                                                                                                       | Сильные основания (щелочи)                                                            |



*Дополнения:*

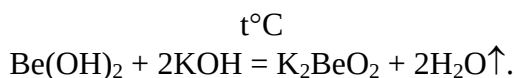
1) Термическая устойчивость гидроксидов и их растворимость в воде возрастают от  $\text{Be}(\text{OH})_2$  к  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , причем последний очень хорошо растворим в воде. Аналогия с гидроксидами щелочных элементов.

2) Амфотерность  $\text{Be}(\text{OH})_2$ .

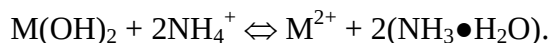


*Важное замечание: осаждают  $\text{Be}(\text{OH})_2$  растворами щелочей нельзя*, так как гидроксид бериллия растворяется в избытке щелочи.

3) Бериллаты (например,  $\text{K}_2\text{BeO}_2$ ) получают твердофазным спеканием!



4) Специфическая реакция для  $\text{M}(\text{OH})_2$  (кроме  $\text{M} = \text{Be}$ , особенно важна для  $\text{M} = \text{Mg}$ ):



Причина:  $\text{M}(\text{OH})_2$  – более сильное основание, чем  $\text{NH}_3 \bullet \text{H}_2\text{O}$ .

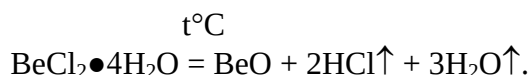
*Важное замечание: полностью осадить  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  водным раствором аммиака нельзя.*

## 6. Соли

### 6.1. Галогениды

Получение безводных хлоридов из гидратов.

*Бериллий* – невозможно – пиролиз:

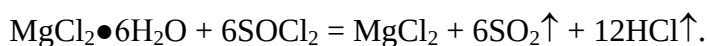


Выход: хлорирование оксида в присутствии угля  $\text{BeO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{BeCl}_2 + \text{CO}\uparrow.$

*Магний* – также идет гидролиз



Выход: особые методы

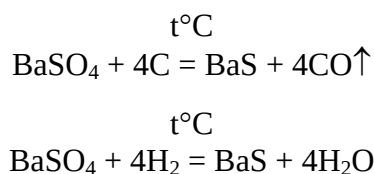


Кальций, стронций, барий – гидролиза нет – гидраты хлоридов обезвоживаются простым нагреванием.

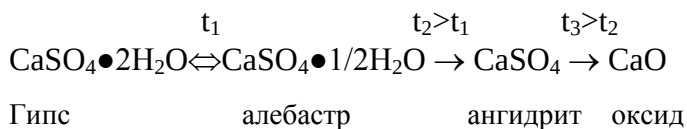
### 6.2. Сульфаты

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

*Переведение  $\text{BaSO}_4$  в растворимые соединения*



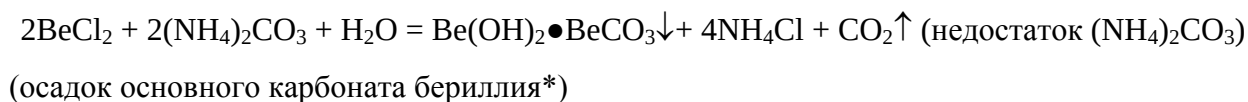
*Превращения гидратов сульфата кальция*



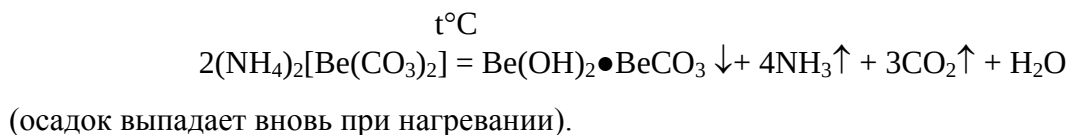
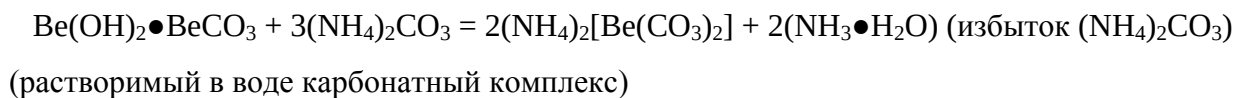
### 6.3. Карбонаты

При взаимодействии водных растворов солей бериллия и магния с растворимыми карбонатами происходит *взаимоусиливающийся гидролиз*.

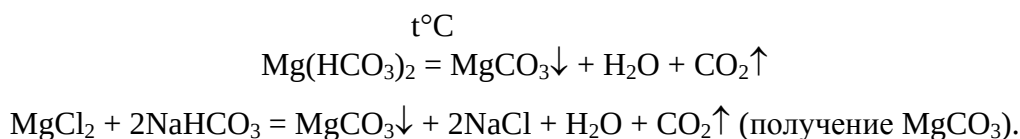
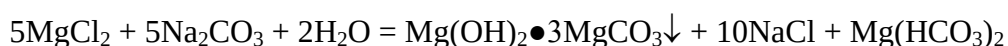
*Бериллий* – основной карбонат и карбонатные комплексы



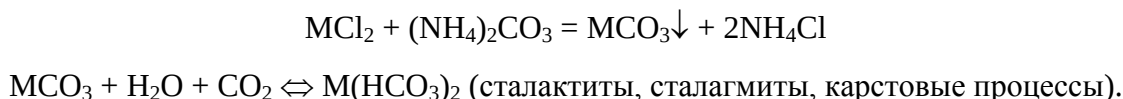
\* – в действительности осадок имеет переменный состав  $x\text{Be}(\text{OH})_2 \bullet y\text{BeCO}_3 \bullet z\text{H}_2\text{O}$



*Магний* – основной карбонат и гидрокарбонат

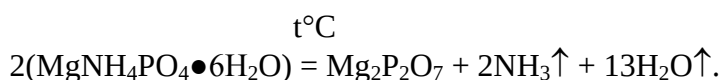
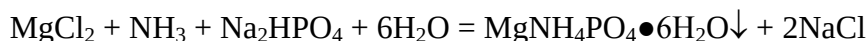


*Кальций, стронций, барий* – карбонат и гидрокарбонат



### 6.4. Фосфаты – малорастворимы.

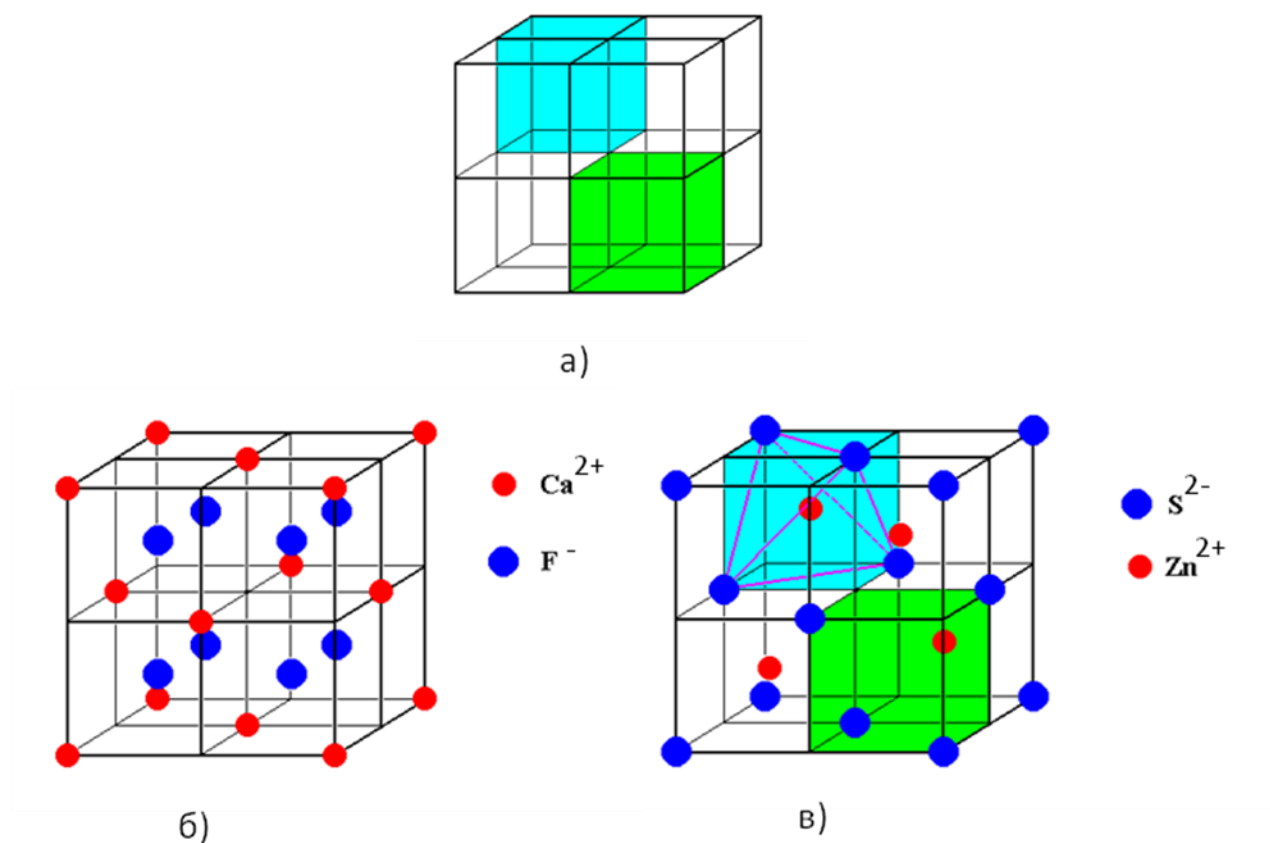
*Магнийаммонийфосфат* – специфическая качественная реакция на магний



## 7. Кристаллические структуры флюорита и сфалерита.

**Флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) и сфалерит ( $\text{ZnS}$ )** – одни из важнейших структур неорганических соединений.

Кристаллические структуры флюорита и сфалерита имеют очевидное сходство (**рис. 2.1**).



**Рис. 2.1.** а) Разделение кубической элементарной ячейки на восемь частей (октантов).

б) Элементарная ячейка флюорита  $\text{CaF}_2$ . в) Элементарная ячейка сфалерита  $\text{ZnS}$ .

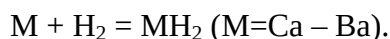
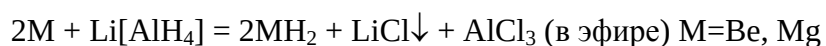
**Таблица 2.2.** Основные характеристики кристаллических структур  $\text{CaF}_2$  и  $\text{ZnS}$ .

| Структура      | Расчет N и Z                                                                                                                     | КЧ и координационные полиэдры                                                                                |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CaF}_2$ | $N(\text{Ca}^{2+}) = 8 \bullet \frac{1}{8} + 6 \bullet \frac{1}{2} = 4$ $N(\text{F}^-) = 8 \bullet 1 = 8$ $Z(\text{CaF}_2) = 4$  | <p>КЧ (<math>\text{Ca}^{2+}</math>) = 8 (куб)</p> <p>КЧ (<math>\text{F}^-</math>) = 4 (тетраэдр)</p>         |
| $\text{ZnS}$   | $N(\text{S}^{2-}) = 8 \bullet \frac{1}{8} + 6 \bullet \frac{1}{2} = 4$ $N(\text{Zn}^{2+}) = 4 \bullet 1 = 4$ $Z(\text{ZnS}) = 4$ | <p>КЧ (<math>\text{Zn}^{2+}</math>) = 4 (тетраэдр)</p> <p>КЧ (<math>\text{S}^{2-}</math>) = 4 (тетраэдр)</p> |

- 1) В обеих структурах ионы одного вида ( $\text{Ca}^{2+}$  в структуре флюорита и  $\text{S}^{2-}$  в структуре сфалерита) располагаются в вершинах элементарной ячейки и в центрах всех ее граней.
- 2) В структуре флюорита ионы  $\text{F}^-$  находятся в центрах всех восьми октантов, а в структуре сфалерита ионы  $\text{Zn}^{2+}$  расположены в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке).

## 8. Гидриды

*Получение:*



*Строение:*  $\text{BeH}_2$  и  $\text{MgH}_2$  – ковалентные гидриды, остальные – солеобразные  $\text{M}^{2+}(\text{H}^-)_2$

Взаимодействие с водой:  $\text{MH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{M}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow$

## 9. Жесткость воды

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

а) временная – из-за присутствия  $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ ,

меры борьбы – кипячение  $\text{M}(\text{HCO}_3)_2 = \text{MCO}_3\downarrow \text{ (накипь)} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ;

б) постоянная (сульфаты и хлориды),

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

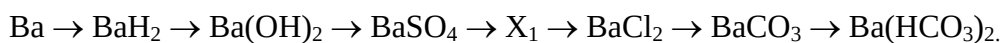
## 10. Задачи

*На семинаре.* В четырех одинаковых тиглях находятся четыре бесцветные соли –  $\text{LiF}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ . 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  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . 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  $\text{X}_1$ , укажите условия проведения реакций:



### Рекомендованная литература

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 2: Химия непереходных элементов. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 48–67.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 97–149.

*Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 510–527.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 2. — М.: Мир, 1969, с 67–77, с 271–280.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 269–276.

# Семинар 3. Химия алюминия. Переработка берилла, разделение бериллия и алюминия.

## План семинара

1. Особенности химии алюминия.
2. Физические и химические свойства алюминия.
3. Кислородные соединения алюминия.
4. Соли алюминия.
5. Гидридные соединения алюминия.
6. Вскрытие берилла. Разделение и получение бериллия и алюминия.

### 1. Особенности химии алюминия

- а) электронная конфигурация  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , основная степень окисления +3, реже +1;
- б) электрондефицитность (четыре валентных орбитали и три валентных электрона), склонность к формированию частиц с координационным числом алюминия 4 и 6 ( $[AlH_4]^-$ ,  $[AlF_6]^{3-}$ );
- в) амфотерность гидроксида  $Al(OH)_3$ ;
- г) ковалентный характер связи в соединениях с неметаллами ( $AlCl_3$ );
- д) диагональное сходство бериллия и алюминия, обычно присутствуют вместе в минералах, разделение бериллия и алюминия – важнейший технологический процесс.

### 2. Физические и химические свойства алюминия

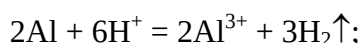
**2.1. Физические свойства:** легкоплавкий ( $T_{пл.} = 660^\circ C$ ), легкий металл с высокой электропроводностью (по этому показателю уступает только элементам группы меди).

**2.2. Химические свойства:**

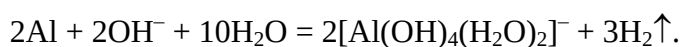
- а) взаимодействие с водой: только в специальных условиях



- б) взаимодействие с кислотами-неокислителями:



- в) взаимодействие со щелочами:



### 3. Кислородные соединения алюминия

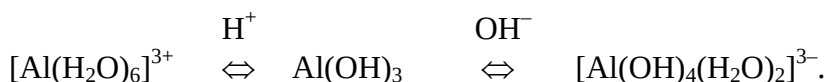
#### 3.1. Оксид $\text{Al}_2\text{O}_3$

Тугоплавкий, инертный, в воде нерастворим. Оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  термодинамически очень стабилен ( $\Delta_f G_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1690$  кДж/моль), поэтому Al используется для восстановления металлов из оксидов (алюминотермия).

*Задача.* 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.

#### 3.2. Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$

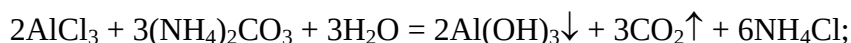
*Свойства:* нерастворимый в воде, амфотерный (соли  $\text{Al}^{3+}$  в водных растворах подвергаются сильному гидролизу).



*Следствие:* осаждать  $\text{Al}(\text{OH})_3$  растворами щелочей нельзя, так как гидроксид алюминия растворяется в избытке щелочи. Для этой цели лучше всего использовать  $\text{NH}_3 \bullet \text{H}_2\text{O}$ .

### 4. Соли алюминия

а) При попытке получения карбоната происходит полный гидролиз



б) сульфид  $\text{Al}_2\text{S}_3$  получают нагреванием простых веществ, в воде нацело гидролизуется



### 5. Гидридные соединения алюминия

Алюмогидрид (тетрагидридоалюминат) лития  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$



*Свойства:*

а) сильный восстановитель;

б) реагирует с водой – осушение растворителей



Простой гидрид  $\text{AlH}_3$  имеет полимерное строение  $(\text{AlH}_3)_n$  (следствие электрондефицитности алюминия), неустойчив.

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

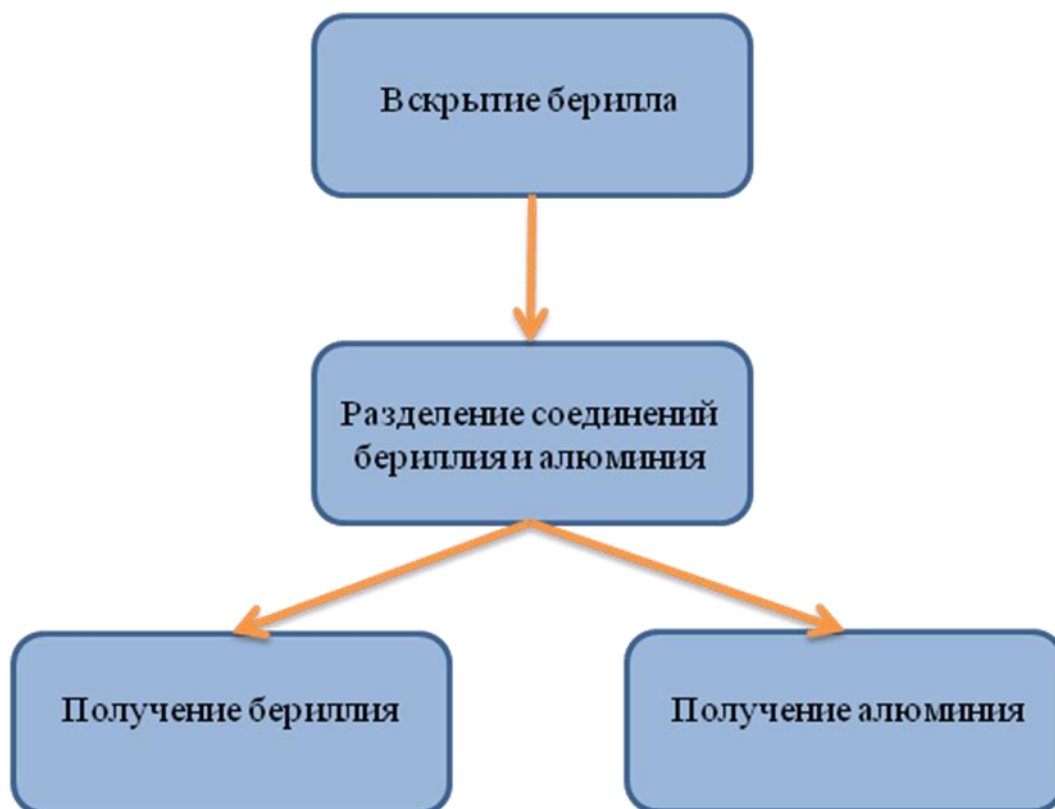
Бериллий и алюминий встречаются в виде солей и сложных оксидов, но не в свободном состоянии.

### Основные минералы

Алюминий –  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  – берилл,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$  – хризоберилл, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  – боксит, глины, слюда и т.п.

По распространенности в земной коре алюминий занимает третье место среди всех элементов и первое среди металлов.

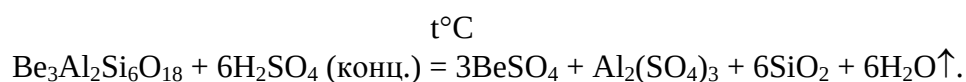
Разделение и получение бериллия и алюминия из берилла включает этапы, представленные на **рис. 3.1**.



**Рис. 3.1.** Основные стадии переработки берилла.

#### 6.1. Вскрытие берилла

##### а) Сернокислотный метод

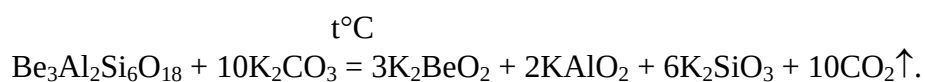


Разложение водой:

$\text{SiO}_2 \bullet n\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок,

$\text{BeSO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  переходят в раствор.

##### б) Щелочной метод

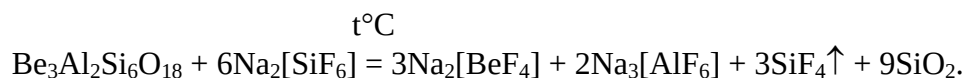


Разложение водой и подкисление  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



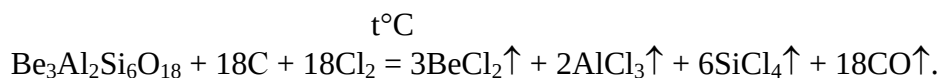
$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  выпадает в осадок,  
 $\text{BeSO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  переходят в раствор.

в) **Фторидный метод**



В твердой фазе остаются только  $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ ,  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и  $\text{SiO}_2$ .

г) **Хлоридный метод**



Все продукты реакции возгоняются.

## 6.2. Разделение соединений бериллия и алюминия

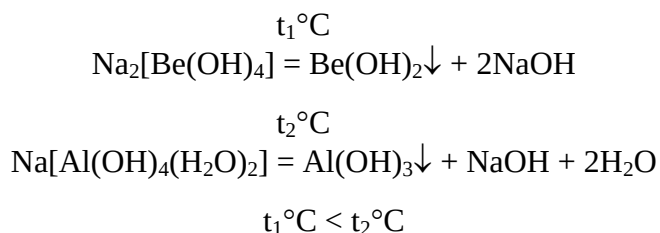
а) **Образование квасцов**

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})\downarrow$  (охлаждение, так как растворимость **квасцов** в воде резко падает при понижении температуры);

$\text{BeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (растворимость не так сильно зависит от температуры, как у квасцов, поэтому при охлаждении осадок не образуется).

Примечание: разделение таким способом неполное, так как часть алюминия остается в растворенном виде.

б) **Термическая устойчивость гидроксокомплексов**



в) **Растворимость комплексных фторидов в воде.**

$\text{Na}_2[\text{BeF}_4] + \text{H}_2\text{O}$  хорошо растворяется,

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6] + \text{H}_2\text{O}$  плохо растворяется.

г) **Летучесть хлоридов.**

$\text{SiCl}_4$   $T$  кипения =  $58^\circ\text{C}$ ;

$\text{AlCl}_3$   $T$  возгонки =  $180^\circ\text{C}$ ;

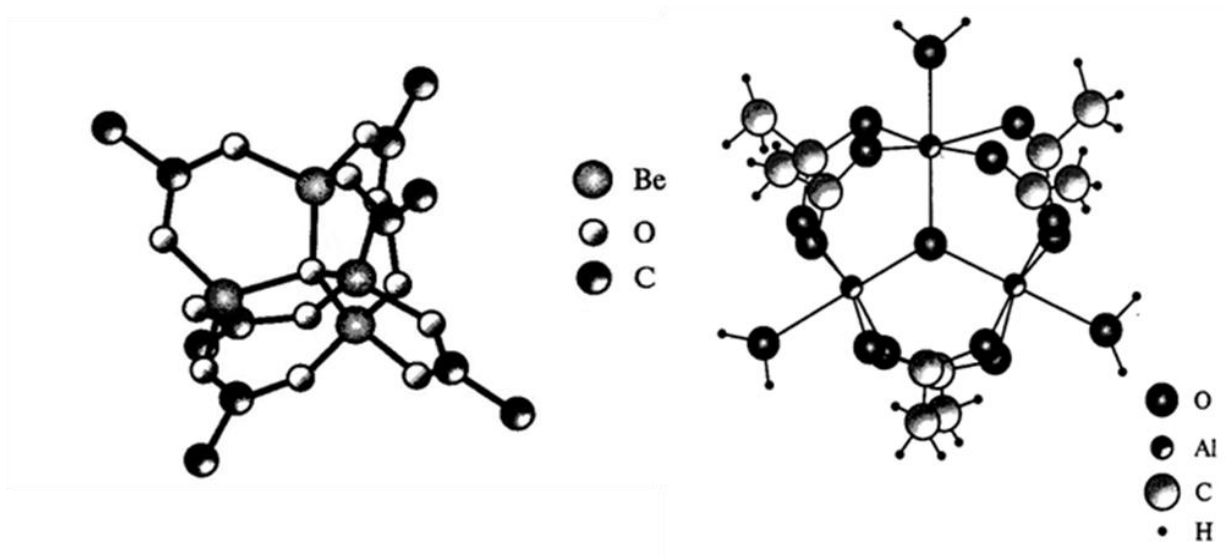
$\text{BeCl}_2$   $T$  кипения =  $520^\circ\text{C}$ .

д) **Отношение оксоацетатов к нагреванию.**

Получение:



Строение оксоацетатов бериллия и алюминия (рис. 3.2):



а)

б)

**Рис. 3.2.** Строение: а) оксоацетата бериллия  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ; б) катиона  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ , который содержится в структуре оксоацетата алюминия  $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$ .

$\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  – молекулярное строение (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 строение  $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$  (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,

$\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7$  при нагревании не возгоняется.

### 6.3. 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).

#### 6.4. Получение алюминия

*Проблема:* выбор соединения алюминия для электролиза

а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  очень прочен, тугоплавок ( $2045^\circ\text{C}$ ) и не проводит электрический ток (ковалентный характер связи),

б)  $\text{AlCl}_3$  – возгоняется при нагревании, расплав получить нельзя.

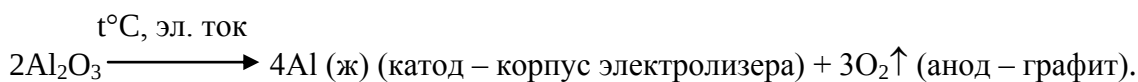
*Решение:* электролиз смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (криолит-глиноземный расплав)

*Преимущества:*

а) увеличение электропроводности расплава;

б) понижение температуры плавления до  $930^\circ\text{C}$ .

Уравнение реакции получения алюминия выглядит следующим образом:



*Недостатки:*

а) на аноде выделяется кислород, реагирующий с материалом анода: расходование («выгорание») анода,

б) выделение большого количества ядовитых газов ( $\text{CO}$ , фторуглероды и др.),

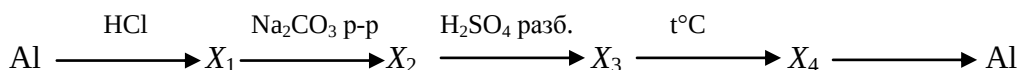
в) высокая себестоимость производства.

Обычно алюминиевые заводы размещают вблизи ГЭС (дешевая электроэнергия).

#### Домашнее задание

1. Предложите способ выделения бериллия в форме оксоацетата и алюминия в форме алюмокалиевых квасцов из соединения состава  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ , 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:



### Рекомендованная литература

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 2: Химия непереходных элементов. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 68–104.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 2. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 135–212.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 2. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 141–142

*Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 470–510.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 2. — М.: Мир, 1969, с 281–305.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 294–305.

## Семинар 4. Элементы групп титана и ванадия – 1

### План семинара

1. Характеристика элементов.
2. Нахождение в природе и получение.
3. Свойства простых веществ.
4. Соединения в степени окисления +2.
5. Соединения в степени окисления +3.
6. Кластерные соединения.

### 1. Характеристика элементов

#### Элементы группы титана

|                                                                                   |                  |                  |                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------------------------|
| $_{22}\text{Ti}$                                                                  | $_{40}\text{Zr}$ | $_{72}\text{Hf}$ | конфигурация [благородный газ]( $n - 1$ ) $d^2ns^2$ |
| 1.46                                                                              | 1.60             | 1.59             | атомный радиус (Å)                                  |
|  |                  |                  |                                                     |
| +2,+3,+4                                                                          | +4               | +4               | основные степени окисления                          |

#### Элементы группы ванадия

|                                                                                     |                  |                  |                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------------------------------|
| $_{23}\text{V}$                                                                     | $_{41}\text{Nb}$ | $_{73}\text{Ta}$ | конфигурация [благородный газ]( $n - 1$ ) $d^3ns^2$ * |
| 1.34                                                                                | 1.45             | 1.46             | атомный радиус (Å)                                    |
|  |                  |                  |                                                       |
| +2,+3,+4,+5                                                                         | +5               | +5               | основные степени окисления                            |

\* – электронная конфигурация ниобия имеет вид  $[\text{Kr}]4d^45s^1$

**Общие особенности d-элементов на примере элементов групп титана и ванадия.**

**Особенность 1.** При образовании ионов d-элементов первыми удаляются s-электроны (пример:  $\text{Ti}^{3+} [\text{Ar}]3d^14s^0$ ,  $\text{V}^{2+} [\text{Ar}]3d^34s^0$ ) (рис. 4.1).

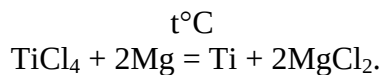


## 2.1. Основные минералы

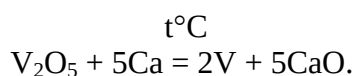
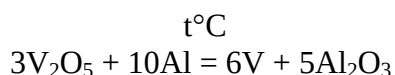
TiO<sub>2</sub> – рутил, FeTiO<sub>3</sub> – ильменит, CaTiO<sub>3</sub> – перовскит, ZrSiO<sub>4</sub> – циркон, ZrO<sub>2</sub> – бадделеит. Элементы группы ванадия рассеяны, собственных минералов практически не образуют.

## 2.2. Получение

*Группа титана* – очень прочные оксиды (алюминотермия непригодна), выделение из галогенидов восстановлением при помощи Mg, Ca, Na:

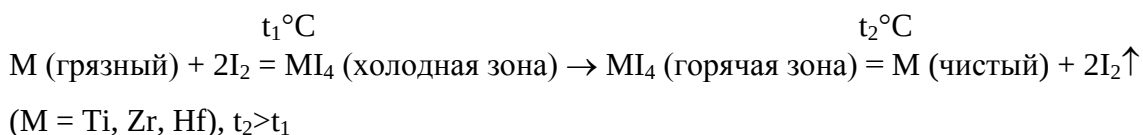


*Группа ванадия* – металлотермия из оксидов:



## 2.3. Очистка:

химические транспортные реакции.



$\text{V} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{VI}_2$  иодидное рафинирование.

## 3. Свойства простых веществ

### 3.1. Физические свойства

*Группа титана*

| <sup>22</sup> Ti | <sup>40</sup> Zr | <sup>72</sup> Hf |                                |
|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| 1667             | 1857             | 2230             | температура плавления (°C)     |
| 3285             | 4200             | 5200             | температура кипения (°C)       |
| 4.54             | 6.51             | 13.31            | плотность (г/см <sup>3</sup> ) |

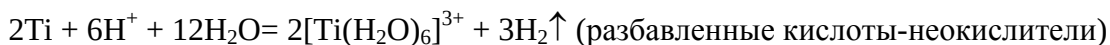
*Группа ванадия*

| <sup>23</sup> V | <sup>41</sup> Nb | <sup>73</sup> Ta |                                |
|-----------------|------------------|------------------|--------------------------------|
| 1920            | 2470             | 3000             | температура плавления (°C)     |
| 3400            | 4760             | 5500             | температура кипения (°C)       |
| 6.11            | 8.57             | 16.65            | плотность (г/см <sup>3</sup> ) |

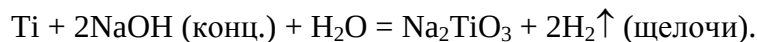
### 3.2. Химические свойства

Титан и ванадий – наиболее активные.

а) *Титан*



$t^\circ\text{C}$

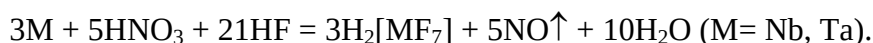
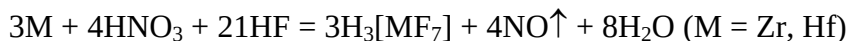


б) *Ванадий*

Только кислоты-окислители.



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



**Особенность 3.** 4d- и 5d-металлы характеризуются более высокими температурами плавления и кипения и большей химической устойчивостью по сравнению с 3d-металлами.

*Причина:* существенный вклад перекрывания d-орбиталей в образование химической связи в d-металлах. Чем больше главное квантовое число, тем больше протяженность d-орбиталей, тем больше область их перекрывания, тем выше температуры плавления и кипения и выше устойчивость к окислителям (Ti растворяется в разбавленных кислотах-неокислителях, Hf – только в смеси  $\text{HNO}_3$  (конц.) +  $\text{HF}$  (конц.)).

**Особенность 4.** Простые катионы d-элементов с зарядом не выше 3+ в водном растворе существуют в виде комплексных акваионов состава  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{z+}$  (например,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ).

### 4. Соединения в степени окисления +2

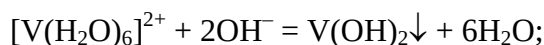
Ti (+2) – редко, в водном растворе не существует, известен оксид TiO.

V(+2) – более устойчив, катион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в водном растворе окрашен в фиолетовый цвет, гидроксид  $\text{V}(\text{OH})_2$  – коричневый.

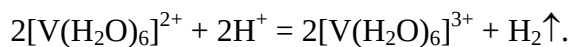
*Особенности соединений V(+2):*



а) Гидроксид проявляет только основные свойства, растворим в кислотах, осаждается из солей щелочами.



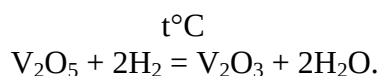
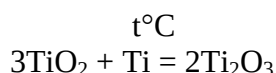
б) соли  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – очень сильные восстановители, разлагают даже воду



## 5. Соединения в степени окисления +3

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

*Получение:*



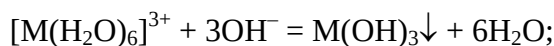
### 5.2. Гидроксиды и соли

Катионы состава  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  в водном растворе. Гидроксиды состава  $\text{M}(\text{OH})_3$ ;

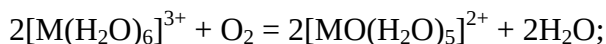
$\text{M} = \text{Ti}$  – фиолетовые,  $\text{M} = \text{V}$  – зеленые.

*Особенности соединений  $\text{M}(+3)$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ ):*

а) гидроксиды проявляют только основные свойства, растворимы в кислотах, осаждаются из солей щелочами



б) соли  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  восстановители, окисляются, например, кислородом воздуха.



в) сходство с солями алюминия – полный гидролиз при попытке получения карбоната и сульфида (см. «Соли алюминия»), образование квасцов, например,  $\text{KTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

## 6. Кластерные соединения

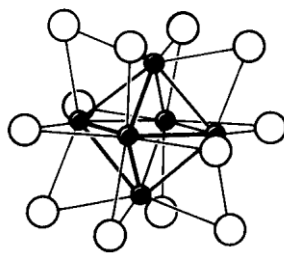
4d- и 5d-элементы в низких степенях окисления (в диапазоне от +2 до +3) часто образуют кластерные соединения (кластеры).

**Кластерное соединение** – соединение, в котором имеется остов, сформированный группой близкорасположенных и тесно связанных между собой атомов элемента-кластерообразователя. Частицы (молекулы, ионы) кластерных соединений содержат связи металл–металл и, как правило, высокосимметричны.

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

### 6.1. Строение

каркас  $\text{M}_6$  в виде октаэдра, над каждым ребром – атом хлора (рис. 4.2.)



**Рис. 4.2.** Строение кластерных катионов  $[M_6Cl_{12}]^{z+}$  ( $M = Nb, Ta$ ). Черными сферами показаны атомы  $M$ , белыми – атомы хлора.

## 6.2. Свойства.

- а) Связи  $M - M$ , магнитный момент близок к нулю.
- б) Атомы галогена, связанные в кластерный катион, не переходят в раствор и не осаждаются ионами серебра.

*Примечание:* в качестве противоионов, которые связаны с кластерным катионом лишь электростатически, могут выступать любые анионы (в том числе и галогенид-ионы). Эти анионы легко переходят в раствор и демонстрируют все характерные для них реакции.

**Особенность 5.**  $4d$ - и  $5d$ -элементы в низких степенях окисления склонны к образованию кластерных соединений со связями металл – металл. Такие соединения стабилизируются вследствие большой протяженности  $d$ -орбиталей (большая площадь их перекрывания) и наличия  $d$ -электронов на них.

### Домашнее задание

- Объясните, почему в рамках одной группы плотность  $5d$ -металла примерно в два раза больше, чем плотность  $4d$ -металла (см., например, данные для пар  $Zr - Hf$  и  $Nb - Ta$ ).
- Поясните, почему из раствора  $Ta_6Cl_{14}$  при добавлении раствора  $AgNO_3$  осаждается в виде  $AgCl$  только два атома хлора из 14.

### Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 56–166.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 229–297.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 575–579.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 207–227, 333–355.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 451–458, 493–497.

## Семинар 5. Элементы групп титана и ванадия – 2

### План семинара

1. Соединения элементов в степени окисления +4.
2. Соединения ванадия в степени окисления +5.
3. Формы существования титана и ванадия в зависимости от степени окисления и pH среды.
4. Пероксидные соединения титана и ванадия.

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

#### 1.1. Оксиды $\text{MO}_2$

*Получение:*

$\text{TiO}_2$ : природный минерал.

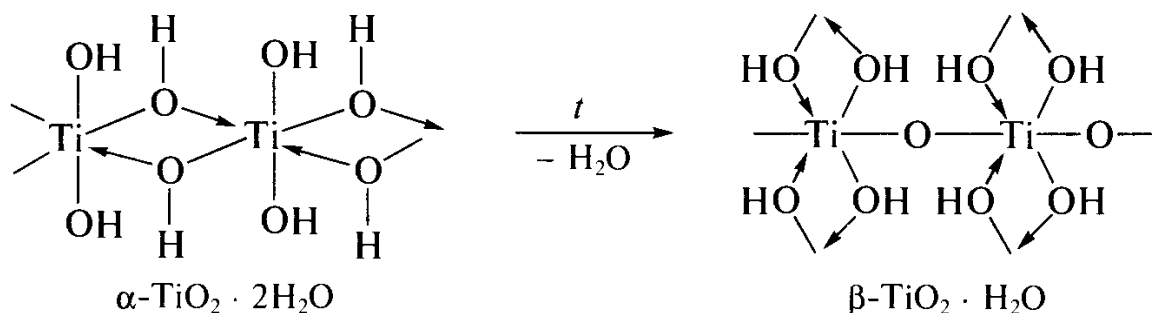
$\text{VO}_2$ :  $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 4\text{VO}_2$  (нагревание в вакуумированной ампуле).

#### 1.2. Гидроксиды и соли

*Особенности.*

- а) Соединения  $\text{Ti}(+4)$  – слабые окислители, соединения  $\text{V}(+4)$  могут быть и окислителями, и восстановителями.
- б) Гидроксиды ( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{VO}(\text{OH})_2$ ) амфотерны, растворяются и в кислотах, и в щелочах.
- в) Простые катионы ( $\text{M}^{4+}$ ) в водном растворе не существуют (причина – слишком большой заряд и малый радиус), образуются оксокатионы (титанил- и ванадил-) условной формулы  $\text{MO}^{2+}$  ( $[\text{MO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ).

#### 1.3. Титановые кислоты $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и их превращения (рис. 5.1)



**Рис. 5.1.** Превращения титановых кислот.

Аналогия с оловянными кислотами ( $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

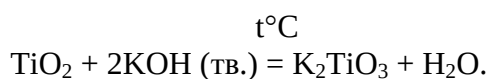
**Таблица 5.1.** Строение и свойства титановых кислот

| Титановая кислота          | $\alpha$                                                                                                                 | $\beta$                                   |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Условный состав            | $\text{TiO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$                                                                               | $\text{TiO}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ |
| Получение                  | На холоду                                                                                                                | При нагревании                            |
| Строение                   | гидроксильные мостики                                                                                                    | оксоловые мостики                         |
| Взаимодействие с кислотами | $\text{TiO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | Не реагирует                              |
| Взаимодействие со щелочами | $\text{TiO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- = [\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$                                | Не реагирует                              |

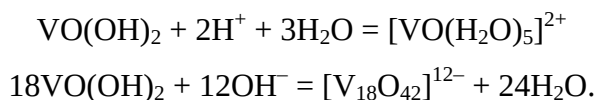
*Примечания:*

а) титановые кислоты и соли титанила бесцветны;

б) метатитанаты получают сплавлением:



#### 1.4. Гидроксиды и соли ванадия (+4)



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

**2.1. Оксид  $\text{V}_2\text{O}_5$**  – желто-оранжевого цвета.

*Получение:*  $2\text{NH}_4\text{VO}_3 = \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$  (нагревание на воздухе).

Нагревание в инертной атмосфере:  $18\text{NH}_4\text{VO}_3 = 6\text{V}_3\text{O}_7 + 16\text{NH}_3\uparrow + \text{N}_2\uparrow + 12\text{H}_2\text{O}\uparrow$ .

*Свойства:*

а) кислотный оксид, нерастворимый в воде, осаждается из раствора в виде  $\text{V}_2\text{O}_5 \bullet n\text{H}_2\text{O}$ ;

б) демонстрирует окислительные свойства  $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl} (\text{конц.}) = 2\text{VOCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ .

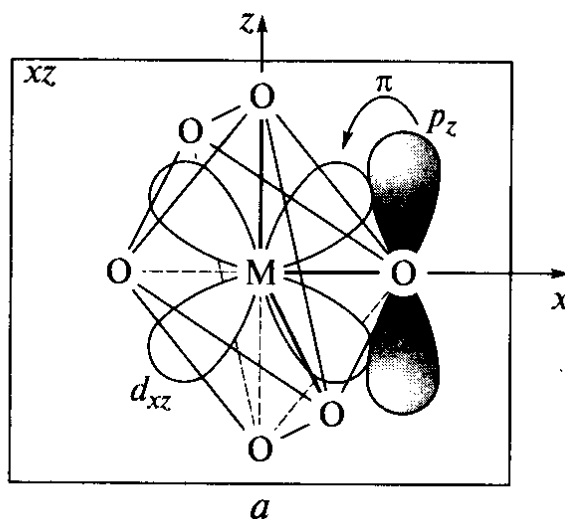
#### 2.2. Существование различных форм V(+5) в растворе

| Катионные формы                         | Изополианионы                                 | Анионные формы – аналоги фосфатов                            |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ | $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$           | $\text{VO}_4^{3-}, \text{V}_2\text{O}_7^{4-}, \text{VO}_3^-$ |
| (ванадин)                               | $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ |                                                              |
| красные                                 | оранжевые                                     | бесцветные                                                   |
|                                         |                                               |                                                              |

**Особенность 6.** Для соединений  $d$ -элементов в высоких степенях окисления характерно образование изо- и гетерополианионов.

**Изополианионы** – анионы, образованные металл-кислородными полиэдрами  $\text{MO}_n^{z-}$ , которые связаны через общие вершины или ребра и формируют единую частицу, например,  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ ,  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ . Изополисоединения – соединения, в состав которых входят изополианионы. В структуре изополианиона возможно образование пустот, в которых могут находиться другие атомы (гетероатомы). Такие анионы называются **гетерополианионами** (например,  $[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}]^{7-}$ ,  $[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ ), а содержащие их соединения – гетерополисоединениями.

Стабилизация изо- и гетерополианионов достигается посредством перекрывания вакантных  $d$ -орбиталей металла и заполненных  $2p$ -орбиталей кислорода по  $\pi$ -типу ( $p_\pi - d_\pi$  - связывание) (рис. 5.2), аналог  $p_\pi - p_\pi$  - связывания (например, в молекуле  $\text{BF}_3$ ).



**Рис. 5.2.** Схема реализации  $p_\pi - d_\pi$  - связывания в октаэдре  $\text{MO}_6$ .

Условия реализации  $p_\pi - d_\pi$  - связывания:

- наличие у атома  $d$ -элемента вакантных  $d$ -орбиталей (как правило, высшая степень окисления  $d$ -элемента, электронная конфигурация  $d^0$ );
- для данной степени окисления  $d$ -элемента должно быть типично координационное число 6 (октаэдр).

### 3. Формы существования титана и ванадия в зависимости от степени окисления и pH среды

**Таблица 5.2.** Формы существования титана в различных средах.

| Степень окисления Ti | +3                                       | +4                                         |
|----------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Кислая среда         | $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+*}$ |
| Нейтральная среда    | $\text{Ti}(\text{OH})_3$                 | $\text{TiO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Щелочная среда       | $\text{Ti}(\text{OH})_3$                 | $[\text{Ti}(\text{OH})_6]^{2-}$            |

\* – реальный состав частиц более сложен.

**Таблица 5.3.** Формы существования ванадия в различных средах.

| Степень окисления V | +2                                      | +3                                      | +4                                       | +5                                                                                  |
|---------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислая среда        | $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ | $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$                                             |
| Нейтральная среда   | $\text{V}(\text{OH})_2$                 | $\text{V}(\text{OH})_3$                 | $\text{VO}(\text{OH})_2$                 | $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ |
| Щелочная среда      | $\text{V}(\text{OH})_2$                 | $\text{V}(\text{OH})_3$                 | $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$     | $\text{VO}_4^{3-}$ , $\text{VO}_3^-$ , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$                  |

Спектр цветов при восстановлении ванадия (+5) действием  $\text{Zn}/\text{H}^+$  (в водном растворе)

$[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  (красный)  $\rightarrow [\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (голубой)  $\rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (зеленый)  $\rightarrow [\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (фиолетовый).

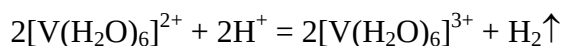
При стоянии на воздухе и действии окислителей – изменение окраски в обратной последовательности.

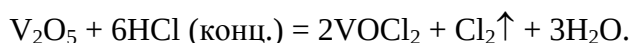
**Особенность 7.** Вниз по группе – рост устойчивости высших степеней окисления (пример: простые ионы  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  существуют даже в водных растворах, в то время как соединения Nb и Ta в аналогичных степенях окисления – только кластеры).

*Причина:* чем больше радиус атома *d*-элемента, тем дальше от ядра валентные электроны и тем больше степень их экранирования, тем легче процесс отрыва валентных электронов, тем устойчивее высокие степени окисления.

**Особенность 8.** Для одного и того же элемента, как правило, чем ниже степень окисления, тем более выражены восстановительные свойства.

*Пример:* ион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – сильный восстановитель (восстанавливает даже воду), ион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – умеренный восстановитель, ион  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, ион  $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  – сильный окислитель



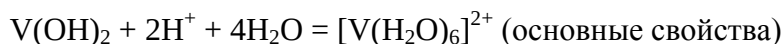


**Особенность 9.** Чем выше степень окисления элемента, тем ниже координационное число (обычно переход от октаэдра к тетраэдру).

*Пример:*  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – октаэдр,  $\text{VO}_4^{3-}$  – тетраэдр.

*Причина:* чем выше степень окисления, тем меньше электронов в атоме, тем меньше его радиус, тем меньшее координационное число для него характерно.

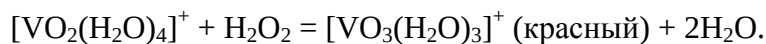
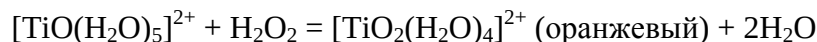
**Особенность 10.** Низкие степени окисления *d*-элементов – основные свойства, катионные формы  $\text{V}(\text{OH})_2$  – основание, в водном растворе существует катион  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , высокие степени окисления *d*-элементов – кислотные свойства, анионные формы ( $\text{V}_2\text{O}_5$  – кислотный оксид, в водном растворе существует анион  $\text{VO}_4^{3-}$ ).



*Причина:* в зависимости от степени окисления *d*-элемента М в группировке М – О – Н может преимущественно разрываться как связь М – О (основные свойства), так и связь О – Н (кислотные свойства).

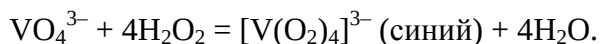
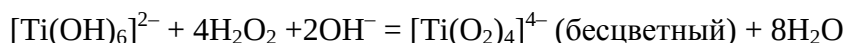
#### 4. Пероксидные соединения титана и ванадия

а) *Кислая среда – катионные формы*

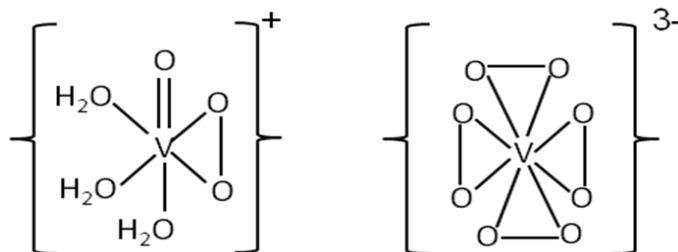


Строение иона  $[\text{VO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+ = [\text{VO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  показано на рис. 5.3 а).

б) *Щелочная среда – анионные формы (pH=14)*



Строение иона  $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$  показано на рис. 5.3 б).



**Рис. 5.3.** Строение пероксидных соединений ванадия: а) ион  $[\text{VO}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , кислая среда;

б) ион  $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ , щелочная среда.

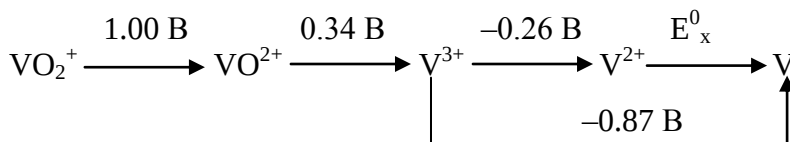
Образование пероксидных соединений – *качественная реакция* на титан (+4) и ванадий (+5).

**Особенность 11.** Для многих *d*-элементов характерно образование пероксидных соединений, которые характеризуются следующими особенностями.

- 1) Пероксидная группа  $O_2^{2-}$  замещает одну или несколько молекул воды в координационном окружении *d*-элемента.
- 2) Каждая пероксидная группа образует две связи с ионом *d*-элемента.
- 3) Чем больше рН, тем больше молекул воды в координационном окружении *d*-элемента замещается на пероксидные группы, что связано со смещением равновесия диссоциации пероксида водорода  $H_2O_2 \rightleftharpoons 2H^+ + O_2^{2-}$  вправо в щелочной среде.
- 4) Максимальное число пероксидных групп, которое способно координироваться вокруг иона *d*-элемента, равно четырем, в этом случае формула пероксидного аниона имеет вид  $[M(O_2)_4]^{z-}$ .

### Домашнее задание

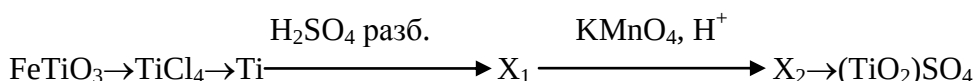
1. Проанализируйте диаграмму Латимера для ванадия ( $pH=0$ )



а) Рассчитайте  $E^0_x$ .

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

2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой используя минимальное количество стадий, установите неизвестные вещества, укажите условия проведения реакций:



### Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 56–166.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. — М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 229–297.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 575–579.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 207–227, 333–355.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 451–458, 493–497.



# Семинар 6. 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. Факторы, влияющие на термодинамическую устойчивость комплексов.
6. Теории, описывающие электронное строение комплексных соединений.
7. Электронное строение комплексных соединений с точки зрения МВС.

### 1. Основные понятия и определения

**1.1. Комплексные соединения** – соединения, в которых атом или ион (*центральный атом*) координирован одним или несколькими ионами или молекулами (*лигандами*), способными к самостоятельному существованию.

Например,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ;  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ;  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ .

**1.2. Внутренняя и внешняя сфера комплексного соединения.**

*Внутренняя сфера* – совокупность частиц, удерживающихся главным образом за счет ковалентного взаимодействия, *внешняя сфера* – за счет электростатического.

Например,



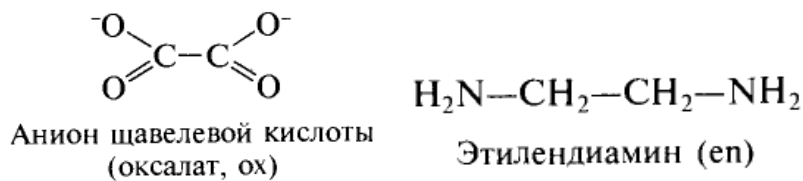
**1.3. Координационное число (КЧ)** – число химических связей, которые данный центральный атом образует с лигандами (2, 3, 4, 5, 6 и т.д.). Наиболее распространенные КЧ – 6 (полиэдр октаэдр); 4 – (полиэдр тетраэдр или квадрат).

Например,  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  (КЧ=6, октаэдр);  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (КЧ=4, квадрат);  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (КЧ=4, тетраэдр).

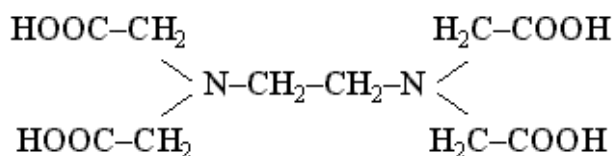
**1.4. Дентатность** – число химических связей, которые лиганд образует с каждым центральным атомом (моно-, би-, три-, тетра- и т.д.).

Например,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NaI}^-$  – монодентатные лиганды;

Бидентатные лиганды:



Тетрадентатный лиганд:



Анион этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, EDTA).

**Амбидентатность** – способность лиганда образовывать связи с центральным атомом через разные атомы.

Например,  $\text{SCN}^-$  (роданид-ион) - амбидентатный лиганд. В  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$  катион  $\text{Fe}^{3+}$  образует связь с атомом N роданид-иона, а в  $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$  - катион  $\text{Au}^+$  образует связь с атомом S роданид-иона.

## 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 ( $\text{H}_2\text{O}$  – аква,  $\text{NH}_3$  – 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:

$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$  – тетрагидроксобериллат натрия.

$(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$  – гексахлороплюмбат (IV) аммония

**2.2. Упражнение:** назовите следующие комплексные соединения

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{VF}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ ,  
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

### 3. Изомерия комплексных соединений

**Изомерия** - явление, заключающееся в существовании химических соединений (**изомеров**), одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам.

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

а) **ионизационная изомерия** – обмен частиц между внутренней и внешней сферами комплекса:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  и  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ;

б) **координационная изомерия** – разное распределение лигандов между комплексными катионом и анионом ( $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ );

в) **изомерия связи** – связывание амбидентатными лигандами через разные атомы ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(-\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  – *нитро* и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(-\text{ONO})]\text{Cl}_2$  – *нитрито*).

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

Условные обозначения:  $M$  – центральный атом,  $A, B, C, D$  – монодентатные лиганды,  $L$  – бидентатный лиганд.

1)  $KЧ=2$  (линейный комплекс) и  $KЧ=3$  (треугольный комплекс) – нет изомеров.

2)  $KЧ=4$ :

а) плоскоквадратная геометрия – состав  $[\text{MA}_2\text{B}_2]$  – *цис*- и *транс*-изомеры (рис. 6.1):

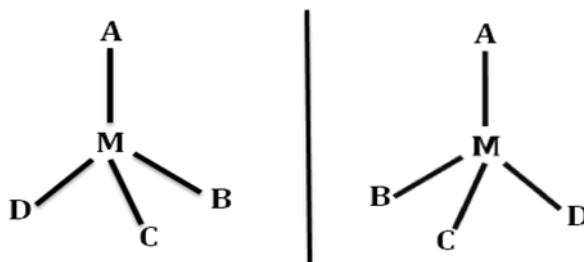
*цис*-изомер: одинаковые лиганды в соседних углах;

*транс*-изомер: одинаковые лиганды напротив друг друга;



**Рис. 6.1.** *Цис*- (а) и *транс*- (б) изомеры квадратного комплекса  $[\text{MA}_2\text{B}_2]$ .

б) тетраэдрическая геометрия (рис. 6.2) – состав  $[MABCD]$  – *оптические* (зеркальные) изомеры, относятся как предмет к своему изображению в зеркале (как левая и правая рука),  $M$  – асимметрический (хиральный) атом.



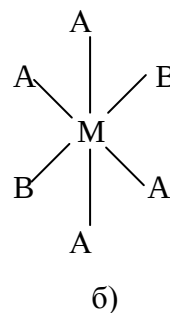
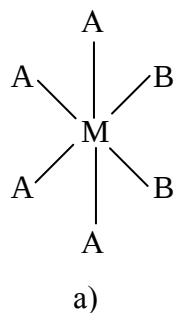
**Рис.6.2.** Оптические изомеры  $[MABCD]$ .

3) КЧ = 6

а) состав комплекса  $[MA_4B_2]$  – *цис*- и *транс*-изомеры (рис. 6.3).

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

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

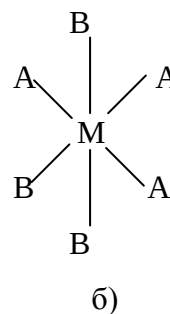
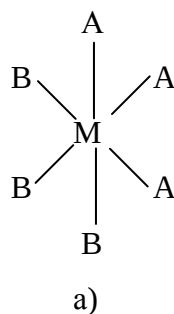


**Рис. 6.3.** *Цис*- (а) и *транс*- (б) изомеры октаэдрического комплекса  $[MA_4B_2]$ .

б) состав комплекса  $[MA_3B_3]$  – *гран*- и *ос*-изомеры (рис. 6.4).

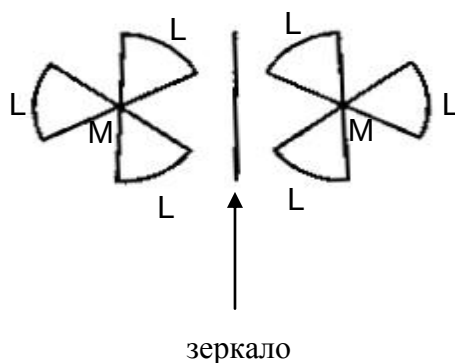
*Гран*-изомер (все  $\angle BMB = 90^\circ$ )

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



**Рис. 6.4.** *Гран*- (а) и *ос*- (б) изомеры октаэдрического комплекса  $[MA_3B_3]$ .

в) для бидентатных лигандов состав комплекса  $[ML_3]$  – *оптические* (зеркальные) изомеры (рис. 6.5).



**Рис. 6.5.** Зеркальные изомеры октаэдрического комплекса  $[ML_3]$ .

**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.

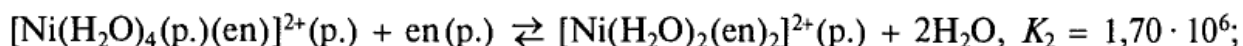
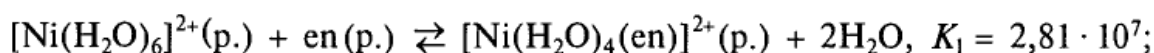
#### 4.2. Ступенчатые константы устойчивости



...



*Пример:* образование комплекса  $Ni(en)_3^{2+}$ :

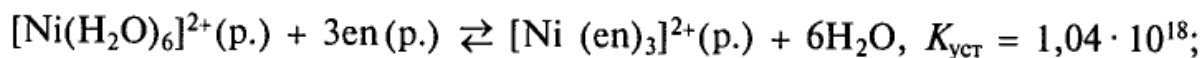


#### 4.3. Общая константа устойчивости



$$K_{уст.} = K_1 \bullet K_2 \bullet \dots \bullet K_i$$

*Пример:*



## 5. Факторы, влияющие на термодинамическую устойчивость комплексов.

**5.1. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)** (см. ниже).

**5.2. Хелатный эффект** – образование циклов приводит к выигрышу энтропии за счет увеличения числа частиц в ходе реакции комплексообразования:  $[MA_6] + 3L = [ML_3] + 6A$ ,  $A$  – монодентатный,  $L$  – бидентатный лиганды.

*Пример:*

$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O$ ,  $K_{уст.} = 1.6 \cdot 10^{35}$  (было 7 частиц, после реакции стало 7).

$[Co(H_2O)_6]^{3+} + 3en \rightleftharpoons [Co(en)_3]^{3+} + 6H_2O$ ,  $K_{уст.} = 4.9 \cdot 10^{48}$  (было 4 частицы, после реакции стало 7).

**5.3. Принцип ЖМКО** (жестких и мягких кислот и оснований). Мягкие кислоты и мягкие основания – молекулы или ионы, образующие с другими частицами преимущественно ковалентные связи. Жесткие кислоты и жесткие основания – молекулы или ионы, образующие с другими частицами преимущественно ионные связи. Центральный атом в комплексе – кислота (кислота Льюиса (акцептор электронной пары)); лиганд – основание (основание Льюиса (донор электронной пары)).

**Таблица 6.1.** Жесткие и мягкие кислоты и основания.

| Классы соединений | Жесткие                                                                                                                          | Промежуточные                                                                                                               | Мягкие                                                                                                                                             |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислоты           | $Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ , $Mn^{2+}$ ,<br>$Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Ti^{4+}$ ,<br>$Ln^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ | $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ,<br>$Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ ,<br>$Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ru^{2+}$ | $Hg^{2+}$ , $Hg_2^{2+}$ , $Cu^+$ ,<br>$Ag^+$ , $Au^+$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ ,<br>$Rh^+$ , $Ir^+$ , $Cd^{2+}$ , $Tl^+$ ,<br>$Tl^{3+}$ , $Pt^{4+}$ |
| Основания         | $F^-$ , $R_2O$ , $H_2O$ , $ROH$ ,<br>$RO^-$ , $RCO_2^-$ , $SO_4^{2-}$ ,<br>$NH_3$ , $NR_3$ , $Cl^-$                              | $Br^-$ , $py$                                                                                                               | $R_2S$ , $R_3P$ , $CN^-$ ,<br>$SCN^-$ , $CO$ , $I^-$ , $R_2S$ ,<br>$S^{2-}$                                                                        |

*Примечание.*  $R$  – алкильный радикал  $C_nH_{2n+1}$ ;  $py$  – пиридин.

**Правило:** наиболее устойчивы соединения, образованные жесткой кислотой и жестким основанием или мягкой кислотой и мягким основанием («подобное с подобным»).

*Пример:*  $Hg^{2+}$  – мягкая кислота;  $I^-$  – мягкое основание;  $Cl^-$  – жесткое основание (см. таблицу 6.1);  $K_{уст.} [HgCl_4]^{2-} = 1.66 \cdot 10^{15}$ , но  $K_{уст.} [HgI_4]^{2-} = 2.4 \cdot 10^{29}$ .

## 6. Теории, описывающие электронное строение комплексных соединений.

Существуют **три теории**, описывающие электронное строение комплексных соединений:

1. **Метод валентных связей (МВС)**. Применение метода валентных связей к описанию электронного строения комплексов – описывает только ковалентное взаимодействие между центральным атомом и лигандами.
2. **Теория кристаллического поля (ТКП)**. Учитывает только электростатическое (ионное) взаимодействие между центральным атомом и лигандами.
3. **Теория поля лигандов (ТПЛ)**. Применение метода молекулярных орбиталей к описанию электронного строения комплексов. Наиболее общий метод – учитывает ковалентные и ионные взаимодействия между центральным атомом и лигандами.

## 7. Электронное строение комплексных соединений с точки зрения МВС

### Основные положения:

1. Связь в комплексном соединении ковалентна и осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет перекрывания между вакантными орбиталями центрального атома и заполненными орбиталями лигандов.
2. Центральный атом – кислота Льюиса (акцептор электронной пары); лиганд – основание Льюиса (донор электронной пары).
3. Геометрия комплекса определяется типом гибридизации орбиталей центрального атома.  
*Основное правило:* количество орбиталей центрального атома, принимающих участие в гибридизации, равно количеству лигандов.

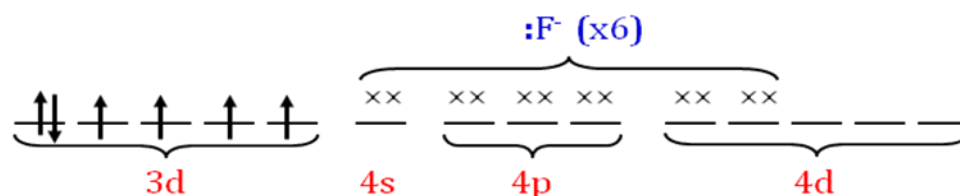
**Таблица 6.2.** Основные типы гибридизации:

| 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  | $sp^3d^2$ или $d^2sp^3$ | октаэдр     | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ( $sp^3d^2$ ) |

Для октаэдрических комплексов (КЧ = 6) возможны 2 типа комплексов: *внешнеорбитальный* комплекс ( $sp^3d^2$ ) или *внутриорбитальный* ( $d^2sp^3$ ).



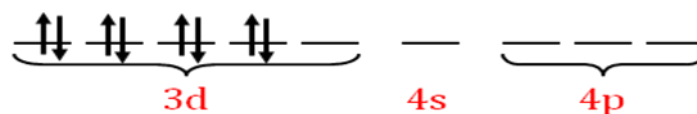




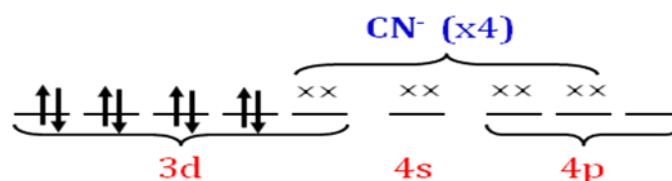
Таким образом,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  – внешнеорбитальный комплекс, тип гибридизации  $sp^3d^2$ .

в)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  – квадратный комплекс, тип гибридизации –  $dsp^3$  (см. таблицу 6.2), диамагнитный (выталкивается из магнитного поля, нет неспаренных электронов).

1. Находим электронную конфигурацию ЦА ( $\text{Ni}^{2+}$ ):  $\text{Ni} [\text{Ar}] 3d^8 4s^2 4p^0$ ;  $\text{Ni}^{2+} [\text{Ar}] 3d^8 4s^0 4p^0$ .
2. С учетом диамагнитности комплекса  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ , изображаем валентные орбитали  $\text{Ni}^{2+}$ :



3. С учетом типа гибридизации для квадратного комплекса располагаем электронные пары лигандов на свободные орбитали ЦА:



### Недостатки МВС.

1. Необходимо иметь дополнительные сведения по свойствам (магнитные свойства).
2. Нет обоснования существования  $sp^3d^2$  – гибридизации, так как  $4d$ -орбитали имеют существенно бóльшую энергию, чем  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ -орбитали.
3. Учитывает только образование  $\sigma$ -связей и не учитывает  $\pi$ -связи.
4. Не объясняет электронные спектры комплексов.

### 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  $\text{CoBr}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , при добавлении избытка раствора нитрата серебра образовалось 0.4 моль осадка бромида серебра. Напишите уравнение реакции, формулу комплексного соединения кобальта и назовите это его.

### Рекомендуемая литература

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов* Неорганическая химия: В 3-х т., Физико-химические основы неорганической химии. Т. 1, Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, стр. 189–193; 203–205.

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, стр. 28–31.

*Н. С. Ахметов* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, стр. 107–112.

*Д. Шрайвер, П. Эткинс* Неорганическая химия. Том 1, — Издательство "Мир", 2004, стр. 330–357

## Семинар 7. Комплексные соединения – 2

### План семинара

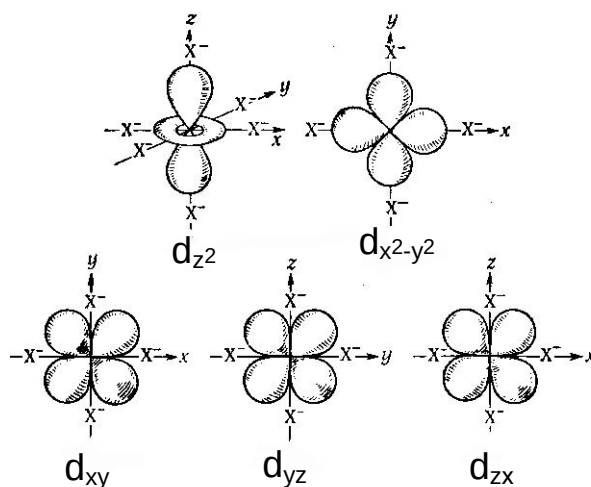
1. Основы теории кристаллического поля (ТКП).
2. Применение ТКП к октаэдрическим комплексам.
3. Применение ТКП к тетраэдрическим комплексам.
4. Факторы, влияющие на величину параметра расщепления ( $\Delta$ ).
5. Распределение электронов по  $d$ -орбиталям. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).
6. Эффект Яна-Теллера.
7. Квадратные комплексы.
8. Следствия из ТКП.
9. Окраска комплексов.

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

#### 1.1. Общие положения.

1) ТКП рассматривает чисто *электростатическое* взаимодействие между лигандами и электронами, находящимися на  $d$ -орбиталях центрального атома. Лиганды представляются точечными (не имеют размера) отрицательными зарядами.

Для понимания необходимо знать расположение  $d$ -орбиталей в пространстве. Всего существует пять  $d$ -орбиталей (**рис. 7.1**), имеющих в отсутствие лигандов одинаковую энергию (т.е. они вырождены по энергии).

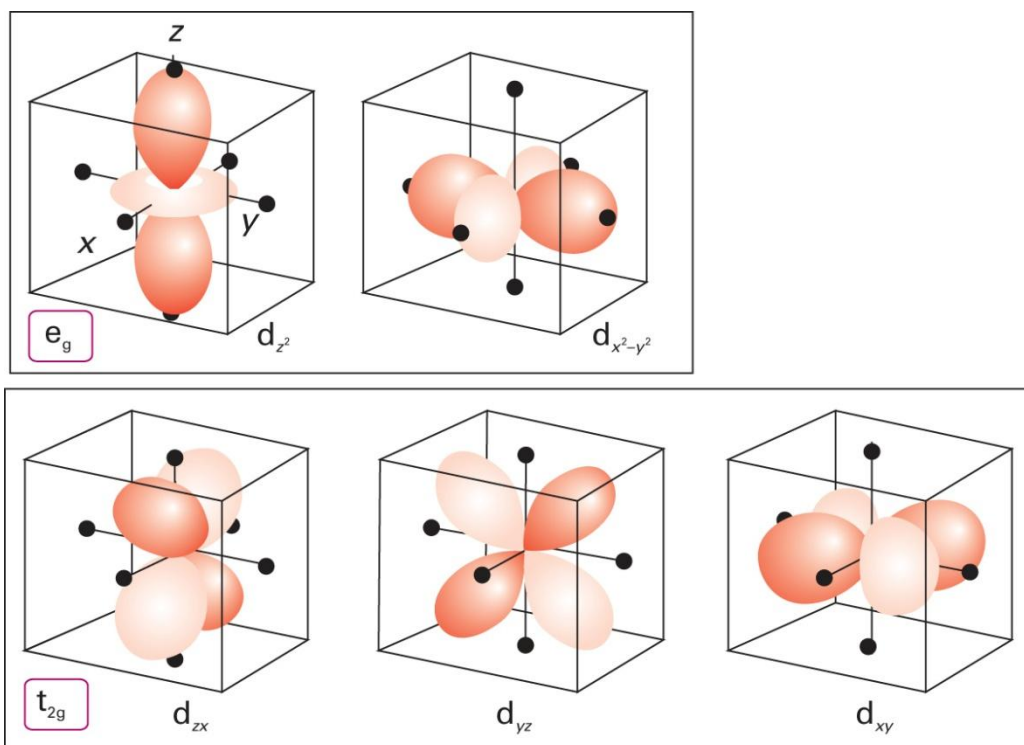


**Рис. 7.1.** Форма  $d$ -орбиталей атома и их расположение в пространстве относительно декартовых осей координат.

2) В присутствии лигандов, в зависимости от их геометрического расположения вокруг центрального атома (от КЧ и полиэдра), происходит либо понижение, либо повышение энергии некоторых из пяти  $d$ -орбиталей. При этом действует **правило**: чем ближе электроны на  $d$ -орбиталях ЦА находятся к лигандам, тем больше энергия соответствующих  $d$ -орбиталей, чем дальше – тем ниже (такие орбитали стабилизируются по энергии).

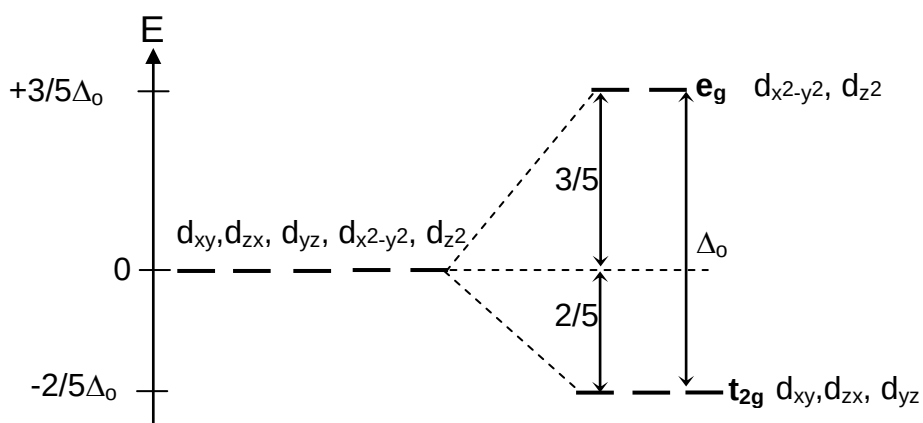
## 2. Применение ТКП к октаэдрическим комплексам.

В этом случае шесть лигандов располагаются вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Таким образом, электроны, находящиеся на  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ , непосредственно направлены к лигандам (рис. 7.2), отталкиваются от лигандов в максимальной степени и энергия этих  $d$ -орбиталей повышается. Эти орбитали обозначают символом  $e_g$ . Электроны на оставшихся трех  $d$ -орбиталях ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$ ) находятся дальше от лигандов и энергия этих  $d$ -орбиталей повышается. Эти орбитали обозначают символом  $t_{2g}$ .



**Рис. 7.2.** Расположение  $d$ -орбиталей центрального атома (находится в начале декартовой системы координат) и лигандов (черные сферы) для октаэдрических комплексов.

Схематически изменение энергии пяти  $d$ -орбиталей в октаэдрическом комплексе представлено на **рисунке 7.3**.



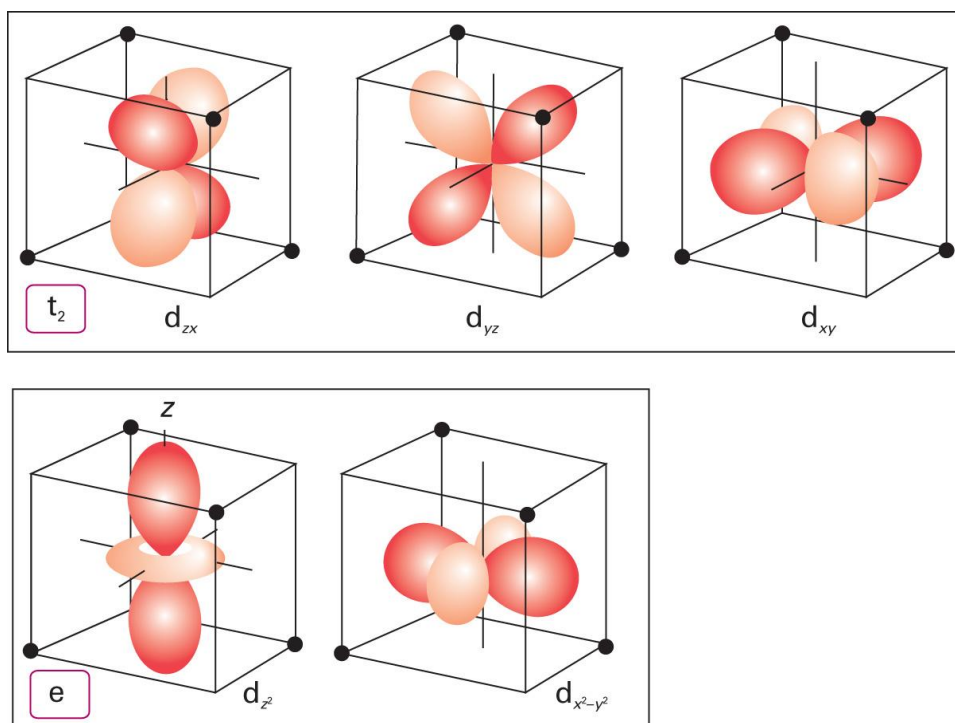
**Рис. 7.3.** Расщепление  $d$ -орбиталей центрального атома в октаэдрическом поле лигандов.

Как видно из рисунка, две группы  $d$ -орбиталей,  $t_{2g}$  и  $e_g$ , отличаются по энергии друг от друга на величину  $\Delta_o$ , называемую *параметром расщепления октаэдрическим полем*.

*Правило:* энергия  $t_{2g}$ -орбиталей понижается относительно энергии исходных  $d$ -орбиталей на величину  $2/5\Delta_o$ , тогда как энергия  $e_g$ -орбиталей повышается на  $3/5\Delta_o$ .

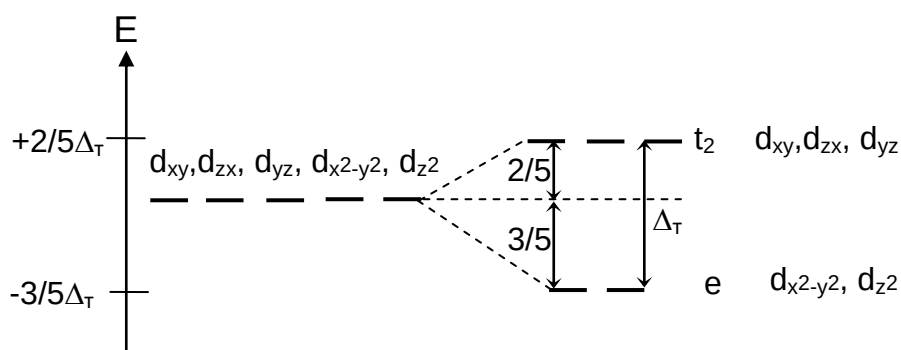
### 3. Применение ТКП к октаэдрическим комплексам.

Схема расположения лигандов в тетраэдрическом комплексе относительно  $d$ -орбиталей центрального атома представлена на **рис. 7.4**.



**Рис. 7.4.** Расположение  $d$ -орбиталей центрального атома (находится в начале декартовой системы координат) и лигандов (черные сферы) для тетраэдрических комплексов.

В отличие от октаэдрического комплекса, ни одна из  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом комплексе не направлена непосредственно на лиганды. Видно, что электроны, находящиеся на  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$  орбиталях оказываются в этот раз дальше от лигандов, тогда как на  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$  – ближе. Таким образом, энергия  $d_z^2$  и  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей – понижается (эти орбитали имеют одинаковую энергию и обозначаются  $e$ , тогда как  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  и  $d_{zx}$ , обозначаемых  $t_2$ , повышается. Изменение энергии  $d$ -орбиталей в тетраэдрическом комплексе представлено на **рис. 7.5**.



**Рис. 7.5.** Расщепление  $d$ -орбиталей центрального атома в тетраэдрическом поле лигандов.

В этом случае разница в энергиях между  $e$ - и  $t_2$ -орбиталями  $\Delta_T$ , называется *параметром расщепления тетраэдрическим полем*.

*Правило:* энергия  $e$ -орбиталей понижается относительно энергии исходных  $d$ -орбиталей на величину  $3/5\Delta_T$ , тогда как энергия  $t_2$ -орбиталей повышается на  $2/5\Delta_T$ .

Из-за меньшего количества лигандов и их менее эффективного расположения вокруг центрального атома  $\Delta_T$  всегда меньше  $\Delta_o$ . Связь между  $\Delta_T$  и  $\Delta_o$ :  $\Delta_T = 4/9 \Delta_o$ . Поэтому тетраэдрические комплексы всегда менее устойчивы, чем октаэдрические.

#### 4. Факторы, влияющие на величину параметра расщепления ( $\Delta$ ).

##### 4.1. Природа центрального атома

а) *Вниз по группе.* При переходе от  $3d$ - к  $4d$ - и  $5d$ -элементам размеры  $d$ -орбиталей увеличиваются, отталкивание электронов, находящихся на  $d$ -орбиталях центрального атома, и лигандов возрастает, и  $\Delta_o$  растет  $3d < 4d < 5d$ .

Пример:  $\Delta_o [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 274 \text{ кДж/моль}$ ;  $\Delta_o [\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 408 \text{ кДж/моль}$ ;

$\Delta_o [\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 490 \text{ кДж/моль}$ .

2) *С ростом заряда центрального атома.* Чем больше заряд центрального атома, тем меньше его ионный радиус, тем ближе подходят лиганды, тем больше отталкивание между электронами на  $d$ -орбиталях центрального атома и лигандами, тем больше энергия расщепления.

*Правило:* с ростом заряда центрального атома на единицу  $\Delta_o$  растет на  $\sim 50\%$ .

## 4.2. Природа лиганда

На основании экспериментальных данных составлен *спектрохимический ряд* лигандов (рис. 7.6). ТКП не объясняет порядок расположения лигандов в этом ряду, это делает только ТПЛ. Лиганды сильного поля имеют высокие величины  $\Delta$ , слабого – низкие.

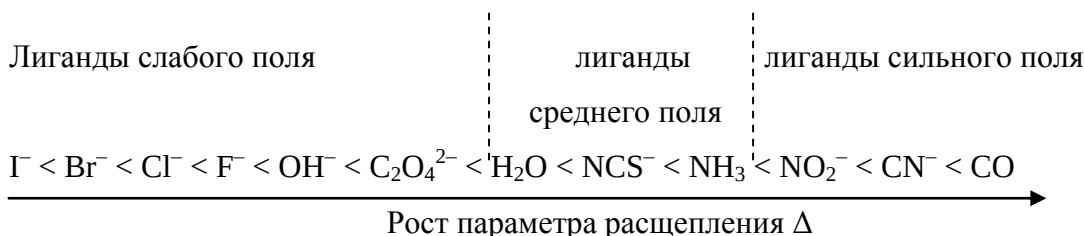


Рис. 7.6. Спектрохимический ряд лигандов.

## 5. Распределение электронов по $d$ -орбиталям. Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП).

Рассмотрим заполнение  $d$ -орбиталей центрального атома электронами в октаэдрическом комплексе. При заполнении действуют: а) принцип минимальной орбитальной энергии (заполняются сначала орбитали, имеющие минимальную энергию – в данном случае  $t_{2g}$ ) и б) правило Хунда (максимальный спин). Для электронных конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$  и  $d^3$  распределение электронов по  $d$ -орбиталям центрального атома изображено на рис.7.7:

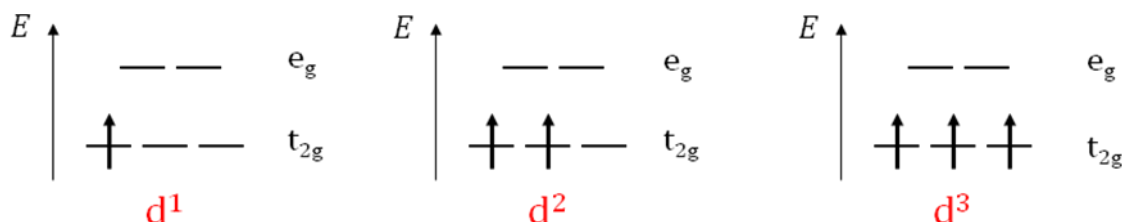


Рис.7.7. Распределение электронов по  $d$ -орбиталям центрального атома для электронных конфигураций  $d^1$ ,  $d^2$  и  $d^3$ .

Это распределение обозначают как  $t_{2g}^1 e_g^0$  ( $d^1$ );  $t_{2g}^2 e_g^0$  ( $d^2$ );  $t_{2g}^3 e_g^0$  ( $d^3$ ). В случае электронной конфигурации  $d^4$  существуют 2 варианта распределения электронов по  $d$ -орбиталям (рис.7.8).



**Рис. 7.8.** Варианты распределения электронов по  $d$ -орбиталям центрального атома для электронной конфигурации  $d^4$ .

В первом случае расположение электронов отвечает правилу Хунда, а во втором – минимуму орбитальной энергии.

*Правило:* если имеются 2 варианта распределения электронов по  $d$ -орбиталям, то вариант с максимальным числом неспаренных электронов называется **высокоспиновой** конфигурацией (высокоспиновый комплекс), а с минимальным – **низкоспиновой** (низкоспиновый комплекс).

*Пример:* электронная конфигурация  $t_{2g}^3 e_g^1$  – высокоспиновая;  $t_{2g}^4 e_g^0$  – низкоспиновая.

В случае низкоспиновой конфигурации часть электронов спаривается. Это невыгодно энергетически, так как электроны имеют одинаковый заряд и отталкиваются. Соответственно, для их спаривания нужно затратить энергию (энергия спаривания  $P$ ). Энергия спаривания электронов  $P$  практически не зависит от электронной конфигурации центрального атома и составляет 200-300 кДж/моль, но уменьшается при переходе от 3d- к 4d- и 5d-элементам ( $d$ -орбитали увеличиваются в размере и на них больше места для электронов).

*Правило:* **высокоспиновый комплекс образуется тогда, когда параметр расщепления ( $\Delta$ ) меньше, чем энергия спаривания ( $P$ ):  $\Delta < P$ ; низкоспиновый -  $\Delta > P$ .**

### Важные выводы.

1). Комплексы с лигандами сильного поля (см. спектрохимический ряд) имеют высокие  $\Delta$  и являются низкоспиновыми, тогда как для лигандов слабого поля реализуются высокоспиновые комплексы.

*Пример:* октаэдрические комплексы:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  – низкоспиновый комплекс (распределение электронов по  $d$ -орбиталям  $\text{Fe}^{3+} t_{2g}^5 e_g^0$ ),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – высокоспиновый комплекс (распределение электронов по  $d$ -орбиталям  $\text{Fe}^{3+} t_{2g}^3 e_g^2$ ).



2). Комплексы  $4d$ - и  $5d$ -элементов – низкоспиновые, по сравнению с комплексами  $3d$ -элементов.

3). Не существует низкоспиновых тетраэдрических комплексов, так как  $\Delta_T$  всегда меньше  $P$ .

**Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)** – величина, характеризующая энергетическое предпочтение данного распределения электронов центрального атома по  $d$ -орбиталям в комплексе по отношению к невырожденному состоянию в отсутствие лигандов.

Энергетическое состояние центрального атома в отсутствие лигандов принимается за нулевую отметку отсчета ЭСКП, отсюда  $\text{ЭСКП} \leq 0$ :  $\text{ЭСКП} < 0$  – стабилизация есть,  $\text{ЭСКП} = 0$  – стабилизации нет.

*Пример:* Для высокоспинового комплекса с центральным атомом в электронной конфигурации  $d^4 (t_{2g}^3 e_g^1)$   $\text{ЭСКП} = -2/5\Delta_o \bullet 3 + 3/5\Delta_o \bullet 1 = -3/5\Delta_o$ . Для низкоспинового ( $t_{2g}^4 e_g^0$ )  $\text{ЭСКП}' = -2/5\Delta'_o \bullet 4 + P \bullet 1 = -8/5\Delta'_o + P$ . При этом  $\Delta'_o > \Delta_o$ .

**Таблица 7.1.** Зависимость величины ЭСКП от электронной конфигурации центрального атома и силы поля лиганда для октаэдрических комплексов

| Электронная<br>конфигурация<br>центрального атома | Слабое<br>поле ( $\Delta_o$ ) |                | Сильное<br>поле ( $\Delta'_o$ ) |                       |
|---------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|---------------------------------|-----------------------|
|                                                   | 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:

а) величина энергии спаривания ( $P$ ) рассчитывается по отношению к конфигурации центрального атома в исходном (невыврожденном) состоянии.

*Пример:* в случае комплексов с центральным атомом в электронной конфигурации  $d^6$  в отсутствие лигандов уже имеются 2 спаренных электрона на  $d$ -орбиталях:



Поэтому в случае высокоспинового октаэдрического комплекса ( $t_{2g}^4 e_g^2$ )

$$\text{ЭСКП} = -2/5\Delta_o \bullet 4 + 3/5\Delta_o \bullet 2 = -2/5\Delta_o, \text{ а не } -2/5\Delta_o + P!$$

б) для конфигураций центрального атома  $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$  сила поля лигандов не влияет на порядок заполнения электронами  $d$ -орбиталей;

в) для пар  $d^1$  и  $d^6$ ;  $d^2$  и  $d^7$ ;  $d^3$  и  $d^8$ ;  $d^4$  и  $d^9$  в слабом поле величины ЭСКП равны;

г) ЭСКП для конфигураций  $d^5$  (слабое поле) и  $d^{10}$  равна нулю. Поэтому энергетический выигрыш при образовании комплекса отсутствует, и может происходить стабилизация тетраэдрических комплексов по сравнению с октаэдрическими, если центральный атом мал по размерам, а лиганды велики. *Пример:*  $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ ;  $[\text{FeCl}_4]^-$ .

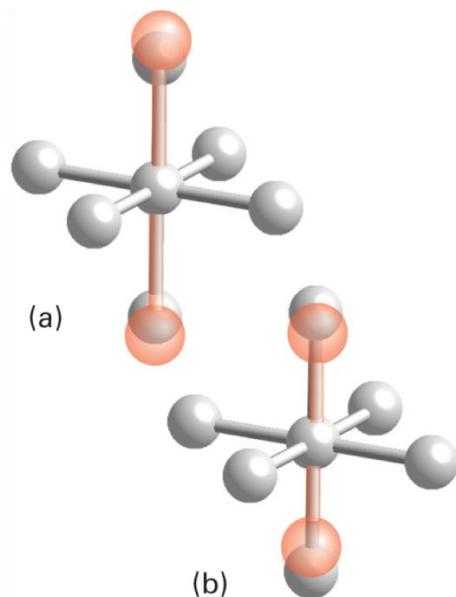
## 6. Эффект Яна-Теллера

**Формулировка:** Вырожденное электронное состояние нелинейной молекулярной системы неустойчиво, и геометрия системы может подвергаться искажению, понижающему ее симметрию и снимающему вырождение.

*Пример:* для октаэдрических комплексов с центральным атомом в электронной конфигурации  $d^1$  единственный электрон располагается на трижды вырожденных  $t_{2g}$ -орбиталях (см. рис. 7.7), т.е. такая система является вырожденной. Действительно, электрон может располагаться как на  $d_{xy}$ -, так и на  $d_{yz}$ - или  $d_{zx}$ -орбиталях. При этом его энергия будет одинакова. Поэтому, в соответствии с теоремой Яна-Теллера, октаэдрический комплекс не должен быть правильным (иметь все 6 одинаковых расстояний металл–лиганд) – должно произойти изменение длин связей в октаэдре, чтобы в структуре появились различные расстояния металл–лиганд.

### Важные замечания.

а) Теорема Яна-Теллера не предсказывает как будет происходить искажение координационного окружения вокруг центрального атома и снятие вырождения. Однако в случае октаэдрических комплексов наиболее часто наблюдается удлинение двух аксиальных связей в октаэдре (случай **а**) на рис. 7.9).



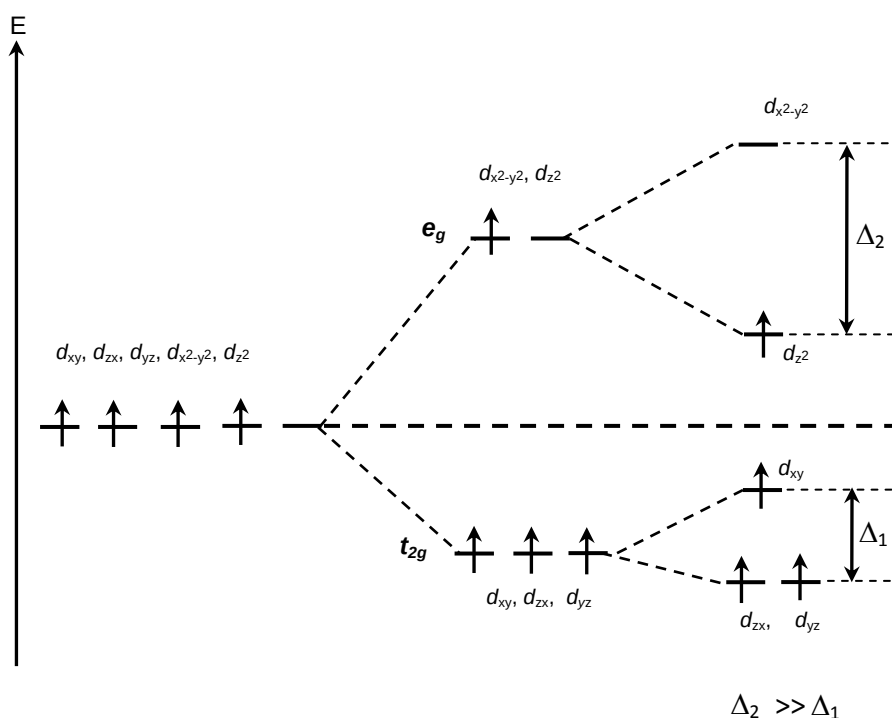
**Рис. 7.9.** Варианты искажения октаэдрических комплексов переходных элементов. Случай *a)* отвечает удлинению аксиальных связей металл–лиганд; случай *b)* – сжатию.

б) Наиболее сильно эффект Яна-Теллера наблюдается при наличии вырождения  $e_g$ -орбиталей. Это отвечает электронной конфигурации  $d^4$  в слабом поле лигандов  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) и  $d^9 - t_{2g}^6 e_g^3$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) – «Ян-Теллеровские ионы». В этом случае наблюдается аксиальное растяжение октаэдра (рис. 7.9, случай *a)*). *Примером* аксиального сжатия октаэдра (**рис. 7.9, случай *b)***) служит комплекс  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ( $d^1$ ,  $t_{2g}^1 e_g^0$ ). В этом случае, поскольку снимается вырождение  $t_{2g}$ -орбиталей, эффект очень слабый.

*Пример:* растяжение октаэдра – аксиальное удлинение октаэдра (рис. 7.9, случай *a)*):

а) электростатическое отталкивание электронов на  $d$ -орбиталях, имеющих  $z$ -компоненту ( $d_{z^2}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{yz}$ ) и лигандов уменьшается, так как расстояния металл–лиганд вдоль оси  $z$  растут.

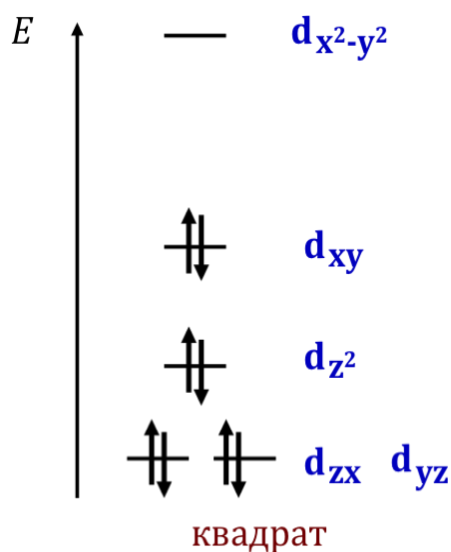
б) Таким образом, происходит понижение (стабилизация) энергии орбиталей, имеющих  $z$ -компоненту, а остальных ( $d_{x^2-y^2}$  и  $d_{xy}$ ) – повышается (**рис. 7.10**).



**Рис. 7.10.** Проявление эффекта Яна-Теллера (растяжение октаэдра) для конфигурации  $d^4$  в слабом поле. Энергия высшей занятой орбитали ( $d_{z^2}$ ) уменьшилась по сравнению с неискаженным состоянием.

## 7. Квадратные комплексы

Образование квадратного комплекса можно рассматривать как предельный случай растяжения октаэдра, т.е. удаление двух лигандов на бесконечно большое расстояние от центрального атома. При этом энергия  $d_{xy}$ -орбитали оказывается выше, чем у  $d_z^2$ -орбитали (рис. 7.11).



**Рис. 7.11.** Расщепление  $d$ -орбиталей в квадратном комплексе для случая электронной конфигурации  $d^8$ .

### Особенности квадратных комплексов

- а) орбиталь  $d_{x^2-y^2}$  имеет очень высокую энергию, поэтому все квадратные комплексы низкоспиновые;
- б) разница в энергиях  $d_{xy}$ - и  $d_{x^2-y^2}$ - орбиталей равна точно  $\Delta_o$ , так как они обе не содержат  $z$ -компоненту;
- в) квадратные комплексы немногочисленны, в основном они встречаются среди комплексов  $d$ -элементов с электронными конфигурациями  $d^8$  ( $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $Cu^{3+}$ ,  $Au^{3+}$ ) и  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ );
- г) по сравнению с тетраэдрическими комплексами (также КЧ = 4), квадратные комплексы предпочтительно образуются в том случае, когда параметр расщепления полем ( $\Delta$ ) имеет большую величину: 1) лиганды сильного поля; 2) комплексы  $4d$ - и  $5d$ -элементов.

*Пример:*

Комплекс  $[NiCl_4]^{2-}$  – тетраэдрический ( $Cl^-$  – лиганд слабого поля);  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  – квадратный ( $CN^-$  – лиганд сильного поля). Комплекс  $[PtCl_4]^{2-}$  – квадратный, так как  $Pt$  –  $5d$ -элемент.

### 8. Следствия из ТКП.

- 1) Термодинамическая устойчивость комплекса напрямую коррелирует с его величиной ЭСКП. Чем больше ЭСКП, тем более термодинамически устойчив комплекс.
- 2) Эффективный магнитный момент ( $\mu_{эфф}$ ) (чисто спиновое значение) комплекса рассчитывается по формуле:  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ , где  $n$  – число неспаренных электронов. Единицы измерения магнитного момента – магнетоны Бора (мБ). Зная магнитный момент комплекса, можно предсказать, высоко- или низкоспиновый комплекс образуется.

*Пример:* для комплекса  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ :  $Fe^{3+} 3d^5$ , комплекс низкоспиновый (так как  $CN^-$  – лиганд сильного поля),  $t_{2g}^5 e_g^0$ ,  $\mu = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73$  мБ.

Для комплекса  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ :  $Fe^{3+} 3d^5$ , комплекс высокоспиновый (так как  $H_2O$  – лиганд слабого поля),  $t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $\mu = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92$  мБ.

### 9. Окраска комплексов.

**9.1.** Окраска комплексов  $d$ -элементов главным образом связана с переходами электрона с одной  $d$ -орбитали на другую. Энергии электронных  $d-d$  переходов часто соответствуют видимой части спектра, поэтому большинство соединений  $d$ -элементов окрашены (поглощается основной цвет, видим дополнительный, **рис. 7.12**).



**Рис. 7.12.** «Колесо Ньютона». Основной и дополнительный цвета располагаются на противоположных концах колеса.

*Пример.*

Окраска комплекса  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $3d^1$  – фиолетовая и связана с переходом электрона с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -орбиталь. В соответствии с «Колесом Ньютона», дополнительным к фиолетовому является желтый. Поэтому энергия перехода электрона  $t_{2g} \rightarrow e_g$  в  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  отвечает желтому цвету.

**9.2.** Интенсивность окраски октаэдрических комплексов мала, так как  $d-d$  переходы, связанные с переходами электронов с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -орбитали, в них запрещены в соответствии со спектроскопическими правилами (переходы между орбиталями с одинаковой четностью запрещены).

**9.3.** Октаэдрические комплексы, содержащие  $d$ -элемент в электронной конфигурации  $d^5$  в высокоспиновом состоянии слабо окрашены, т.к. переход электрона с  $t_{2g}$ - на  $e_g$ -орбиталь в этом случае должен происходить со сменой спина электрона. Такие переходы также запрещены правилами спектроскопии.

*Пример:* аквакомплекс  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – бледно-розовый.

**9.4.** Более интенсивная окраска наблюдается:

- в комплексах, в которых присутствует Ян-Теллеровское искажение октаэдра;
- тетраэдрических комплексах, так как нет запрета по симметрии, поскольку в тетраэдре нет центра симметрии.

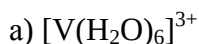
*Пример:* соли  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (например, медный купорос) – ярко-синие; тетраэдрический комплекс кобальта  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  – интенсивно синий, а  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – бледно-розовый.

**9.5.** Окраска комплексов, содержащих катионы элементов в электронной конфигурации  $d^0$ , связана с электронными переходами между заполненными орбиталями лигандов и пустыми орбиталями центрального атома (так называемые комплексы с переносом заряда).

*Пример:* интенсивно окрашенные ионы  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и т.д.

### *Домашнее задание*

1. Постройте диаграммы расщепления  $d$ -орбиталей следующих октаэдрических комплексов, рассчитайте их ЭСКП (в единицах  $\Delta_o$ ) и эффективные магнитные моменты:



2. Постройте диаграммы расщепления  $d$ -орбиталей следующих комплексов:



### **Рекомендуемая литература**

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов* Неорганическая химия: В 3-х т., Физико-химические основы неорганической химии. Т. 1, Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, 193-201.

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов* Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, стр. 32-42.

*Н. С. Ахметов* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, стр. 550-570.

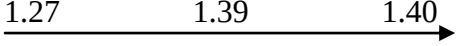
*Д. Шрайвер, П. Эткинс* Неорганическая химия. Том 1, — Издательство "Мир", 2004, стр. 357-372.

## Семинар 8. Элементы группы хрома – 1

### План семинара

1. Характеристика элементов
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Соединения хрома в степени окисления +2
5. Соединения хрома в степени окисления +3

### 1. Характеристика элементов

|                                                                                   |                    |                   |                                                        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|
| ${}_{24}\text{Cr}$                                                                | ${}_{42}\text{Mo}$ | ${}_{74}\text{W}$ | конфигурация [благородный газ]( $n - 1$ ) $d^5ns^{1*}$ |
| 1.27                                                                              | 1.39               | 1.40              | атомный радиус (Å)                                     |
|  |                    |                   |                                                        |
| +2, +3, +6                                                                        | +6                 | +6                | основные степени окисления                             |

\* – электронная конфигурация вольфрама имеет вид  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^46s^2$

*Особенности химии элементов группы хрома:*

- а) типичные  $d$ -элементы: разнообразие степеней окисления, уменьшение химической активности простых веществ вниз по группе;
- б) увеличение устойчивости соединений в высшей степени окисления вниз по группе: 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 (у Mo и W) и соединений с кратными связями металл–металл для элементов в низких степенях окисления.

### 2. Нахождение в природе и получение

Встречаются в виде сложных оксидов и сульфидов, но не в свободном состоянии.

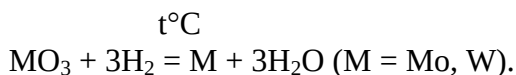
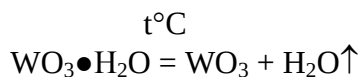
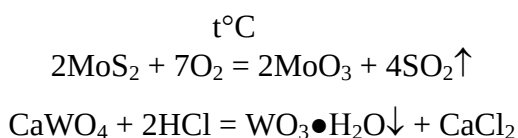
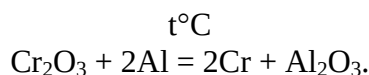
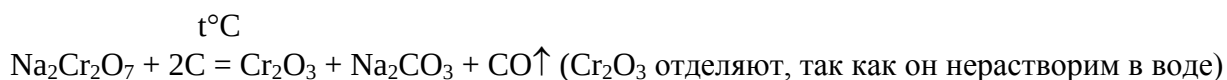
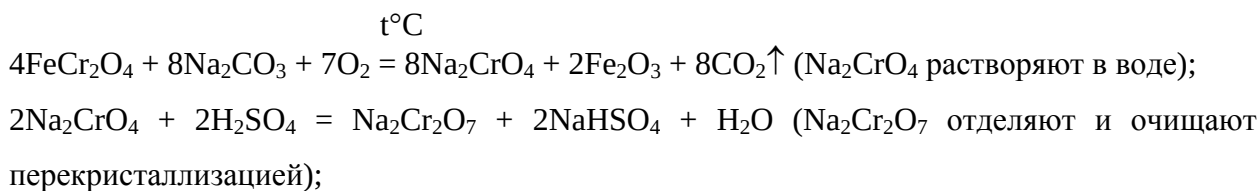
#### 2.1. Основные минералы

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



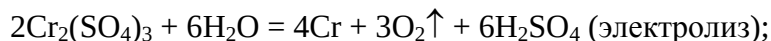
## 2.2. Получение

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



## 2.3. Очистка

а) хром – электролитическое рафинирование



б) молибден и вольфрам – специальные методы (дуговая или электронно – лучевая плавка в вакууме).

## 3. Свойства простых веществ

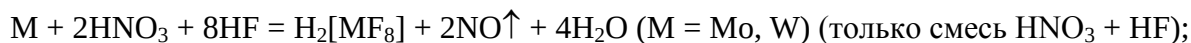
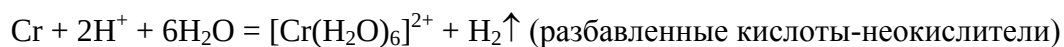
### 3.1. Физические свойства:

а) высокая прочность и твердость;

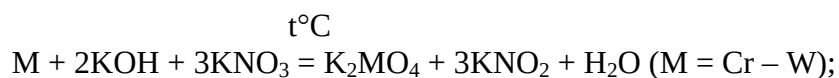
б) вольфрам – самый тугоплавкий металл ( $T_{\text{пл.}} = 3410^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.2. Химические свойства:

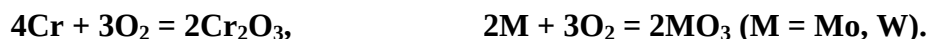
а) взаимодействие с кислотами – активность падает вниз по группе



б) взаимодействие со щелочами – только сплавление в присутствии окислителей



в) окисление кислородом – до устойчивых степеней окисления

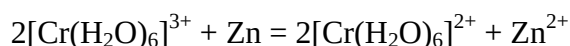


#### 4. Соединения хрома в степени окисления +2

*Получение:*

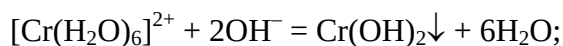
а) из металлического хрома – растворение в кислотах-неокислителях (см. выше);

б) восстановление соединений Cr(+3)

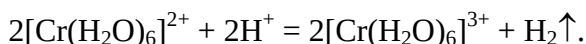


*Особенности* (сравните с соединениями V(+2))

а) гидроксид демонстрирует только основные свойства, растворим в кислотах, осаждается из солей щелочами.



б) соли  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – очень сильные восстановители, разлагают даже воду



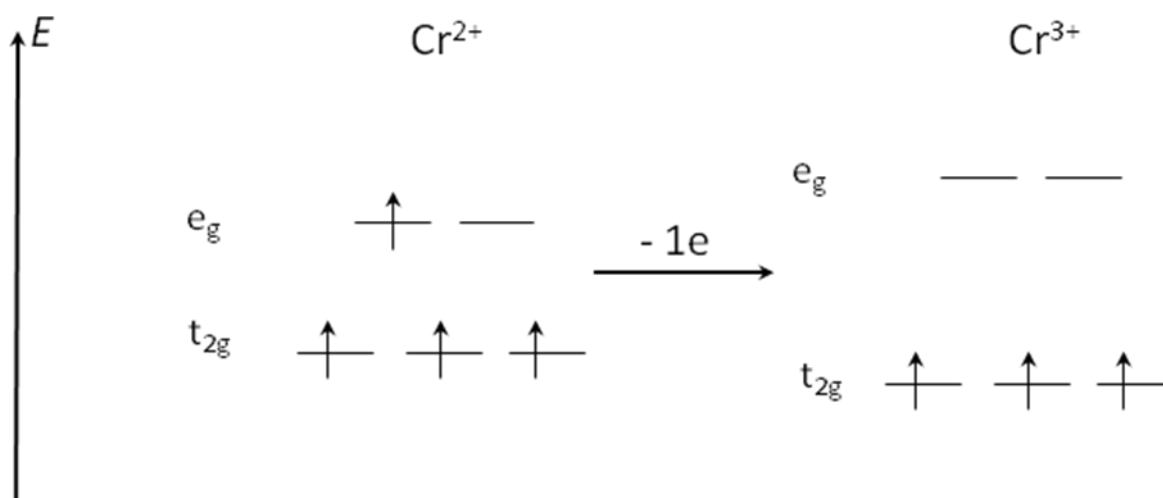
Катион  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в водном растворе окрашен в небесно-голубой цвет.

Причины высокой восстановительной активности:

**переход  $\text{Cr}^{2+} (t_{2g}^3 e_g^1) \rightarrow \text{Cr}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^0)$  очень выгоден (рис. 8.1).**

а) удаление единственного электрона с  $e_g$ -орбитали;

б) увеличение  $\Delta_o$  (в связи с ростом заряда центрального атома).



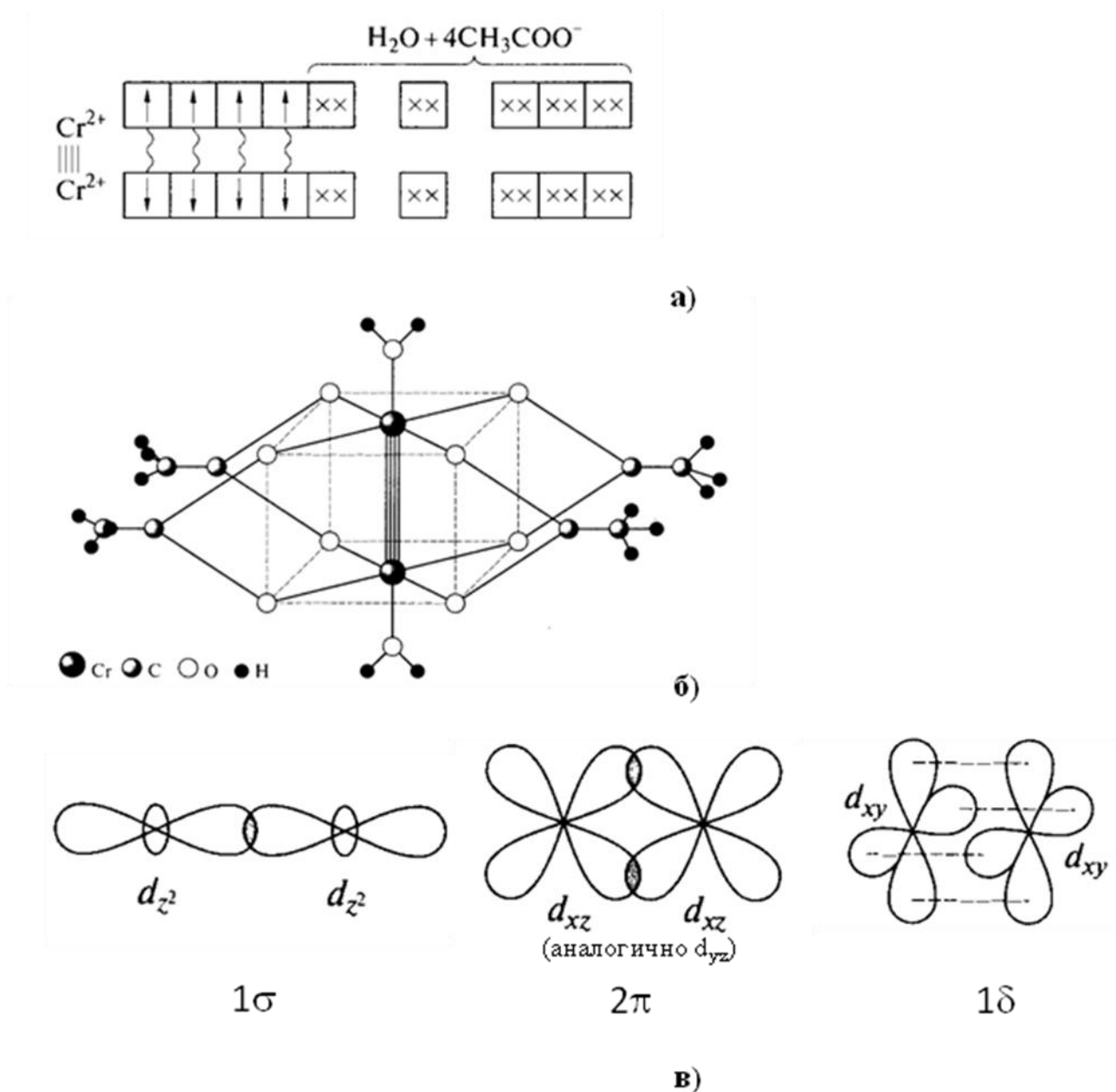
**Рис. 8.1.** Окисление высокоспиновых комплексов хрома (+2).

**Ацетат хрома(+2):** димер с кратной связью хром–хром



**Строение:** **четырёхкратная связь хром–хром**, у каждого атома хрома координирована молекула воды и по две бидентатных ацетатных группы (**рис. 8.2**).

**Образование связей хром–хром:**  $1\sigma + 2\pi + 1\delta$ .



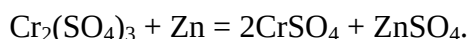
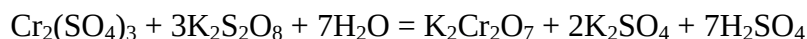
**Рис. 8.2.** Ацетат хрома (II); а) схема образования химической связи по методу валентных связей; б) строение молекулы; в) образование связей Cr – Cr различных типов.

**Важное дополнение:**  $\text{Cr}^{2+}$  в высокоспиновой конфигурации ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) – **типичный Ян-Теллеровский катион**.

## 5. Соединения хрома в степени окисления +3

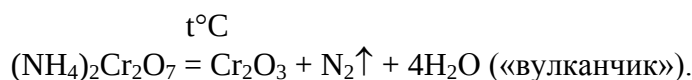
### 5.1. Особенности:

- а) высокая термодинамическая устойчивость конфигурации  $d^3$  (большая величина ЭСКП в любом поле) и кинетическая инертность комплексов – большое разнообразие соединений;
- б) аналогия с соединениями  $Al^{3+}$  (гидроксид  $Cr(OH)_3$  амфотерен, легко образуются квасцы, например,  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ );
- в) самая устойчивая степень окисления хрома, окислительно-восстановительные свойства проявляются только при действии очень сильных окислителей или восстановителей

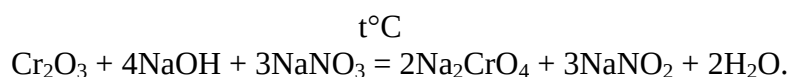


### 5.2. Оксид $Cr_2O_3$ – зеленый, очень инертный.

*Получение:*

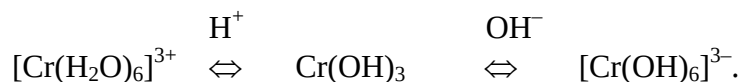


Перевод  $Cr_2O_3$  в растворимые соединения – аналогия с  $Al_2O_3$  и окислительно-щелочное сплавление:



### 5.3. Гидроксид $Cr(OH)_3$ – грязно-зеленый.

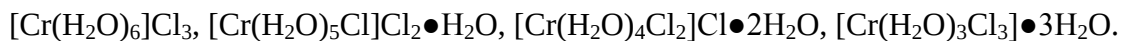
*Свойства:* нерастворимый в воде, амфотерный (соли  $Cr^{3+}$  в водных растворах подвергаются сильному гидролизу)



*Следствие:* осаждать  $Cr(OH)_3$  растворами щелочей нельзя, так как он растворяется в избытке щелочи. Для этой цели лучше всего использовать  $NH_3 \cdot H_2O$ .

### 5.4. Комплексные соединения

*Главная особенность* – медленный обмен лигандами – можно выделять промежуточные продукты, например:



### Домашнее задание

1. Для октаэдрического комплекса  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ :

а) дайте его название;

б) укажите полную электронную конфигурацию центрального атома;

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

г) рассчитайте величину эффективного магнитного момента.

2. В структурах  $\text{CrF}_2$  и  $\text{CrF}_3$  атомы хрома имеют октаэдрическую координацию и связаны с атомами фтора. Ниже в таблице приведены расстояния  $\text{Cr} - \text{F}$  в октаэдрах.

**Таблица 8.1.** Длины связей  $\text{Cr} - \text{F}$  в структурах  $\text{CrF}_2$  и  $\text{CrF}_3$ .

| Соединение     | Длина связи $\text{Cr} - \text{F}$ (Å) |
|----------------|----------------------------------------|
| $\text{CrF}_2$ | Четыре 2.01, две 2.43                  |
| $\text{CrF}_3$ | Шесть 1.90                             |

Объясните:

а) почему в структуре  $\text{CrF}_3$  все шесть связей  $\text{Cr} - \text{F}$  в октаэдре одинаковы по длине, а в структуре  $\text{CrF}_2$  – нет;

б) почему длина связи  $\text{Cr} - \text{F}$  в структуре  $\text{CrF}_2$  больше, чем в структуре  $\text{CrF}_3$ .

### Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 167–253.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 298–370.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 598–618.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1969, с 228–246, 356–389.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с 458–464, 497–502.

## Семинар 9. Элементы группы хрома – 2

### План семинара

1. Соединения хрома в степени окисления +6
2. Формы существования хрома в зависимости от степени окисления и pH среды.
3. Соединения молибдена и вольфрама в низких (от +2 до +5) степенях окисления
4. Соединения молибдена и вольфрама в степени окисления +6
5. Пероксидные соединения
6. Задачи

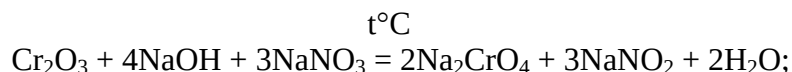
### 1. Соединения хрома в степени окисления +6

*Особенности:*

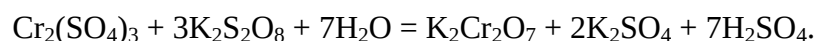
- а) маленький радиус Cr(+6) – только тетраэдрическая координация, характерно связывание тетраэдров через общие вершины – образуются соединения, не имеющие аналогов по строению среди соединений других *d*-элементов;
- б) кислотные свойства оксида CrO<sub>3</sub> и хромовых кислот;
- в) сильные окислители (особенно в кислой среде).

*Получение:* окисление соединений Cr(+3)

- а) в щелочной среде – окислительно-щелочное сплавление:

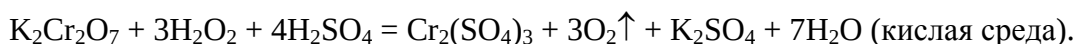
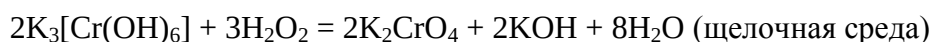


- б) в кислой среде – действие сильных окислителей (KBiO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>):



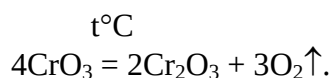
*Примечание:*  $E^0 (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ В}$ ,  $E^0 (\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}) = -0.16 \text{ В}$ , то есть соединения Cr(+6) являются более сильными окислителями в кислой среде, а получать их проще окислением в щелочной среде. Это объясняется тенденцией к стабилизации в щелочной среде анионных форм, которые как раз и характерны для соединений *d*-элементов в высоких степенях окисления.

В частности, протекают такие реакции:

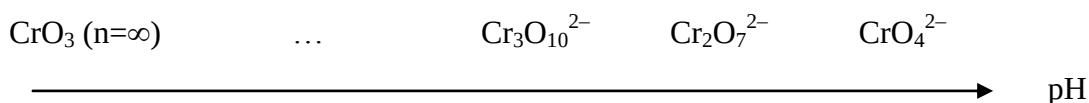


Оксид CrO<sub>3</sub> (красный), получение:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{тв.}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{KHSO}_4 + 2\text{CrO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

*Свойства:* сильный окислитель, легко разлагается при нагревании



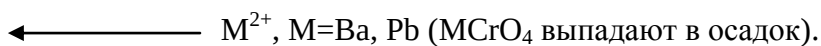
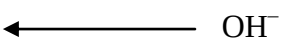
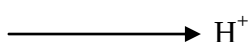
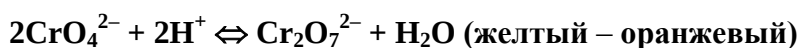
### Зависимость формы существования хрома (+6) от pH среды



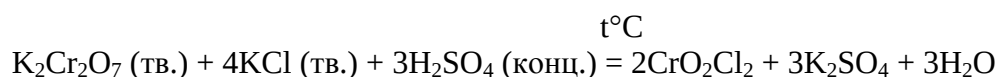
1) При уменьшении pH происходит связывание тетраэдров  $\text{CrO}_4^{2-}$  через общие вершины в цепь, при увеличении pH процесс протекает в обратном направлении.

2) Существуют только анионные формы.

Самое важное равновесие – равновесие хромат – дихромат



Катионные формы  $\text{Cr}(+6)$  – производные хромила  $\text{CrO}_2^{2+}$  – получают косвенным путем



Свойства: сильные окислители, легко гидролизуются  $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{HCl}$ .

## 2. Формы существования хрома в зависимости от степени окисления и pH среды

Таблица 9.1. Формы существования хрома в различных средах.

| Степень окисления Cr | +2                                                  | +3                                                     | +6                                                                                                                  |
|----------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислая среда         | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$<br>голубой | $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$<br>фиолетовый | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ * оранжевый                                                                            |
| Нейтральная среда    | $\text{Cr}(\text{OH})_2$<br>коричневый              | $\text{Cr}(\text{OH})_3$<br>грязно-зеленый             | $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$<br>равновесие |
| Щелочная среда       | $\text{Cr}(\text{OH})_2$<br>желтый                  | $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$<br>ярко-зеленый        | $\text{CrO}_4^{2-}$ желтый                                                                                          |

\* – в сильноокислых растворах  $(\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  вплоть до  $\text{CrO}_3$ .

### 3. Соединения молибдена и вольфрама в низких (от +2 до +5) степенях окисления

Распространены кластеры и соединения с кратными связями металл – металл:

а) дихлориды  $MCl_2 = M_6Cl_{12} = [M_6Cl_8]Cl_4$  ( $M = Mo, W$ ) – октаэдр  $M_6$ , над каждой гранью – атом хлора (рис. 9.1);

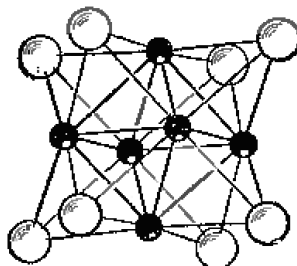


Рис. 9.1. Строение кластерных катионов  $[M_6Cl_8]^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ). Черными сферами показаны атомы  $M$ , белыми – атомы хлора.

б) пентахлорид молибдена

$t^\circ C$

$2Mo + 5Cl_2 = 2MoCl_5$  – димер  $Mo_2Cl_{10}$  – димер из двух октаэдров  $MoO_6$ , связанных через общее ребро (рис. 9.2);

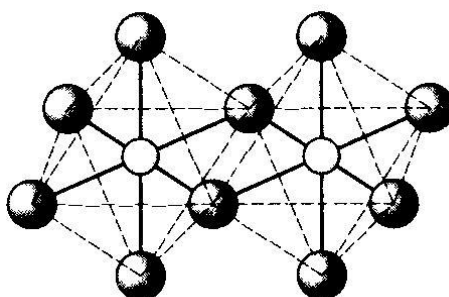


Рис. 9.2. Строение  $Mo_2Cl_{10}$  (белые сферы – атомы  $Mo$ , черные сферы – атомы  $Cl$ ).

в) «сини»  $5K_2MO_4 + 10HCl + H_2S = M_5O_{14} + 10KCl + S\downarrow + 6H_2O$  ( $M = Mo, W$ ) – в качестве восстановителей можно также использовать  $SnCl_2$ ,  $SO_2$  и т.д.

Формула  $M_5O_{14}$  условна, на самом деле – сложные циклические системы.

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

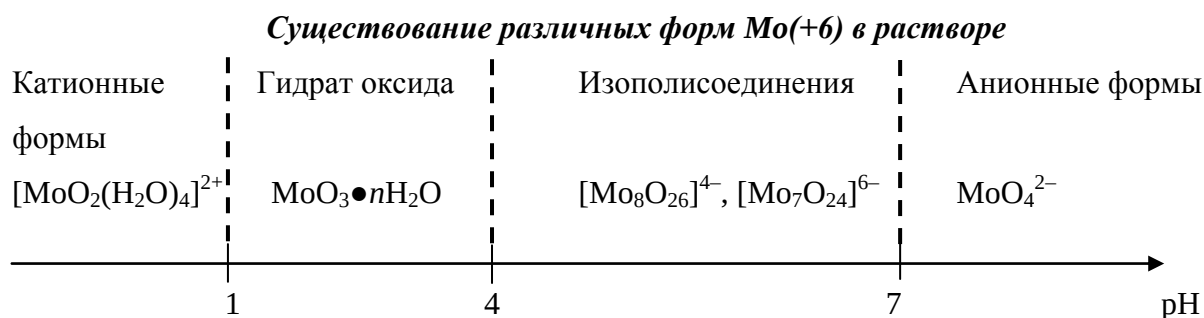
Особенности:

а) окислительные свойства выражены гораздо слабее, чем у соединений хрома (+6);

б) амфотерность гидратов оксида молибдена;

в) поведение в водном растворе в зависимости от  $pH$  – аналогия с соединениями ванадия (+5): катионная форма – изополианионы – анионная форма.





Особенности химии водных растворов соединений вольфрама (+6):

- отсутствие катионных форм;
- более конденсированные изополисоединения (например,  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ ,  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ ,  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ ).

## 5. Пероксидные соединения

### 5.1. Хром

Пероксидная группировка выступает в качестве лиганда, который замещает молекулу воды в координационной сфере *d*-элемента.

- 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 формы  $\text{CrO}_5 \bullet L$ , где  $L$  = эфир, пиридин – **рис. 9.3**);

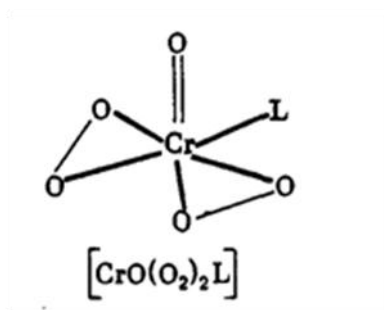


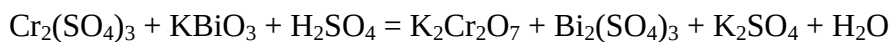
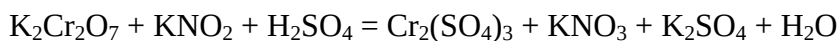
Рис. 9.3. Строение  $\text{CrO}_5 \bullet L$

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

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

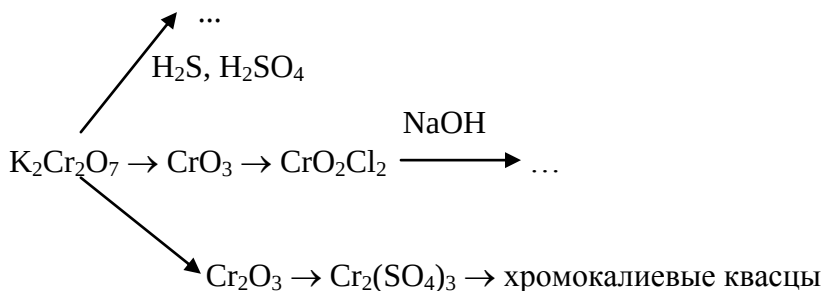
## 6. Задачи

На семинаре. Используя метод электронно-ионного баланса, расставьте коэффициенты в следующих окислительно-восстановительных реакциях:



### Домашнее задание

1. В трех одинаковых пробирках находятся растворы хромата, молибдата и ванадата калия. Предложите алгоритм определения содержимого каждой пробирки. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
2. Напишите уравнения реакций в соответствии с нижеприведенной схемой, укажите условия проведения реакций:



### Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 167–253.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 298–370.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 598–618.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1969, с 228–246, 356–389.

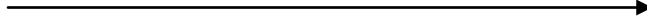
Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с 458–464, 497–502.

## Семинар 10. Элементы группы марганца

### План семинара

1. Характеристика элементов
2. Нахождение в природе и получение
3. Свойства простых веществ
4. Соединения в степени окисления +2
5. Соединения в степенях окисления +3 и +4
6. Соединения в степенях окисления +5 и +6
7. Соединения в степени окисления +7
8. Формы существования марганца в зависимости от степени окисления и pH среды.
9. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в различных степенях окисления.
10. Особенности химии технеция и рения
11. Задачи

### 1. Характеристика элементов

|                                                                                     |                  |                  |                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------|
| $_{25}\text{Mn}$                                                                    | $_{43}\text{Tc}$ | $_{75}\text{Re}$ |                            |
| конфигурация [благородный газ]( $n-1$ ) $d^5ns^2$                                   |                  |                  |                            |
| 1.30                                                                                | 1.36             | 1.37             | атомный радиус (Å)         |
|  |                  |                  |                            |
| +2,+3,+4,+6,+7                                                                      | +4,+6,+7         | +4,+6,+7         | основные степени окисления |

*Особенности химии элементов группы марганца:*

- 1) середина  $d$ -ряда, наибольшее разнообразие степеней окисления;
- 2) «нечетные» элементы, мало распространены, мало стабильных изотопов.

### 2. Нахождение в природе и получение

Встречаются в виде оксидов и сульфидов, но не в свободном состоянии.

*Основные минералы*

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

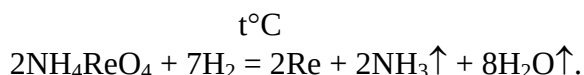
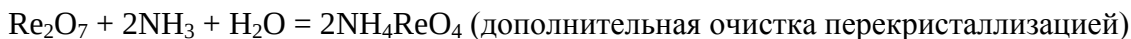
Технеций – радиоактивен, был на ранних этапах истории Земли, но весь распался, сейчас получают только искусственным путем (ядерные реакции).

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

#### Получение

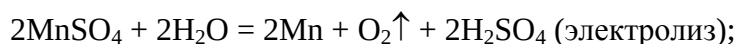


Сульфидные руды +  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7\uparrow$  (летуч, легко отделяется возгонкой);

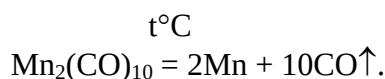


#### Очистка марганца

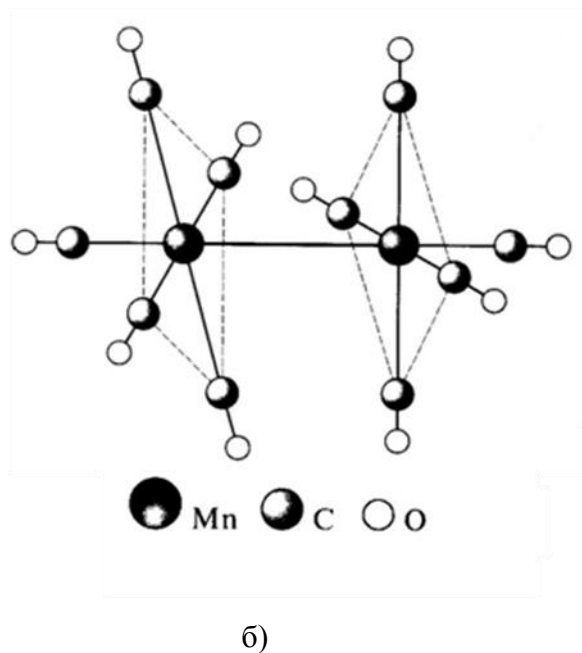
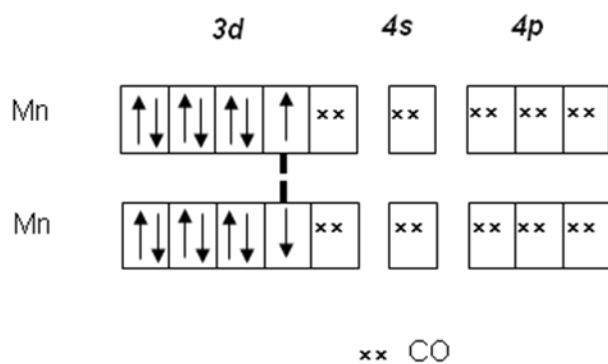
а) электролитическое рафинирование



б) карбонильный метод



**Карбонил марганца** имеет состав  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (рис. 10.1).



**Рис. 10.1.** Карбонил марганца; а) схема образования химической связи по методу валентных связей; б) строение молекулы карбонила марганца.

Состав карбонила марганца подчиняется **правилу Сиджевика**:

- 1) при образовании карбонилы молекула CO является донором электронной пары;
- 2) число молекул CO, связанных с атомом металла, определяется тенденцией атома металла к формированию 18-электронной оболочки благородного газа  $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ ;

3) если число d-электронов в атоме металла нечетное, то в молекуле карбонила существует связь металл – металл, и простейшую формулу карбонила необходимо удвоить.

*Пример 1:* карбонил хрома.

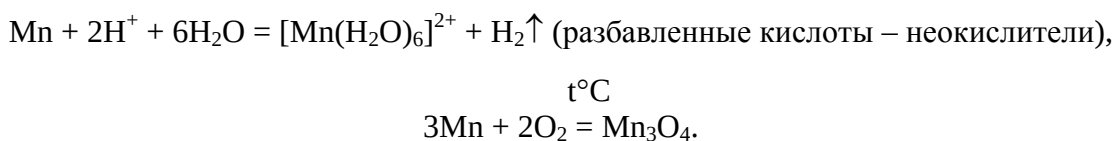
Электронная конфигурация хрома  $[Ar]3d^5 4s^1$ , до конфигурации  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$  необходимо  $10 + 2 + 6 - 5 - 1 = 12$  электронов или 6 электронных пар, что соответствует 6 молекулам CO, значит, формула карбонила хрома  $Cr(CO)_6$ .

*Пример 2:* карбонил марганца.

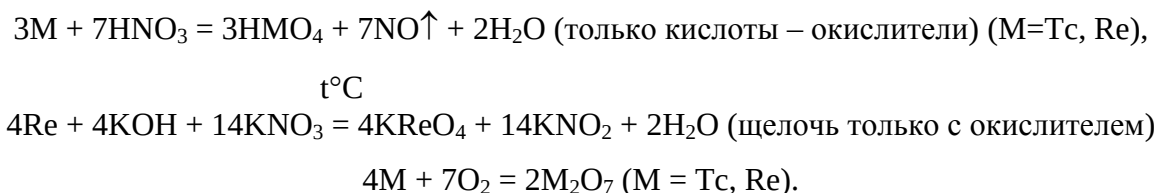
Электронная конфигурация марганца  $[Ar]3d^5 4s^2$ , до конфигурации  $[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$  необходимо  $10 + 2 + 6 - 5 - 2 = 11$  электронов. Это соответствует 5 электронным парам и одному неспаренному электрону. То есть простейшая формула карбонила марганца  $Mn(CO)_5$ , а неспаренные электроны марганца образуют связь Mn – Mn, что приводит к удвоению формулы до  $Mn_2(CO)_{10}$ .

### 3. Свойства простых веществ

а) *Марганец* – наиболее активен



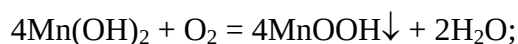
б) *Технеций и рений* – менее активны



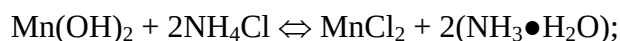
### 4. Соединения в степени окисления +2

*Особенности:*

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



б) гидроксид – основание средней силы, характеризуется преимущественно основными свойствами со слабой амфотерностью (аналогия с  $Mg(OH)_2$ )



в) многие соли  $Mn^{2+}$  сходны по строению и свойствам с солями  $Mg^{2+}$  (например,  $MnNH_4PO_4$  – аналог  $MgNH_4PO_4$ ), что связано с близостью ионных радиусов  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (0.82 Å и 0.72 Å соответственно);

г) для высокоспиновых комплексов  $d^5 = t_{2g}^3 e_g^2 \Rightarrow \text{ЭСКП} = 0$ , мало комплексных соединений, в основном низкоспиновые комплексы ( $[Mn(CN)_6]^{2-}$ ) или тетраэдрические комплексы с крупными лигандами ( $[MnCl_4]^{2-}$ ).

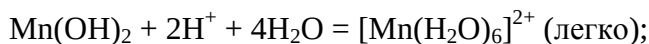
### *Кислородные соединения*

#### **Оксид $MnO$**

*Получение:*

$$MnC_2O_4 \xrightarrow{t^\circ C} MnO + CO\uparrow + CO_2\uparrow \text{ или } MnCO_3 \xrightarrow{t^\circ C} MnO + CO_2\uparrow$$
 (обе реакции в токе инертного газа).

#### **Гидроксид $Mn(OH)_2$**



Окраска аквакомплекса  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  – бледно-розовая.

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

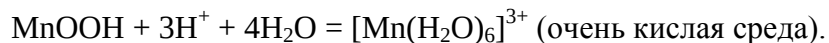
*Особенности:*

- а) характерны окислительные свойства;
- б) амфотерность, но кислотно-основные свойства выражены слабо.

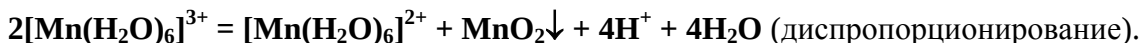
#### **5.1. Соединения $Mn(+3)$**

##### **Оксид $Mn_2O_3$ , гидроксид $MnOOH$ .**

*Получение:*  $4Mn(OH)_2 + O_2 = 4MnOOH\downarrow + 2H_2O$  (щелочная среда),



*Ион  $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$  в водном растворе неустойчив*

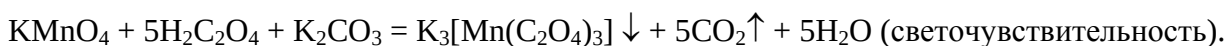


Комплексные соединения: конфигурация  $d^4 - t_{2g}^3 e_g^1$  – **типичный Ян-Теллеровский катион** (аналогия с  $Cr^{2+}$ ).

Стабилизация  $Mn(+3)$  при помощи комплексообразования:

а) квасцы (наиболее устойчивы с крупными катионами щелочных элементов, например,  $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ );

б) оксалатные комплексы



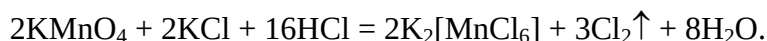
## 5.2. Соединения Mn(+4)

Оксид  $\text{MnO}_2$  (черный) – единственное устойчивое соединение.

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

Окисление воды:  $2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 10\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{O}_2\uparrow$  (кислая среда).

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



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

*Особенности:*

- а) характерны окислительные свойства;
- б) высокая степень окисления – анионные формы, кислотные свойства, но простые оксиды и кислоты неизвестны;
- в) уменьшение радиуса с ростом степени окисления марганца, следовательно, понижение координационного числа до 4 (тетраэдрическая координация марганца).

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

*Получение:*

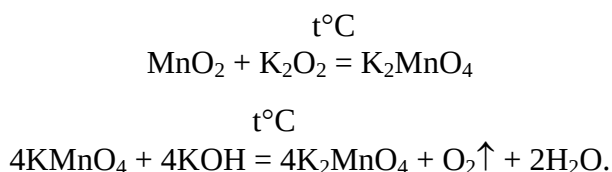


*Свойства:*

соединения *крайне неустойчивы*, существуют только в сильнощелочной среде, при разбавлении водой *нацело разлагаются*:  $2\text{MnO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$ .

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

*Получение:*



*Свойства:*

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

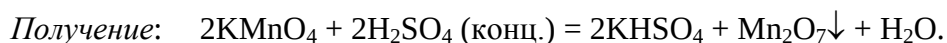


## 7. Соединения в степени окисления +7

*Особенности:*

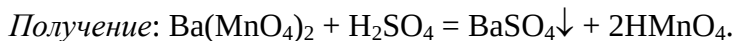
- а) очень сильные окислители;
- б) кислотные свойства;

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



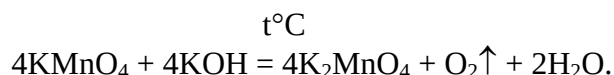
$\text{Mn}_2\text{O}_7 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{O}_2\uparrow$  (спонтанное взрывное разложение даже на холоду).

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

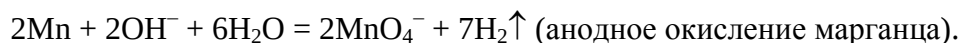
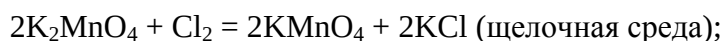


Соли  $\text{HMnO}_4$  – **перманганаты** (фиолетовые), структурные аналоги  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{BrO}_4^-$ .

в) неустойчивость в сильнощелочной среде



*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. Формы существования марганца в зависимости от степени окисления и pH среды

**Таблица 10.1.** Формы существования марганца в различных средах

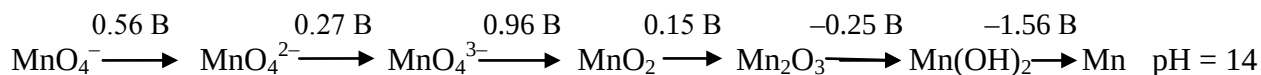
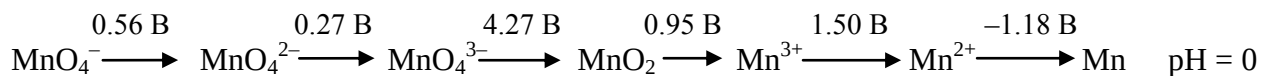
| Степень окисления Mn | +2                                       | +3                                       | +4                                         | +5                  | +6                  | +7               |
|----------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Кислая среда         | $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | $\text{MnO}_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ | –                   | –                   | $\text{MnO}_4^-$ |
| Нейтральная среда    | $\text{Mn}(\text{OH})_2$                 | $\text{MnOOH}$                           | $\text{MnO}_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ | –                   | –                   | $\text{MnO}_4^-$ |
| Щелочная среда       | $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-*}$         | $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{3-*}$         | $\text{MnO}_2 \bullet x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{MnO}_4^{3-}$ | $\text{MnO}_4^{2-}$ | $\text{MnO}_4^-$ |

\* – сильнощелочная среда, в слабощелочной среде существует та же форма, что и в нейтральной.



## 9. Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца в различных степенях окисления.

Диаграммы Латимера для марганца при  $pH = 0$  и  $pH = 14$ .



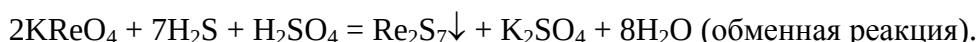
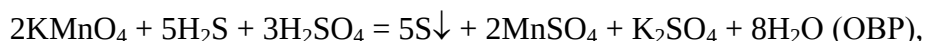
### Основные закономерности

- 1) Окислительная способность всех форм марганца в кислой среде выше, чем в щелочной.
- 2) Склонны к диспропорционированию:  
в щелочной среде  $\text{MnO}_4^{3-}$ ;  
в кислой среде  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^{3-}$  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)  $\text{Mn}^{2+}$  неустойчив к окислению только в щелочной среде.

## 10. Особенности химии технеция и рения

- 1) Наиболее устойчива высшая степень окисления (+7).
- 2) Окислительные свойства выражены слабее, чем у аналогичных соединений марганца.

Сравните:



- 3) Низкие степени окисления – нет простых солей – кластеры и кратные связи металл – металл.

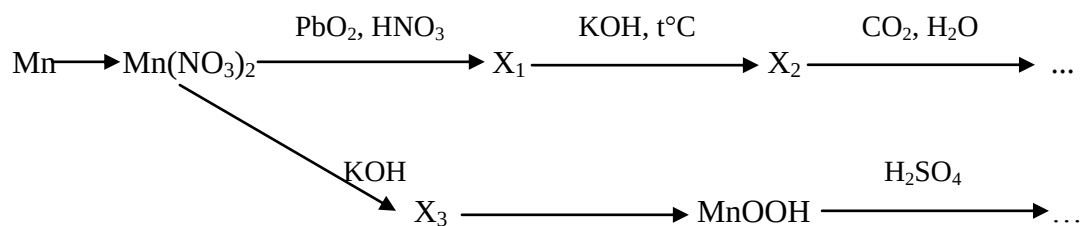
### 10. Задачи

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.

### Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 1. Под ред. Ю.Д.Третьякова М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 254–339.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 371–419.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 618–630.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. М.: Мир, 1969, с 245–259, 389–409.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с 464–468, 502–504.

# Семинар 11. Триада железа – 1

## План семинара

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

## 1. Характеристика элементов

| ${}_{26}\text{Fe}$ | ${}_{27}\text{Co}$ | ${}_{28}\text{Ni}$ |                                               |
|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------------------------------|
| $3d^6 4s^2$        | $3d^7 4s^2$        | $3d^8 4s^2$        | электронная конфигурация                      |
| 1.26               | 1.25               | 1.24               | атомный радиус (Å)                            |
| ←                  |                    |                    |                                               |
| +2, +3, +4, +6     | +2, +3, +4         | +2, +3             | степени окисления                             |
| 0.77               | 1.92               | нет данных         | $E^0 (\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}), \text{В}$ |
| →                  |                    |                    |                                               |
| -0.44              | -0.28              | -0.26              | $E^0 (\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$      |
| →                  |                    |                    |                                               |

*Особенности химии элементов триады железа:*

- а) относятся к 3d-металлам – характеризуются химической активностью, в ряду напряжения металлов стоят до водорода, реагируют с кислотами-неокислителями.
- б) разнообразие степеней окисления меньше, чем у марганца;
- в) при движении от Fe к Ni:
  - уменьшение восстановительной активности металлов;
  - уменьшение разнообразия степеней окисления;
  - рост устойчивости соединений в степени окисления +2 и уменьшение устойчивости соединений в степени окисления +3;
  - уменьшение устойчивости соединений в высоких степенях окисления (+4, +6).

## 2. Нахождение в природе

Встречаются в виде оксидов и сульфидов, редко – в свободном состоянии (метеоритное железо).

*Основные минералы*

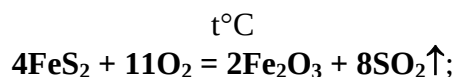
*Железо* – сульфиды, оксиды, соли:  $\text{FeS}_2$  – пирит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит,  $\text{FeCO}_3$  – сидерит,  $\text{FeTiO}_3$  – ильменит, оксиды железа входят в состав речного песка (рыжий цвет).

*Кобальт и никель* – сульфиды и арсениды:  $\text{CoAs}_2$  – кобальтовый шпейс,  $\text{CoAsS}$  – кобальтовый блеск,  $\text{NiS}$  – 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:  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (руда) + C (кокс) +  $\text{CaCO}_3$  (флюс)  $\xrightarrow{t^\circ\text{C}}$  Fe (чугун) +  $\text{CO}\uparrow$  + шлак (силикаты и другие соли кальция);

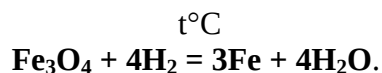
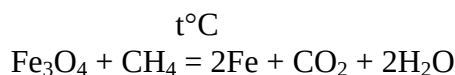
Чугун – железо, содержащее углерод в различных формах (карбиды, сплавы, микровключения).

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 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiO}$ );

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

### 3.3. Очистка металлов:

а) с использованием карбонилов ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ );

б) электролитическое рафинирование (аналогично марганцу).

#### 4. Свойства простых веществ

Разбавленные кислоты-неокислители:  $M + 2H^+ + 6H_2O = [M(H_2O)_6]^{2+} + H_2\uparrow$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ).

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

#### 5. Соединения в степени окисления +2

*Особенности:*

а) восстановительные свойства характерны только для железа (+2);

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.

**Таблица 11.1.** Формы существования элементов в степени окисления +2 в различных средах

| Элемент           | Fe                                    | Co                             | Ni                                     |
|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|
| Кислая среда      | $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$<br>бледно-зеленый | $[Co(H_2O)_6]^{2+}$<br>розовый | $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$<br>яблочно-зеленый |
| Нейтральная среда | $Fe(OH)_2$<br>белый                   | $Co(OH)_2$<br>розовый*         | $Ni(OH)_2$<br>яблочно-зеленый          |
| Щелочная среда    | $[Fe(OH)_4]^{2-***}$<br>зеленый       | $[Co(OH)_4]^{2-***}$<br>синий  | $Ni(OH)_2$                             |

\* – основные соли кобальта (например,  $Co(OH)Cl$ ) синего цвета;

\*\* – сильнощелочная среда, в слабощелочной среде существует та же форма, что и в нейтральной.

*Примечания:*

а)  $FeCO_3 + H_2O + CO_2 = Fe(HCO_3)_2$  – аналогия со ЩЗЭ;

б) самое устойчивое соединение  $Fe(+2)$  – соль Мора  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

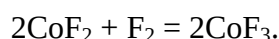
## 6. Соединения в степени окисления +3

*Особенности:*

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

*Получение:*

- а)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  – самая распространенная форма железа, существует только в растворах с  $\text{pH} = 0$  или ниже, при действии щелочи  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- б)  $\text{Co}(+3)$  и  $\text{Ni}(+3)$  – только специальные методы, небольшое число соединений:



Окислительная способность:

$\text{Fe}(+3)$  – мягкий окислитель:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeSO}_4 + \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;

$\text{Co}(+3)$  – очень сильный окислитель, разлагает даже воду:



$\text{Ni}(+3)$  – простые соли вообще неизвестны.

**Таблица 11.2.** Формы существования элементов в степени окисления +3 в различных средах

| Элемент                      | Fe                                                                                       | Co                                                 | Ni                       |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------|
| Кислая среда                 | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$<br>бледно-фиолетовый<br>(бурый из-за гидролиза) | $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+*}$<br>синий | –                        |
| Нейтральная и щелочная среда | $\text{Fe}(\text{OH})_3$<br>бурый                                                        | $\text{CoOOH}$<br>коричневый                       | $\text{NiOOH}$<br>черный |

\* – ионы существуют только в разбавленных сильно охлажденных растворах, легко окисляют воду.

Анионные формы  $[\text{M}(\text{OH})_6]^{3-}$  образуются только для  $\text{M} = \text{Fe}$  или  $\text{Co}$ , причем в особых условиях (концентрированные щелочи).

## 7. Соединения в степенях окисления +4 и +6

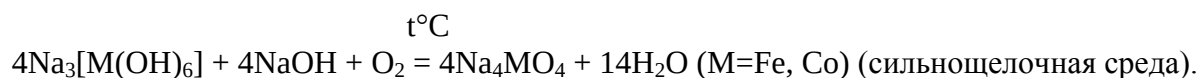
*Особенности* (аналогия с  $\text{MnO}_4^{3-}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ ):

- а) очень сильные окислители;
- б) высокая степень окисления – только анионные формы ( $\text{MO}_4^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ),  $\text{FeO}_4^{2-}$ ), кислотные свойства, но простые оксиды и кислоты неизвестны;

в) понижение координационного числа – тетраэдрическая координация *d*-элемента.

### 7.1. Соединения М(+4)

*Получение:*



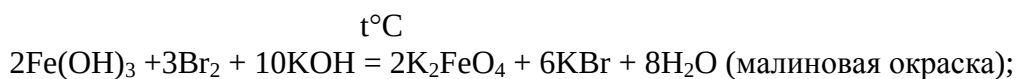
*Свойства:* диспропорционирование при разбавлении водой



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

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

*Получение:*



Ферраты – структурные аналоги манганатов, хроматов и сульфатов ( $\text{BaFeO}_4$  малорастворим в воде, как и  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  и  $\text{BaMnO}_4$ ).

*Очень сильные окислители*, при подкислении разлагают даже воду:



## 8. Коррозия железа и меры борьбы с ней

**Коррозия** – самопроизвольное окисление железа под действием кислорода воздуха и воды:



*Меры борьбы:*

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

## 9. Задачи

*На семинаре.* Сравните продукты, которые образуются при взаимодействии:

а)  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

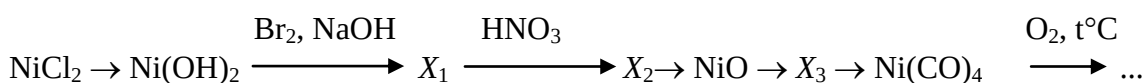
б)  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{S}$ .

Напишите уравнения реакций.

### *Домашнее задание*

1. Предложите способ выделения любых индивидуальных соединений хрома, марганца и железа из смеси твердых веществ  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

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



### **Рекомендованная литература**

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 2. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 3–159.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 1.— М.: Изд-во. МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007, с 420–488.

*Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 630–676.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 260–311.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 468-483.



## Семинар 12. Триада железа – 2

### План семинара

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

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

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

**Таблица 12.1.** Комплексные соединения железа (+2).

|                          | 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       | $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ |

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

#### *Особенности*

*Слабое поле:* малая величина ЭСКП – комплексные соединения малочисленны и неустойчивы.

*Сильное поле:*

- а) 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 ( $\text{Fe}^{3+} = 3d^5$ )*

**Таблица 12.2.** Комплексные соединения железа (+3).

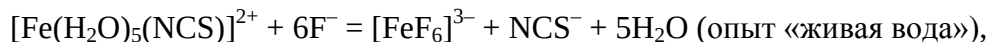
|                          | Слабое поле                      | Сильное поле                    |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Координация              | октаэдрическая                   | октаэдрическая                  |
| Электронная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

$$(\Delta_o > P)$$

*Особенности:*

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

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{NCS}^- = [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NCS})]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  (ярко-красное окрашивание, качественное определение железа),



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

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

*Тетраэдрические комплексы:* с крупными лигандами, например,  $[\text{FeCl}_4]^-$ .

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

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

**Таблица 12.3.** Комплексные соединения кобальта (+2).

|                          | Слабое поле                       |                        | Сильное поле                      |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Координация              | 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       | $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ | $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ |

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

*Особенности:*

*Слабое поле*

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

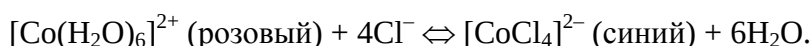
б) много тетраэдрических комплексов:

- 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.) =  $-6/5\Delta_T = -6/5 \bullet 4/9\Delta_o = -8/15\Delta_o$ ,

$$\text{ЭСКП (окт.)} = -4/5\Delta_o$$

$$|\text{ЭСКП (окт.)} - \text{ЭСКП (тетр.)}| = 4/5\Delta_o - 8/15\Delta_o = 4/15\Delta_o; \quad 4/15\Delta_o / 4/5\Delta_o = 0.33 = 33\%$$

в) Взаимные переходы октаэдр  $\Leftrightarrow$  тетраэдр:



*Сильное поле:* комплексы малораспространены, малоустойчивы к окислению (стремление к конфигурации  $t_{2g}^6 e_g^0$ ).

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

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

Таблица 12.4. Комплексные соединения кобальта (+3).

|                          | 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       | $[\text{CoF}_6]^{3-}$ | $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ |

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

Особенности:

*Слабое поле:* комплексы очень редки, только с лигандами самого слабого поля ( $\text{F}^-$ ), даже комплекс  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  низкоспиновый!

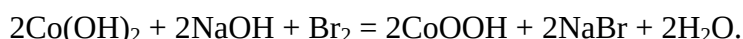
*Сильное поле:* комплексы разнообразны, многочисленны и достаточно устойчивы.

#### 5. Окисление соединений кобальта (+2)

В зависимости от формы существования кобальта (+2) его окисление возможно в различных условиях.

Окисление кобальта (+2) с образованием соединений кобальта (+3) существенно облегчается в следующих случаях.

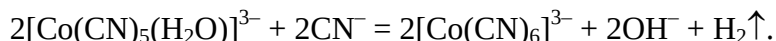
1) Окисление  $\text{Co}(\text{OH})_2$  в щелочной среде, например, по уравнению



Основной движущей силой реакции является лучшее связывание кобальта в продуктах реакции (ПР ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) =  $6.3 \cdot 10^{-15}$ , ПР ( $\text{CoOOH}$ ) =  $4 \cdot 10^{-45}$ ).

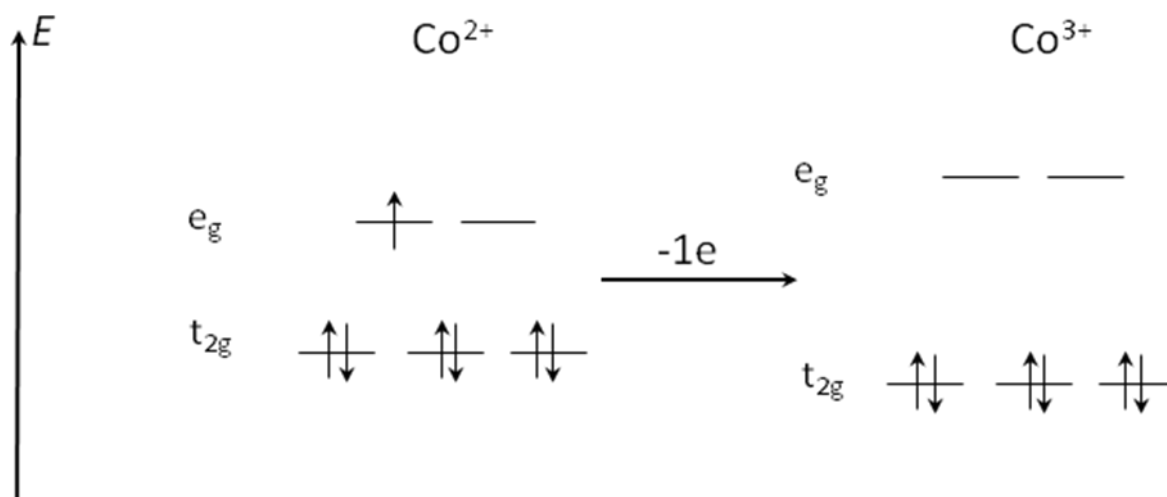
2) Окисление низкоспиновых комплексов кобальта (+2) (конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^1$ ) с образованием низкоспиновых комплексов кобальта (+3) (конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Этот процесс выгоден по следующим причинам:

- а) удаление единственного электрона с разрыхляющей  $e_g$  – орбитали;
- б) увеличение  $\Delta_o$  в связи с ростом заряда центрального атома.



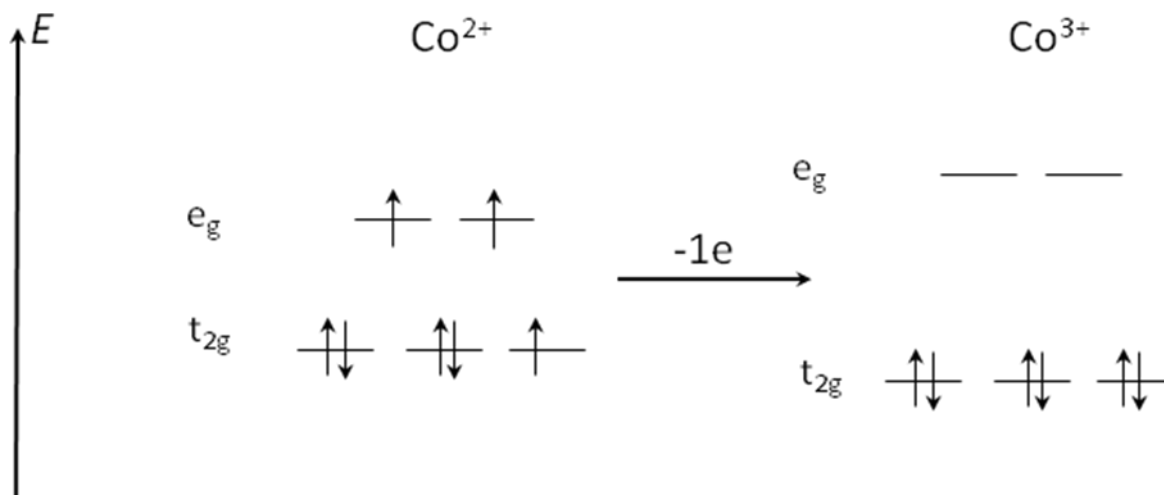
$[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  восстанавливает даже воду!

Пара  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  – низкоспиновый аналог пары  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  (рис. 12.1).



**Рис. 12.1.** Окисление низкоспиновых комплексов кобальта (+2).

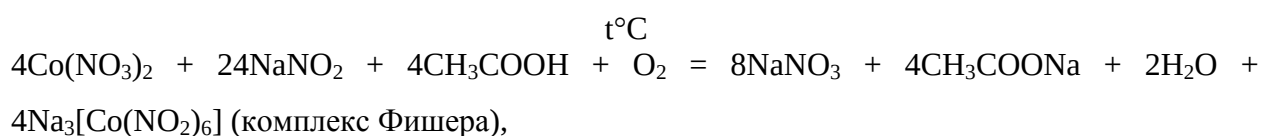
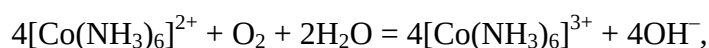
**Окисление высокоспиновых комплексов кобальта (+2)** (конфигурация  $t_{2g}^5 e_g^2$ ) **с образованием низкоспиновых комплексов кобальта (+3)** (конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^0$ ) сопровождается спариванием электронов в комплексе (**рис. 12.2**) и происходит действием более сильных окислителей ( $O_2$ ,  $H_2O_2$  или  $NO_2^-$ ).

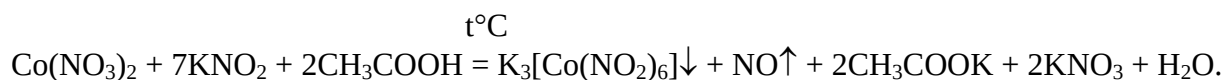


**Рис. 12.2.** Окисление высокоспиновых комплексов кобальта (+2) с образованием низкоспиновых комплексов кобальта (+3).

*Примеры:*

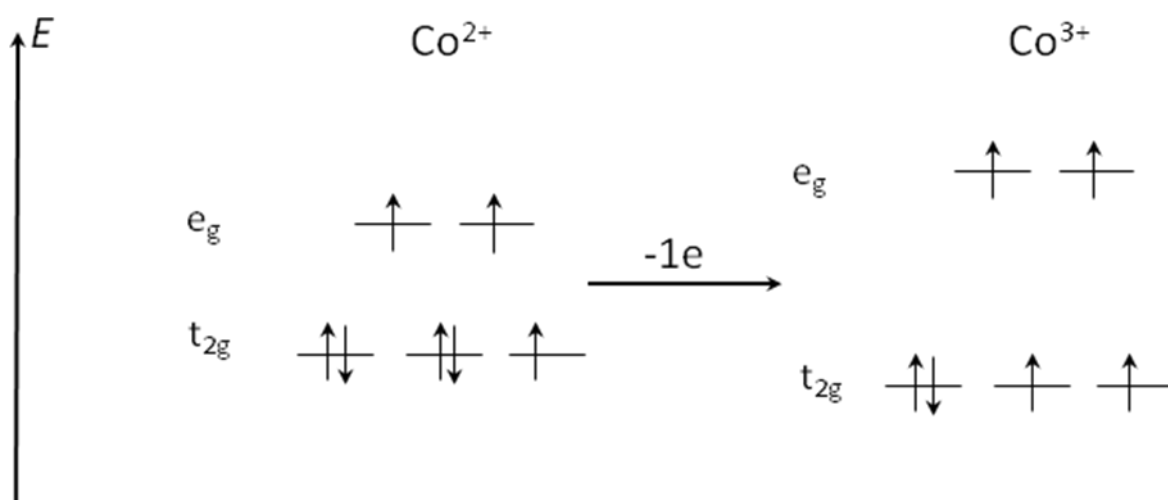
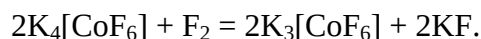
Пропускание воздуха через аммиачные комплексы кобальта (+2):





Образование желтого гексанитритокобальтата (III) калия – *качественная реакция* на кобальт.

**Окисление высокоспиновых комплексов кобальта (+2)** (конфигурация  $t_{2g}^5 e_g^2$ ) с образованием **высокоспиновых комплексов кобальта (+3)** (конфигурация  $t_{2g}^4 e_g^2$ ) сопровождается удалением электрона с  $t_{2g}$  – орбитали (**рис. 12.3**) и возможно только действием самых сильных окислителей ( $\text{F}_2$ ):



**Рис. 12.3.** Окисление высокоспиновых комплексов кобальта (+2) с образованием низкоспиновых комплексов кобальта (+3).

## 6. Комплексные соединения никеля (+2)

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

**Таблица 12.5.** Комплексные соединения никеля (+2).

|                          | Слабое поле                       |                        | Сильное поле                    |
|--------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|
|                          | октаэдрическая                    | тетраэдрическая        | квадратная                      |
| Координация              |                                   |                        |                                 |
| Электронная конфигурация | $t_{2g}^6 e_g^2$                  | $e^4 t_2^4$            | см. рис.12.4                    |
| ЭСКП                     | $-6/5\Delta_o$                    | $-4/5\Delta_T$         |                                 |
| Примеры комплексов       | $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ | $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ | $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ |

*Особенности:*

*Слабое поле:*

а) значительная величина ЭСКП, октаэдрические комплексы легко образуются и очень устойчивы;

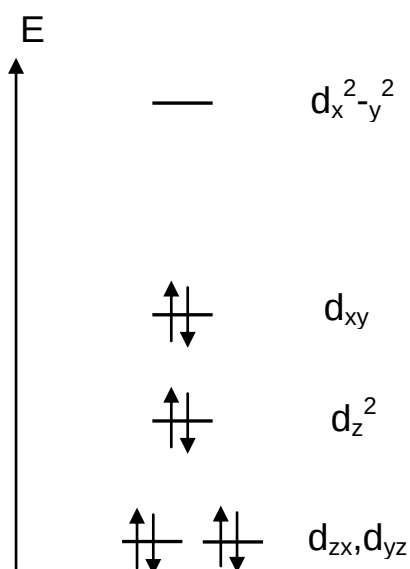
б) известны тетраэдрические комплексы, образование которых связано не с большой величиной ЭСКП для тетраэдрического окружения, а с малым размером  $\text{Ni}^{2+}$  (понижение координационного числа).

*Сильное поле:*

а) октаэдрические комплексы неизвестны, так как для конфигурации  $d^8$  нет различия в ЭСКП для случаев слабого и сильного поля;

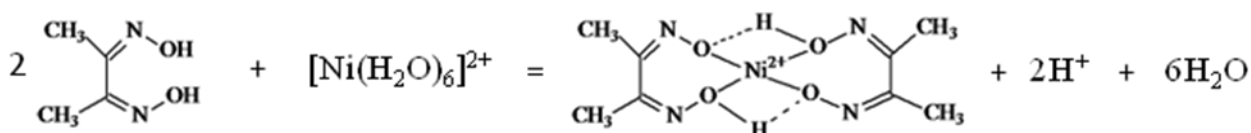
б) образуются квадратные комплексы (**рис. 12.4**):

- 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.12.4.** Распределение электронов по орбиталям для квадратных комплексов  $\text{Ni}(+2)$ .

*Качественная реакция* на ион  $\text{Ni}^{2+}$  – образование ярко-красного хелатного комплекса (диметилглиоксимата никеля) с квадратной координацией металла.



## 7. Задачи

На семинаре. Эффективный магнитный момент некоторого комплекса  $\text{Ni}^{(+2)}$  составляет 2.83 мБ. Известно, что координационное число никеля в этом комплексе равно 4.

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

## Домашнее задание

1. Изобразите на энергетической диаграмме расщепленных  $d$ -орбиталей распределение электронов для комплексных катионов гексааквакобальта (II) ( $\mu_{\text{эфф.}} = 3.9$  мБ.) 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:
  - а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона, определите, высокоспиновым или низкоспиновым является этот комплекс, ответ обоснуйте, рассчитайте ЭСКП;
  - б) определите, возможны ли у данного комплекса изомеры, если да, то схематично изобразите их.

## Рекомендованная литература

А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов. Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 2. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 3–159.

Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. Неорганическая химия. Т. 1. — М.: «Химия», 2001, с 378–442.

Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 630–676.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 260–311.

Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 468–483.

## Семинар 13. Элементы группы меди

### План семинара

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

### 1. Характеристика элементов

|                                |                  |                  |                                                  |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------------|
| $_{29}\text{Cu}$               | $_{47}\text{Ag}$ | $_{79}\text{Au}$ | конфигурация [благородный газ] $(n-1)d^{10}ns^1$ |
| 1.28                           | 1.44             | 1.44             | атомный радиус (Å)                               |
| $\xrightarrow{\hspace{1.5cm}}$ |                  |                  |                                                  |
| +1, +2                         | +1               | +1, +3           | основные степени окисления                       |

*Особенности химии элементов группы меди:*

- а) конец  $d$ -ряда – низкая химическая активность (стабильность конфигурации  $d^{10}$ );
- б) немонотонное изменение устойчивых степеней окисления ( $\text{Cu}(+2)$ ,  $\text{Ag}(+1)$ ,  $\text{Au}(+3)$ );
- в) для степени окисления +1 нет стабилизации полем лигандов – низкие координационные числа (как правило, 2);
- г) степень окисления +2 устойчива только для меди, что связано с реализацией сильного Ян-Теллеровского искажения (конфигурация  $d^9$ );
- д) в степени окисления +3 (конфигурация  $d^8$ ) реализуется только квадратная координация элемента.

*Примечание:* несмотря на то, что  $d$ -подуровень в атомах элементов группы меди полностью заполнен, а на  $s$ -подуровне имеется лишь один электрон, они сильно отличаются по свойствам от  $s$ -элементов и являются типичными  $d$ -элементами, в частности:

- а) атомные и ионные радиусы элементов группы меди сходны с таковыми для других  $d$ -элементов того же периода и существенно меньше, чем у  $s$ -элементов вследствие  $d$ -сжатия (атомный радиус меди 1.28 Å, никеля 1.24 Å, калия 2.27 Å);
- б) низкая химическая активность простых веществ (стоят в ряду напряжений металлов после водорода), химическая активность уменьшается сверху вниз по группе;
- в) характерно образование комплексных соединений (даже для степени окисления +1 с конфигурацией  $d^{10}$ ).



## 2. Нахождение в природе и получение

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

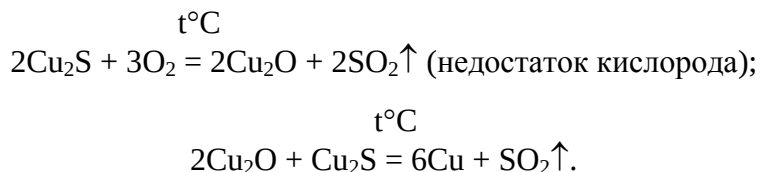
*Основные минералы*

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.

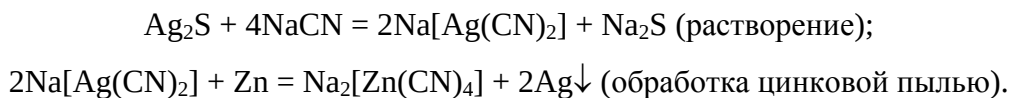
Серебро:  $\text{Ag}_2\text{S}$  – аргентит.

*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

### 3.1. Физические свойства:

|                  |                  |                  |                                            |
|------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------|
| $_{29}\text{Cu}$ | $_{47}\text{Ag}$ | $_{79}\text{Au}$ |                                            |
| 1083             | 961              | 1064             | температура плавления ( $^\circ\text{C}$ ) |
| ←—————●————→     |                  |                  |                                            |
| 2570             | 2160             | 2808             | температура кипения ( $^\circ\text{C}$ )   |
| ←—————●————→     |                  |                  |                                            |

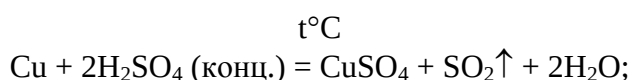
а) окраска, непохожая на окраску большинства металлов – переходы электронов между  $(n-1)d$  и  $ns$ -подуровнями;

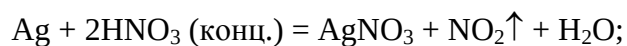
б) Cu и Ag – самое низкое среди всех простых веществ электрическое сопротивление;

в) необычное и немонотонное изменение температур плавления и кипения (у  $s$ -металлов температуры плавления растут снизу вверх по группе, а у  $d$ -металлов – сверху вниз).

### 3.2. Химические свойства:

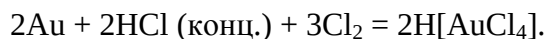
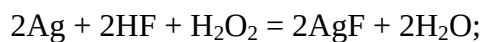
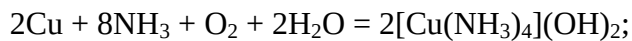
а) взаимодействие с кислотами – только с окислителями, активность падает вниз по группе:





б) со щелочами элементы группы меди не взаимодействуют;

в) особые методы растворения:



#### 4. Соединения в степени окисления +1

##### 4.1. Cu(+1)

*Получение*

а) мягкое восстановление соединений Cu(+2):



б) сопропорционирование Cu(0) и Cu(+2):



*Главная особенность:* склонность к диспропорционированию по уравнению



*Смещение равновесия влево – связывание Cu(+1):*

а) в малорастворимые соединения (CuHal, CuCN);

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

В водном растворе равновесие нацело смещается вправо.

*Другие особенности:*

а) как правило, соединения не окрашены;

б) основные свойства, но гидроксид неизвестен;

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

##### 4.2. Ag(+1) – основная степень окисления.

*Особенности:*

а) основные свойства, гидроксид неизвестен, но должен быть сильным основанием;  
при попытке получения гидроксида выпадает оксид



б) окислительные свойства

$4\text{AgNO}_3 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCOH} = 4\text{Ag}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{NH}_4\text{NO}_3$  (реакция серебряного зеркала).

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

*Галогениды:*  $\text{AgCl}$  (белый),  $\text{AgBr}$  (желтоватый),  $\text{AgI}$  (желтый) – малорастворимы, растворимость падает от  $\text{AgCl}$  к  $\text{AgI}$  (крупный катион и крупный анион формируют более прочную решетку), применение – качественный анализ, фотография.

*Растворение галогенидов серебра:*

$\text{AgHal} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Hal}$ , Hal = Cl:  $\text{NH}_3$  разб., Hal = Br:  $\text{NH}_3$  конц, Hal = I: не идет;

$\text{AgHal} + 2\text{KCN} = \text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2] + \text{KHal}$  (Hal = Cl – I);

$\text{AgHal} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaHal}$  (Hal = Cl – I).

#### **4.3. Au(+1) – соединений мало, ярко выраженная склонность к диспропорционированию**

$3\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}^0$  (аналогия с Cu(+1), но равновесие еще больше смещено вправо).

*Смещение равновесия влево – связывание Au(+1):*

а) малорастворимые соединения ( $\text{AuI}$ );

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

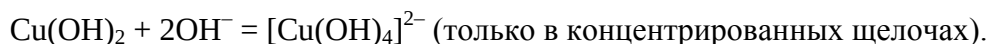
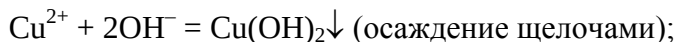
### **5. Соединения в степени окисления +2**

#### **5.1. Cu(+2) – основная степень окисления**

*Особенности:*

а) катион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в водном растворе имеет голубую окраску и подвергается сильному Ян-Теллеровскому искажению;

б) гидроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  амфотерен с преобладанием основных свойств;



#### **5.2. Ag(+2) – соединения немногочисленны, очень сильные окислители**

*Получение:*  $2\text{AgF} + \text{F}_2 = 2\text{AgF}_2$ .

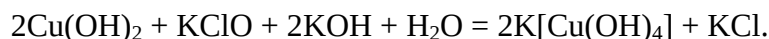
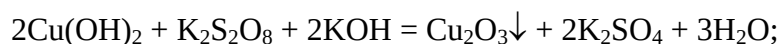
Мгновенно окисляют воду с выделением  $\text{O}_2$ :  $4\text{Ag}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag}^+ + \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

## 6. Соединения в степени окисления +3

### 6.1. Cu(+3) – соединения малочисленны

*Особенности:*

- а) кислотные свойства, но гидрат оксида неизвестен;
- б) сильные окислители, получают окислением Cu(OH)<sub>2</sub> в щелочной среде:



Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) – содержат медь в промежуточной степени окисления  $+2 < \text{с.о.} < +3$ .

### 6.2. Ag(+3) – соединения малочисленны

*Особенности:*

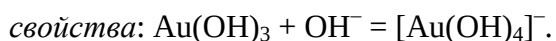
- а) очень сильные окислители;
- б) самое устойчивое соединение – Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (смешанный оксид Ag(+1) и Ag(+3) – Ag<sup>I</sup>Ag<sup>III</sup>O<sub>2</sub>):



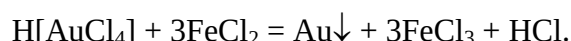
### 6.3. Au(+3) – основная степень окисления

*Особенности:*

- а) кислотные свойства гидрата оксида Au(OH)<sub>3</sub> – «золотая кислота»;



- б) окислительная способность, восстановление как до Au(+1), так и до Au(0):



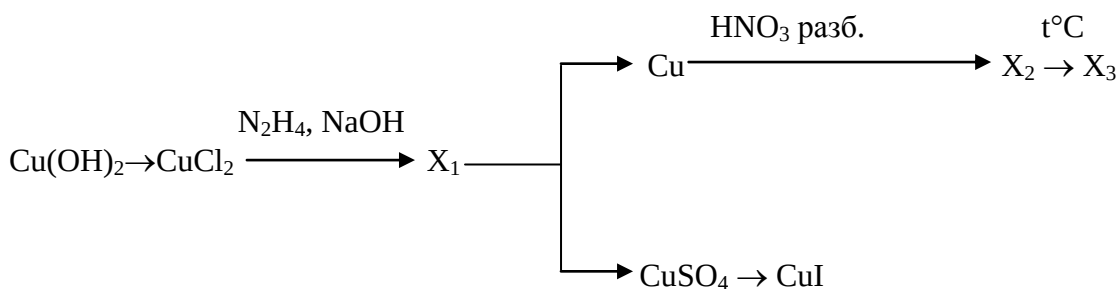
## 7. Задачи

*На семинаре.* Рассчитайте концентрацию ионов Ag<sup>+</sup> в 0.01 М растворе K[Ag(CN)<sub>2</sub>] (*K* уст. = 10<sup>21</sup>), содержащем также цианид калия в концентрации 0.05 М. Степень диссоциации обеих солей принять равной 1.

### *Домашнее задание*

1. Предложите способ выделения из мельхиора (сплав Cu, Ni, Mn, Fe) любых соединений каждого из четырех вышеупомянутых металлов в индивидуальном виде (то есть не содержащих соединений других металлов). Напишите уравнения предложенных Вами реакций, укажите условия их проведения.

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



### Рекомендованная литература

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 2. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 160–249.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 2. — М.: «Химия», 2001, с 483–546.

*Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 678–689.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 311–327, 476–489.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с 483–490, 517–521.

## Семинар 14. Элементы группы цинка

### План семинара

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

### 1. Характеристика элементов

|                  |                  |                  |                                                      |
|------------------|------------------|------------------|------------------------------------------------------|
| $_{30}\text{Zn}$ | $_{48}\text{Cd}$ | $_{80}\text{Hg}$ | конфигурация [благородный газ]( $n-1$ ) $d^{10}ns^2$ |
| 1.39             | 1.56             | 1.60             | атомный радиус (Å)                                   |
| +2               | +2               | +1, +2,          | основные степени окисления                           |
| -0.76            | -0.40            | 0.85             | $E^0 (\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$             |

*Особенности химии элементов группы цинка:*

- а) полностью заполненный  $d$ -подуровень, валентными являются  $s$ -электроны;
- б) основная степень окисления +2, в этом случае нет стабилизации полем лигандов, невысокие координационные числа;
- в) наличие у атома ртути  $6s^2$ - инертной пары – особые свойства: агрегатное состояние металла (инертная пара не способна образовать прочную металлическую связь), устойчивость катиона  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

*Примечание:* так как у элементов группы цинка  $d$ -электроны не являются валентными, то эти элементы не являются в чистом виде  $d$ -элементами, и их свойства имеют общие черты со свойствами как  $d$ -элементов, так и элементов 2 группы.

*Сходства свойств элементов группы цинка и  $d$ -элементов:*

- а) атомные и ионные радиусы элементов группы цинка сходны с таковыми для других  $d$ -элементов того же периода и существенно меньше, чем у элементов 2 группы вследствие  $d$ -сжатия (атомный радиус цинка 1.39 Å, меди 1.28 Å, кальция 1.97 Å);
- б) низкая (особенно у кадмия и ртути) химическая активность простых веществ, химическая активность уменьшается сверху вниз по группе;
- в) разнообразие комплексных соединений элементов группы цинка.

*Сходства свойств элементов группы цинка и некоторых элементов 2 группы.*

*Аналогии между цинком и бериллием.*

- а) Устойчивая степень окисления +2.
- б) Амфотерность гидроксидов и их способность легко растворяться как в кислотах с образованием аквакомплексов, так и в щелочах с образованием гидроксокомплексов.
- в) Сходство в строении некоторых производных, например, оксоацетат  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  имеет ту же структуру, что и  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ .

*Аналогии между кадмием и магнием.*

- а) Устойчивая степень окисления +2.
- б) Амфотерность гидроксидов с преобладанием основных свойств, растворение в кислотах идет легко, в щелочах – только в сильнощелочной среде.
- в) Сходство в строении некоторых производных, например,  $\text{CdNH}_4\text{PO}_4$  имеет ту же структуру, что и  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ .
- г) Относительно низкие температуры плавления металлов ( $T_{\text{пл.}}(\text{Cd}) = 321^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл.}}(\text{Mg}) = 650^\circ\text{C}$ ).

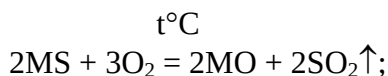
## 2. Нахождение в природе и получение

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

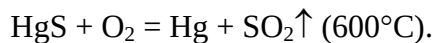
*Основные минералы*

$\text{ZnS}$  – цинковая обманка,  $\text{CdS}$  – гринокит,  $\text{HgS}$  – киноварь.

*Получение:* обжиг сульфидов и восстановление углем:



*Ртуть* – обжиг сразу до металла (вследствие термической неустойчивости оксида):



*Очистка* металлов перегонкой (низкие температуры кипения).

## 3. Свойства простых веществ

*Химические свойства:*

- а) кислоты-неокислители:  $\text{M} + 2\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\uparrow \quad (\text{M} = \text{Zn, Cd});$
- б) кислоты-окислители:  $\text{M} + 4\text{HNO}_3 \text{ (конц.)} = \text{M}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{M} = \text{Zn} - \text{Hg});$
- в) щелочи:  $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$  ( $\text{Cd}$  и  $\text{Hg}$  не взаимодействуют);

г) особые реакции:

$\text{Zn} + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$  (Zn – единственный металл, способный реагировать с  $\text{NH}_3 \bullet \text{H}_2\text{O}$ );

$6\text{Hg} + 8\text{HNO}_3$  (разб.)  $= 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$  (мягкое окисление до  $\text{Hg}_2^{2+}$ );

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

*Очистка от разлитой ртути:*

а) медная пластинка (смачивается ртутью);

б) порошок серы:  $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$ ;

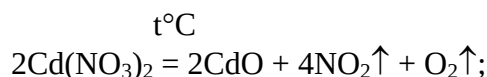
в) раствор  $\text{FeCl}_3$ :  $2\text{Hg} + 2\text{FeCl}_3 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ .

## 4. Кислородные соединения

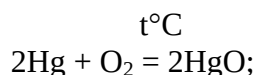
### 4.1. Оксиды MO

*Получение:*

а) термическое разложение кислородных соединений (нитраты, карбонаты, гидроксиды) ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ ):



б) прямое окисление ртути кислородом:



в) осаждение щелочью  $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{HgO}\downarrow + 7\text{H}_2\text{O}$ .

*Свойства:* устойчивость к разложению на простые вещества уменьшается от  $\text{ZnO}$  к  $\text{HgO}$ .

$\text{ZnO}$  – белый,  $\text{CdO}$  – коричневый,  $\text{HgO}$  – красный или желтый (две модификации).

### 4.2. Гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$

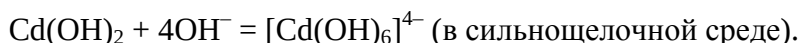
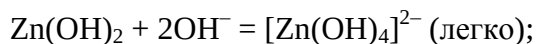
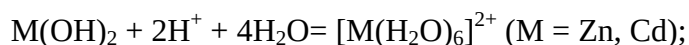
*Получение:* осаждение щелочью из растворов солей.



*Особенности:*

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

б) амфотерность гидроксидов цинка и кадмия с преобладанием основных свойств:





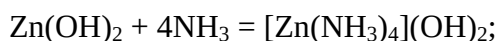
*Следствие:* осаждать  $Zn(OH)_2$  можно только разбавленной щелочью, обязательно указывая, что щелочь берется в недостатке, в противном случае первоначально выпадающий осадок  $Zn(OH)_2$  растворится в избытке щелочи.

### 4.3. Соли кислородных кислот

*Особенности:*

- а) катионы  $[M(H_2O)_6]^{2+}$  в водном растворе бесцветны;
- б) соли ртути – сильнейший гидролиз по катиону, существуют только для самых сильных кислот ( $HgCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ), высока доля ковалентности,  $HgCl_2$  – малодиссоциирующее соединение.

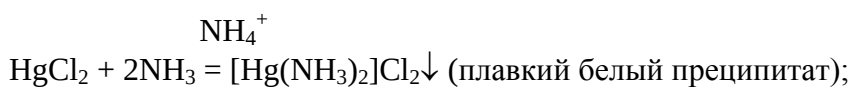
## 5. Азотсодержащие соединения



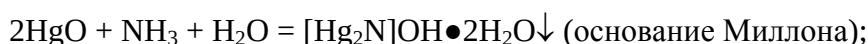
$Cd(OH)_2 + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$  (координационное число кадмия больше, чем у цинка, вследствие большего радиуса).

*Следствие:* осаждать  $Zn(OH)_2$  и  $Cd(OH)_2$  водным раствором аммиака **нельзя!**

Hg – большое разнообразие соединений.



Неплавкий – не плавится, а разлагается:  $6[HgNH_2]Cl = 3Hg_2Cl_2 + 4NH_3 \uparrow + N_2 \uparrow$ .

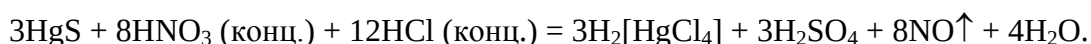


Реактив Несслера ( $K_2[HgI_4] + KOH$ ) – *качественная реакция* на соли аммония.

## 6. Сульфиды

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

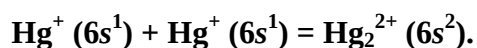
$ZnS$  – растворяется в разбавленных кислотах,  $CdS$  – только в конц.  $HCl$  или в кислотах-окислителях,  $HgS$  – в «царской водке»:



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

## 7. Соединения ртути в степени окисления +1

Катион  $Hg_2^{2+}$ : причина образования – эффект инертной пары:

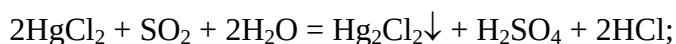


*Получение и свойства: аналогия с соединениями Cu(+I).*

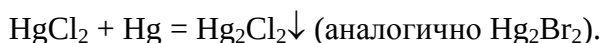
*Получение*

а) мягкое окисление ртути (см. выше – HNO<sub>3</sub> разб.);

б) мягкое восстановление соединений Hg(+2):



в) сопропорционирование Hg и Hg(+2):



*Главная особенность:* склонность к диспропорционированию по уравнению

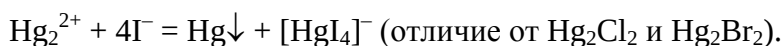
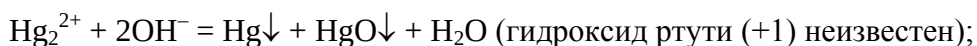


*Смещение равновесия влево:*

а) малорастворимые соединения (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>);

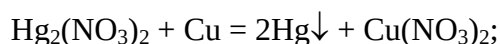
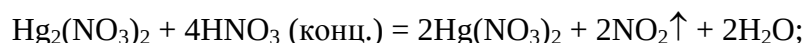
б) соли кислородсодержащих кислот (Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> устойчив к диспропорционированию в стандартных условиях (отличие от соединений Cu(+I)), однако, связывание Hg(+2) в виде малорастворимых или комплексных соединений смещает равновесие диспропорционирования вправо:



*Другие особенности:*

а) соли Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



б) самое распространенное соединение Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – каломель.

Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 2e ⇌ 2Hg + 2Cl<sup>-</sup> (каломельный электрод, потенциал не зависит от pH раствора).

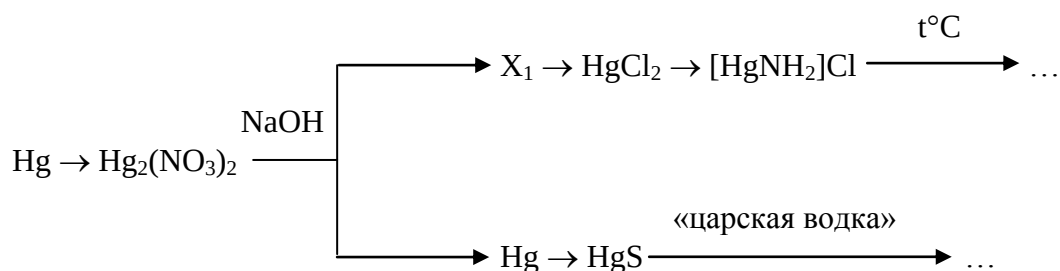
## 8. Задачи

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

### Домашнее задание

1. Предложите способ разделения смеси Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и выделения хрома в виде ацетата хрома (II), серебра в виде бромида, цинка в виде гидроксида и кадмия в виде оксоацетата. Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

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



### Рекомендованная литература

*А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов.* Неорганическая химия. Т. 3: Химия переходных элементов. Книга 2. Под ред. Ю.Д.Третьякова — М.: Издательский центр «Академия», 2004, с 250–301.

*Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе.* Неорганическая химия. Т. 2. — М.: «Химия», 2001, с 547–592.

*Н.С. Ахметов.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк.; Академия, 2001, с 689–697.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. Т. 3. — М.: Мир, 1969, с 464–486.

*Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Основы неорганической химии. — М.: Мир, 1979, с 404–411.