

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.М.БУТЛЕРОВА
Кафедра неорганической химии

Н.А. Улахович, М.П.Кутырева, А.Р.Гатаулина

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (ЧАСТЬ II)

Конспект лекций

Казань – 2013

Направление подготовки: 020100.62: Химия (профиль «Неорганическая химия») (бакалавриат, очное обучение), 020201.65: Фундаментальная и прикладная химия (профиль «Неорганическая химия») (специалитет, очное обучение)

Учебный план: (Неорганическая химия) очное бакалавр 2013 г., Фундаментальная и прикладная химия (Неорганическая химия) очное 2013г.

Дисциплина: «Неорганическая химия. Часть II: Химия элементов» (1-ый курс, 2-й семестр, форма контроля: зачет, экзамен)

Количество часов: 216 (в том числе: лекции – 34 лабораторные занятия – 104, самостоятельная работа - 78).

Аннотация: Курс лекций является продолжением рассмотрения общетеоретических основ современной неорганической химии и посвящен химии элементов. Рассмотрены основы физико-химического анализа и металлохимии. Сведения об элементах излагаются по определенному плану. Во всех случаях обсуждение начинается с «общей характеристики», включающей сведения об электронной структуре изолированных атомов, потенциалах ионизации, проявляемых степенях окисления, распространенности элементов в природе, главных типах образуемых ими химических соединений. Большое место отведено химии переходных металлов. Материал неорганической химии обсуждается с точки зрения связи химического строения веществ с химическими и физическими свойствами. Предлагаемый материал можно изучать самостоятельно, выполняя предлагаемые задания и проводя самоконтроль усвоения материала.

Темы: 1. Общая характеристика металлов. 2. Физико-химический анализ. 3. s-Элементы I и II групп периодической системы Д.И.Менделеева. Щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий и магний. 4. d-Элементы III группы. Подгруппа скандия. 5. d-Элементы IV группы. Подгруппа титана. 6. d-Элементы V группы. Подгруппа ванадия. 7. d-Элементы VI группы. Подгруппа хрома. 8. d-Элементы VII группы. Подгруппа марганца. 9. d-Элементы VIII группы. Химия железа. 10. d-Элементы VIII группы. Химия кобальта и никеля. 11. d-Элементы VIII группы. Платиновые металлы. 12. d-Элементы I группы. Подгруппа меди. 13. d-Элементы II группы. Подгруппа цинка. 14. Химия р-элементов. Постпереходные металлы. 15. Химия р-элементов. Бор. 16. Химия р-элементов. Алюминий. 17. Химия f-элементов. Лантаноиды и актиноиды. 18. Химия благородных (инертных) газов.

Ключевые слова: Актиноиды, амфотерность, валентность, валентная зона, восстановитель, диспропорционирование, комплекс, компонент, конпропорционирование, координационные соединения, лантаноиды, лиганд, ликвидус, металл, окислитель, оксиды, полупроводники, реакция, редкоземельные элементы, система, солидус, теория валентных связей, теория кристаллического поля, теория поля лигандов, трехцентровая связь, фаза, эвтектика.

Дата начала эксплуатации: 6 февраля 2015 г.

Авторы – составители:

Улахович Николай Алексеевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, тел. (843)233-73-02, e-mail: Nikolay.Ulakhovich@kpfu.ru

Кутырева Марианна Петровна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, тел. (843)233-71-65, e-mail: Marianna.Kutyreva@kpfu.ru

Гатаулина Альфия Ринатовна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова, тел. (843)233-73-02, e-mail: Alfiya.Gataulina@kpfu.ru

URL: <http://tulpar.kfu.ru/course/view.php?id=1817>

Содержание

Лекция 1	Общая характеристика металлов	6
	1.1 Металлы в периодической системе Д.И.Менделеева.....	7
	1.2. Способы получения металлов	8
	1.3 Металлическая связь	8
	1.4 Вопросы для самоконтроля	9
Лекция 2	Физико-химический анализ	10
	2.1. Основные понятия физико-химического анализа	11
	2.2. Диаграммы состояния системы.....	12
	2.3. Вопросы для самоконтроля	13
Лекция 3	s-Элементы I и II групп. Щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий и магний	13
	3.1. Щелочные металлы	14
	3.2. s-Элементы ПА подгруппы	15
	3.3. Вопросы для самоконтроля	16
Лекция 4	d-Элементы III группы. Подгруппа скандия	17
	4.1. Общая характеристика элементов III В подгруппы	18
	4.2. Подгруппа скандия	18
	4.3. Вопросы для самоконтроля	19
Лекция 5	d-Элементы IV группы. Подгруппа титана	20
	5.1. Общая характеристика элементов подгруппы титана ..	21
	5.2. Растворение металлов подгруппы титана	21
	5.3. Химические свойства соединений подгруппы титана ..	22
	5.4. Вопросы для самоконтроля	23
Лекция 6	d-Элементы V группы. Подгруппа ванадия	23
	6.1. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия	24
	6.2. Растворение металлов подгруппы ванадия	25
	6.3. Ванадиевые кислоты, ванадаты и изополиванадаты ...	25
	6.4. Вопросы для самоконтроля	26
Лекция 7	d-Элементы VI группы. Подгруппа хрома	26
	7.1. Общая характеристика элементов подгруппы хрома ..	27
	7.2. Растворение металлов подгруппы хрома	28
	7.3. Химические свойства соединений подгруппы хрома ..	28
	7.4. Вопросы для самоконтроля	29
Лекция 8	d-Элементы VII группы. Подгруппа марганца	29
	8.1. Общая характеристика элементов подгруппы марганца	30
	8.2. Растворение металлов подгруппы марганца	30
	8.3. Химические свойства соединений подгруппы марганца	30
	8.4. Вопросы для самоконтроля	32
Лекция 9	d-Элементы VIII группы. Химия железа	32

	9.1. Общая характеристика	33
	9.2. Растворение железа	34
	9.3. Химия соединений железа	34
	9.4. Вопросы для самоконтроля	35
Лекция 10	d-Элементы VIII. Химия кобальта и никеля	35
	10.1. Химия соединений кобальта	36
	10.2. Химия соединений никеля	37
	10.3. Вопросы для самоконтроля	37
Лекция 11	d-Элементы VIII группы. Платиновые металлы	38
	11.1. Общая характеристика	39
	11.2. Растворение платиновых металлов	39
	11.3. Химические свойства металлов платиновой группы	39
	11.4. Комплексообразование металлов платиновой группы	40
	11.5. Вопросы для самоконтроля	41
Лекция 12	d-Элементы I группы. Подгруппа меди	41
	12.1. Общая характеристика подгруппы меди	42
	12.2. Химические свойства соединений элементов подгруппы меди	42
	12.3. Растворение металлов подгруппы меди	42
	12.4. Медь и ее соединения	43
	12.5. Серебро и его соединения	44
	12.6. Золото и его соединения	44
	12.7. Вопросы для самоконтроля	44
Лекция 13	d-Элементы II группы. Подгруппы цинка	45
	13.1. Общая характеристика элементов подгруппы цинка ..	46
	13.2. Химия цинка и его соединений	46
	13.3. Вопросы для самоконтроля	47
Лекция 14	Химия р-элементов. Постпереходные металлы	47
	14.1. Общая характеристика постпереходных металлов	48
	14.2. Свойства соединений постпереходных металлов	50
	14.3. Вопросы для самоконтроля	50
Лекция 15	Химия р-элементов. Бор	51
	15.1. Общая характеристика бора	51
	15.2. Получение бора	52
	15.3. Свойства соединений бора	52
	15.4. Вопросы для самоконтроля	54
Лекция 16	Химия р-элементов. Алюминий	55
	16.1. Общая характеристика свойств алюминия и его соединений	56
	16.2. Получение алюминия	56
	16.3. Свойства алюминия	56

	16.4. Химические свойства соединений алюминия	57
	16.5. Вопросы для самоконтроля	59
Лекция 17	Химия f-элементов. Лантаноиды и актиноиды	60
	17.1. Общая характеристика лантаноидов	61
	17.2. Химические и физические свойства актиноидов	63
	17.3. Вопросы для самоконтроля	65
Лекция 18	Химия благородных (инертных) газов	66
	18.1. Общая характеристика благородных (инертных) газов	66
	18.2. Свойства элементов VIII A подгруппы	67
	18.3. Вопросы для самоконтроля	69
	Глоссарий	71

Лекция 1

Общая характеристика металлов

Аннотация. В рамках темы рассматриваются свойства металлов, формы иххождения в земной коре, способы обогащения руд и способы получения металлов.

Ключевые слова. Валентная зона, диэлектрики, металлы, металлическая связь, полупроводники, сепарация, флотация.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления о металлах.
- В дополнение к лекции имеется презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы приводятся вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.
4. [www.ksu.ru / f7 / bin files / Neorgan chimiya.doc](http://www.ksu.ru/f7/bin/files/Neorgan%20chimiya.doc)

Список сокращений

КС - координационное соединение (комплекс)
МО - молекулярные орбитали
ПИ - потенциал ионизации
ПС - периодическая система
ΔE - запрещенная зона

Глоссарий

Диэлектрики - вещества плохо проводящие электрический ток.

Полупроводники - вещества, электропроводность которых при комнатной температуре имеет промежуточное значение между электропроводностью металлов и диэлектриков.

Сепарация - отделение жидких или твердых частиц от газа, твердых частиц от жидкости.

Флотация - процесс разделения мелких твердых частиц, основанный на различии их в смачивании водой.

Вопросы для изучения:

1. Физические свойства металлов.
2. Нахождение металлов в природе.
3. Способы обогащения руд.
4. Способы получения металлов.
5. Диэлектрики и полупроводники.

1.1. Металлы в периодической системе Д.И.Менделеева. Их свойства

Атомы металлов практически всегда образуют положительно заряженные ионы. Все металлы в компактном состоянии обладают рядом общих физических свойств. На долю металлов приходится около 80 % элементов периодической системы (ПС). Металлы занимают центральную и левую ее часть.

1. Металлический блеск.
2. Высокая отражательная способность в видимой части спектра.
3. Непрозрачность (даже в очень тонких пленках).
4. Плотная структура (в единице объема содержится большое число атомов).
5. Металлы пластичны, ковки (кроме сурьмы и висмута). Структуры металлов нежесткие, сдвигаются друг относительно друга.
6. Высокие тепло- и электропроводность.

В технике металлы классифицируют по удельной плотности (тяжелые и легкие). Металлы, расположенные в ПС правее железа относятся к тяжелым. В зависимости от температуры плавления различают тугоплавкие ($T_{пл} > 1500^0 \text{ C}$) и легкоплавкие ($T_{пл} < 1000^0 \text{ C}$). По твердости металлы бывают мягкие (пример, литий) и твердые(пример, хром).

Нахождение в природе. Металлы с высоким потенциалом ионизации (ПИ) находятся в природе как в виде соединений, так и в свободном состоянии (пример, золото). Активные металлы встречаются только в виде соединений, устойчивых к выветриванию.

Металлы I и II групп главных подгрупп ПС присутствуют в земной коре в виде солей. В виде оксидов преимущественно встречаются металлы, катионы которых по классификации Пирсона относятся к жестким кислотам. Они, как правило, образуют нерастворимые в воде оксиды. В виде сульфидов находятся ртуть, кадмий, цинк, олово, сурьма, висмут, никель, кобальт, железо.

В природе нет чистых минералов (исключением является железо). Руды представляют в основном смеси минералов или сложных химических соединений. Для их обогащения используют сепарацию по удельной массе, магнитную сепарацию, флотацию.

1.2. Способы получения металлов

В стоящее время используют следующие способы получения металлов.

Пиromеталлургический способ. Оксиды металлов восстанавливают углеродом или монооксидом углерода при высокой температуре. Если используется сульфидная руда, то вначале ее обжигают.

Металлотермический способ. Металл из солей или оксидов вытесняют более активным металлом (магний, алюминий, натрий). Способ применяют для получения хрома, титана, урана, тория, металлов редкоземельных элементов (РЗЭ).

Гидрометаллургический способ. Металл извлекают из руд в виде их координационных соединений водными растворами реагентов с последующим выделением. Применяют в цветной металлургии. пример, золото окисляют в присутствии цианида натрия с образованием дицианоаурата натрия. Затем Au (I) металлическим цинком. Подобным образом получают чистые медь и серебро.

Электрометаллургический способ. В этом случае проводят электролиз растворов или расплавов. Чаще всего этот способ используют для получения натрия, калия, алюминия, титана, ниобия, тантала.

Порошковая металлургия. Соединения металлов, в том числе оксиды, восстанавливают водородом с последующим прессованием до слитка. В другом варианте сначала получают карбонилы металлов, а затем их отгоняют. При высоких температурах из карбониллов выделяется металл.

1.3. Металлическая связь

Большинство металлов имеет кристаллическое строение, отличающееся от неметаллов и координационных соединений (КС) большим числом соседей в кристаллической решетке. Медь и цинк, пример, имеют по 12 соседей, а железо – 14. Очевидно, что для связи с таким числом соседей не достаточно валентных электронов. Поэтому происходит делокализация имеющегося небольшого количества электронов с образованием электронного газа. Электроны не закреплены у отдельных атомов и их подвижность велика, что и обуславливает металлические свойства, такие как, пример, электропроводность.

Однако оказалось, что не все электроны играют одинаковую роль в обеспечении электропроводности. Для описания химической связи в металлах,

а также в кристаллических твердых телах, используют представления о зонной структуре твердого тела. Согласно этим представлениям в образовании металлической связи принимают участие внешние валентные электроны. Для объяснения привлекают метод МО.

Совокупность занятых валентными электронами уровней называют валентной зоной. Остальные уровни составляют зону проводимости. Вместе валентная зона и зона проводимости представляют разрешенную зону. Валентная зона и зона проводимости могут перекрываться, и могут быть разделены запретной зоной (ΔE), величина которой объясняет деление твердых тел на диэлектрики ($\Delta E = 5-10$ эВ), полупроводники ($\Delta E = 1-5$ эВ) и металлы ($\Delta E = 0.1 - 0.05$ эВ).

1.4. Вопросы для самоконтроля

1. Какие физические свойства характерны для металлов?
2. Атомы каких групп периодической системы являются наиболее «металлическими»?
3. Какие металлы относят к тяжелым и легким?
4. На чем основаны понятия зонной теории, валентной зоны и зоны проводимости?
5. Какие вещества относят к проводникам, полупроводникам, диэлектрикам?
6. В каких формах находятся металлы в природе? Какие металлы относятся к редким и рассеянными?
7. В чем состоит принцип обогащения руд?
8. Что представляют собой пирометаллургические и гидрометаллургические способы добывания металлов из руд?
9. Что лежит в основе способов получения металлов восстановлением оксидов металлов водородом, оксидом углерода или металлами (металлотермия)?
10. В каких случаях используют электрохимические методы получения металлов?

Лекция 2

Физико- химический анализ

Аннотация. Данная тема раскрывает основные понятия физико-химического анализа.

Ключевые слова. Диаграмма состояния, компонент, ликвидус, солидус, система, фаза, число степеней свободы, эвтектика.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются представления по теме;
- В дополнение к лекции есть презентация;
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть I: Общая химия / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 142 с.
3. [www/ksu/ru/f7/bin files/Neorgan chimiya/doc](http://www/ksu/ru/f7/bin%20files/Neorgan%20chimiya/doc)
4. Презентация

Список сокращений

- К - число компонентов
С - число степеней свободы
Ф - фаза
ФХА - физико-химический анализ
 $c_{\text{комп.}}$ - концентрация компонента
Е - эвтектика
Р - давление
Т - температура

Глоссарий

Ликвидус - линия диаграмме состояния системы, по которой изменяется состав жидкой фазы.

Система - совокупность тел в ограниченном объеме.

Солидус - линия диаграмме, по которой изменяется состав твердой фазы.

Фаза - совокупность однородных частей системы с одинаковым составом и свойствами, отделенных от других частей системы поверхностями раздела.

Эвтектика - расплав, находящийся в равновесии с двумя или более твердыми фазами, характеризуется более низкой температурой плавления, чем температуры плавления компонентов.

Вопросы для изучения:

1. Физико - химический анализ.
2. Основные понятия физико-химического анализа: система, фаза, компонент, степень свободы.
3. Диаграмма с взаимной неограниченной растворимостью в твердом состоянии.
4. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой.
5. Диаграмма в случае образования химического соединения.

2.1. Основные понятия физико-химического анализа

Для установления состава соединения обычно используют различные методы химического анализа или инструментальные методы. Если выделить вещество не удастся, то изучают какое-либо физическое свойство системы при изменении ее состава и внешних условий. При этом удастся обнаружить наличие в системе химических превращений, изучить состав и характер образующихся продуктов. Подобное обнаружение и изучение в системе химических изменений путем исследования физических свойств и составляет основу физико-химического анализа (ФХА).

Таким образом, сущность ФХА состоит в изучении какого-либо физического свойства системы как функции состава или внешних условий.

Рассмотрим основные **термины и понятия**, которые используют в физико-химическом анализе.

Система – это совокупность тел (или одно тело) в ограниченном объеме. Различают гомогенные и гетерогенные системы.

Фаза - это совокупность гомогенных частей системы с одинаковым составом и свойствами, отделенных от других частей системы поверхностями раздела. Сохранить фазу можно только при определенных условиях.

Компонент – химически однородная часть системы, которая при выделении из системы может существовать самостоятельно без изменения. пример, раствор хлорида натрия состоит из воды, ионов натрия и хлора. Компонентов в этом случае 2: вода и хлорид натрия.

Число степеней свободы – это число независимых переменных, которые можно изменять без разрушения состояния равновесия (без изменения числа фаз, количество каждой фазы изменяется). Переменные: давление (P), температура (T) и концентрация компонента ($c_{\text{комп.}}$).

Эвтектика - расплав, находящийся в равновесии с двумя или более твердыми фазами. Это смесь твердых кристаллов компонентов, которые обычно плохо растворяются друг в друге в твердом состоянии. Эвтектика характеризуется более низкой $T_{пл.}$, чем $T_{пл.}$ компонентов.

Правило фаз Гиббса : $\Phi + C = K + 2$, где Φ – число фаз, C – число степеней свободы, K – число компонентов. Если компоненты не летучи, то $\Phi + C = K + 1$ (P не влияет).

2.2. Диаграммы состояния системы

Рассмотрим простейшие диаграммы.

Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (E). В этом случае компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии и нерастворимы в твердом. Как правило это неизоморфные вещества (отличаются по структуре кристаллов). Точка, соответствующая эвтектике, находится в месте пересечения линий ликвидуса и солидуса. Поскольку $T_{пл.}$ эвтектики ниже, чем у компонентов системы, $T_{пл.}$ сплавов обычно ниже температур плавления металлов, входящих в состав сплава.

Диаграмма с взаимной неограниченной растворимостью в твердом состоянии. Такая диаграмма характерна для изоморфных веществ. Имеет форму чечевицеобразного зерна. Плавный ход кривых означает, что в системе не образуется новых фаз. При охлаждении образуется одна твердая фаза переменного состава. Состав жидкой и твердой фаз разный. Состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса, а твердой фазы - по линии солидуса. Твердые растворы бывают двух типов: замещения и внедрения.

Твердые растворы замещения образуются в том случае, когда кристаллические решетки компонентов однотипны и размеры частиц компонентов близки. пример, Изоморфно кристаллизуются сульфаты свинца и радия.

Твердые растворы внедрения образуются, если размеры частиц одного компонента не превышают $2/3$ другого. Примером служит совместная кристаллизация железа и углерода. В растворах внедрения один компонент входит в промежутки кристаллической решетки другого.

Диаграмма в случае образования химического (интерметаллического) соединения. Такая диаграмма содержит две эвтектики и максимум, отвечающий плавлению образующегося в системе соединения. Температура плавления соединения обычно выше, чем у его эвтектик с компонентами. Если соединение плавится без разложения, т.е. состав твердой фазы одинаков с составом жидкой фазы, то считают, что соединений плавится конгруэнтно. В случае разложения плавление протекает инконгруэнтно.

В реальных системах взаимодействие описывается более сложными геометрическими образами. В основе геометрического анализа диаграмм лежат принципы непрерывности и соответствия (Н.С.Курков).

Принцип непрерывности. При непрерывном изменении параметров системы изменяются непрерывно свойства фаз и системы в целом (не возникают новые фазы и не исчезают старые). Основанием принципа можно определить характер фаз и области их существования.

Принцип соответствия. Из этого принципа следует, что каждой фазе, фазовому равновесию соответствует диаграмме определенный геометрический образ.

2.3. Вопросы для самоконтроля

1. В чем состоит сущность физико-химического метода анализа?
2. Какие свойства рассматриваются в физико-химическом анализе?
3. Каково содержание понятий система, фаза, компонент, степень свободы?
4. Сколько и каких фаз присутствует в эвтектике?
5. Чему соответствует максимум на диаграмме плавкости?
6. Что такое дистектика?

Лекция 3

s - Элементы I и II групп. Щелочные и щелочноземельные металлы, бериллий и магний

Аннотация. Тема раскрывает особенности физических и химических свойств s-элементов и их соединений.

Ключевые слова. Гидроксиды, оксиды, пероксиды, щелочные металлы, щелочноземельные металлы.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где дают общие представления;
- В дополнение к лекции имеется презентация, которую необходимо изучить;
- Для проверки усвоения темы есть вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.

2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.
4. www.ksu.ru / f7 /bin files / Neorgan chimiya.doc

Глоссарий

Амфотерность - способность химических соединений в зависимости от условий проявлять основные или кислотные свойства.

Гидратация - взаимодействие воды с химическими соединениями.

Кларк - относительное содержание химического элемента в земной коре.

Поташ - карбонат калия.

Вопросы для изучения:

1. Химическая активность щелочных металлов.
2. Амфотерность бериллия.
3. Щелочноземельные металлы и их соединения.

3.1. Щелочные металлы

Металлы главной подгруппы первой группы – литий, натрий, калий, рубидий, цезий и радиоактивный франций – называются щелочными металлами.

Во внешнем электронном слое атомы щелочных металлов имеют по одному электрону. Во втором снаружи электронном слое у атома лития содержатся два электрона, а у атомов остальных щелочных металлов – по восемь электронов.

Вследствие очень легкой окисляемости щелочные металлы встречаются в природе исключительно в виде соединений.

Щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения.

Все щелочные металлы серебристо-белого цвета, а ничтожные примеси кислорода придают цезию золотисто-желтую окраску. Натрий и калий легче воды, а цезий почти в два раза тяжелее. Все щелочные металлы мягки, пластичны, в атмосфере сухого воздуха быстро тускнеют. При этом натрий и калия образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}$, а рубидий и цезий – пероксиды – $\text{Э}_2\text{O}_2$. С водой натрий реагирует бурно, калий со взрывом, а рубидий и цезий воспламеняются даже при соприкосновении со льдом. При взаимодействии с влажным воздухом все щелочные металлы превращаются в карбонаты.

В силу большого средства щелочных металлов к кислороду их оксиды Э₂O не обладают прочностью и до плавления термически диссоциируют. Пероксиды Э₂O₂ не разлагаются.

Гидроксиды щелочных металлов МОН – кристаллические вещества, растворимые в воде и спиртах. Их водные растворы – едкие щелочи – самые сильные основания.

Гидриды щелочных металлов (кроме лития) разлагаются элементы до плавления.

При непосредственном взаимодействии компонентов в вакууме образуются сульфиды. В водном растворе они подвергаются гидролизу. Под действием кислорода воздуха сульфид натрия медленно окисляется до тиосульфата.

Щелочные металлы образуют также полисульфиды. Селениды и теллуриды получают сплавлением компонентов в вакууме. Нитриды щелочных металлов могут быть получены действием электрического разряда пары металлов в атмосфере азота. Они гигроскопичны и взаимодействуют с водой.

Из солей кислородсодержащих кислот наиболее важны карбонаты. Сода относится к числу продуктов основной химической индустрии. Поташ получают при переработке природного хлорида калия.

3.2. s - Элементы II A подгруппы

Эта подгруппа включает типические элементы бериллий и магний, а также элементы подгруппы кальция.

Бериллий. При химическом взаимодействии атом бериллия возбуждается и один из 2s-электронов переходит 2p-орбиталь. Соли кислородсодержащих кислот бериллия можно рассматривать как координационные соединения. Так, Be(OH)₂ – единственное в подгруппе амфотерное основание.

По своим химическим свойствам бериллий в значительной степени сходен с алюминием, находящимся в третьем периоде и в третьей группе периодической системы. Это явление называется диагональным сходством.

Магний. Этот элемент распространен в природе. В больших количествах магний встречается в виде карбоната (магнезит и доломит). Сульфат и хлорид магния входят в состав калийных минералов. Ион магния содержится в морской воде. Кларк магния 2%.

Магний в ряду напряжений стоит далеко впереди водорода, но воду разлагает медленно вследствие образования малорастворимого гидроксида магния. В кислотах магний легко растворяется с выделением водорода. Щелочи магний не действует. При нагревании воздухе магний сгорает, образуя оксид магния и небольшое количество нитрида магния.

Оксид магния обычно получают путем прокалывания природного магнезита.

Гидроксид магния получается в виде малорастворимого белого осадка при действии щелочей растворимые соли магния. В отличие от гидроксида бериллия гидроксид магния обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы.

Сульфат магния (горькая соль) содержится в морской воде. В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов хорошо растворим в воде.

При действии соды растворимые соли магния получается не средняя соль, а смесь основных карбонатов.

Кальций. Принадлежит к числу самых распространенных в природе элементов (кларк около 3%). Это ковкий, твердый белый металл. воздухе быстро окисляется.

Применение металлического кальция связано с его высокой химической активностью. Он используется для восстановления из соединений некоторых металлов (ура, хрома, циркония, цезия, рубидия).

При нагревании в струе водорода металлический кальций образует гидрид. Используется для получения водорода.

Оксид кальция представляет собой белое, очень огнестойкое вещество с температурой плавления 3000°C (иногда называют негашеной или жженой известью).

Гидроксид кальция – сильное основание, мало растворимое в воде. насыщенный раствор гидроксида кальция называют известковой водой.

Присутствие в воде значительного количества солей кальция или магния или магния делают воду непригодной для многих технических целей.

Ввиду широкой распространенности кальция и магния, их соли почти всегда содержатся в природной воде (жесткая вода).

3.3. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяются атомные радиусы и потенциалы ионизации в I A подгруппе?
2. Почему литий занимает особое положение?
3. Опишите особенности взаимодействия щелочных металлов с водой в ряду литий – цезий.
4. Укажите закономерности в строении и свойствах (термическая устойчивость, кислотно-основные свойства) основных типов соединений: оксидов, пероксидов, карбонатов, гидрокарбонатов и галогенидов щелочных металлов.[
5. Какие вещества образуются при горении воздухе лития, натрия и калия?
6. Дайте общую характеристику водорода, опишите положение водорода в периодической системе.
7. Какой их s-элементов II группы может растворяться в щелочах? Чем это можно объяснить?

8. Как изменяются первый и второй ионизационные потенциалы атомов s-элементов второй группы периодической системы?
9. В каком координационном соединении живых систем магний является комплексообразователем?
10. Чем обусловлена временная и постоянная жесткость воды?

Лекция 4

d-Элементы III группы. Подгруппа скандия

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии элементов подгруппы скандия.

Ключевые слова. Actinoids, yttrium, lanthan, lanthanoids, scandium, rare earth elements.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления по теме;
- В дополнение к теме есть презентация;
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

РЗЭ - редкоземельные элементы

Э - элемент

Глоссарий

Актиноиды - семейство из 14 радиоактивных элементов (металлов), в периодической системе Д.И.Менделеева следующих за актинием.

Лантаноиды - семейство из 14 химических элементов (металлов), в периодической системе Д.И.Менделеева следующих за лантаном.

Вопросы для изучения:

1. Химия элементов подгруппы скандия и их соединений.
2. Особенности химии d-элементов чала 4-го периода ПС.

3. Редкоземельные элементы.

4.1. Общая характеристика элементов III В подгруппы

В третью В подгруппу входят 32 элемента: 17 редкоземельных элементов (РЗЭ), актиний и 14 актиноидов. РЗЭ – это Sc, Y, La + 14 лантаноидов (Ln). В принципе лантан и актиний не принадлежат к числу лантаноидов и актиноидов, а только являются их предшественниками.

В атомах f-элементов происходит заполнение электронами f-подуровня. Так, 4f подуровень заполняется у 14 элементов, следующих за лантаном (Ce – Lu). Хотя гадолиний и лютеций в невозбужденном состоянии уже не являются f-элементами, поскольку новый электрон идет на заполнение 5d-подуровня. В ряду Ce – Lu постепенно уменьшаются атомные и ионные радиусы (лантаноидное сжатие).

В семействе актиноидов формальный подход требует не распространять понятие «f-элемент» торий и лоуренсий, в атомах которых застраивается d-подуровень.

По своим свойствам легкие лантаноиды приближаются к лантану, а тяжелые к иттрию. Поэтому La + (Ce – Eu) относят к цериевой подгруппе, а Y + (Gd – Lu) - к иттриевой подгруппе.

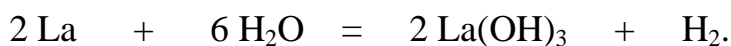
У актиноидов выделяют также две подгруппы: тория (Th – Cm) и берклия (Bk – Lr). Элементы, следующие за ураном, называют трансурановыми.

4.2. Подгруппа скандия

Степень окисления +3. Электронная конфигурация $(n-1)d^1ns^2$.

Координационные числа (КЧ) разные: у скандия – 6, у иттрия – 8,9, у лантана – 9. В соответствии с усилением в ряду Sc < Y < La < Ac признаков металличности в том же ряду у соединений Э(III) ослабевают кислотные и усиливаются основные свойства. Э(III) очень активные металлы. Напоминают магний и кальций.

Соединения. Скандий с водой не реагирует, так как пассивируется. Лантан разлагает воду:



Элементы подгруппы скандия легко реагируют с разбавленными кислотами с образованием солей. Нитраты, сульфаты, галогениды (кроме фторидов) растворимы. Нерастворимы гидроксиды, карбонаты, фосфаты, сульфиты, фториды. Растворимость сульфатов уменьшается сверху вниз в подгруппе.

Гидроксид скандия является слабым основанием с признаками амфотерности. Гидроксид лантана – сильное неамфотерное основание. По свойствам напоминает гидроксид кальция.

Скандий и его аналоги по свойствам напоминают s-элементы. Они являются промежуточными по свойствам между s- и d-элементами больших периодов.

На примере лантаноидов можно наглядно показать связь между электронной конфигурацией атома и устойчивыми степенями окисления. Наиболее устойчивой является степень окисления +3. Реализуется путем перехода одного f-электрона d-подуровень с последующей потерей трех электронов (d^1s^2). Остальные f-электроны находятся под экраном внешнего и предвнешнего слоев и слабо влияют на химические свойства. Поэтому лантаноиды химически похожи друг на друга.

Химия лантаноидов в степени окисления +3. Число электронов последовательно возрастает в ряду лантаноидов. Ионные радиусы монотонно убывают (**лантаноидное сжатие**). Уменьшение радиуса в этом ряду составляет 0.0213 нм. Это приводит к тому, что атомные радиусы следующих за лантаноидами элементов шестого периода оказываются практически равными радиусам элементов пятого периода.

4.3. Вопросы для самоконтроля

1. Почему скандий, иттрий и лантан относят к РЗЭ? какие подгруппы поделены РЗЭ?
2. Какие орбитали элементов III В подгруппы могут быть использованы при образовании химических связей?
3. Какова распространенность d-элементов III группы?
4. Чем обусловлены отсутствие окраски и диамагнетизм соединений скандия иттрия и лантана?
5. В чем отличие поведения в воздухе лантана от скандия?
6. К кислотным или основным оксидам относятся оксиды скандия, иттрия и лантана?
7. Оксид какого d-элемента III группы по своим свойствам наиболее близок к оксидам щелочноземельных металлов?
8. Почему не все металлы III В подгруппы достаточно активно растворяются в воде?
9. Каково положение скандия и его аналогов в ряду напряжений?
10. Какая форма соединений, катионная или анионная, более характерна для скандия и его аналогов?

Лекция 5

d-Элементы IV группы. Подгруппа титана

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии элементов подгруппы титана.

Ключевые слова. Анионные комплексы, гафний, лантаноидное сжатие, титан, цирконий, валентные электроны, ионный радиус.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме;
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить;
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

ПС – периодическая система Д.И.Менделеева

Глоссарий

Аквакомплекс - координационное соединение, где лигандом служит молекула воды.

Водородная связь - один из типов межмолекулярного взаимодействия, объединяющего молекулы.

Гидролиз - разрыв химической связи с участием воды; гидролиз солей – взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита.

Реакция диспропорционирования - окислительно-восстановительный процесс, в котором образуются продукты с более высокой степенью окисления и более низкой, чем в исходном соединении.

Вопросы для изучения:

1. Свойства соединений подгруппы титана.
2. Особенности растворения металлов подгруппы титана.
3. Формы существования в водных растворах соединений подгруппы титана в зависимости pH.

5.1. Общая характеристика элементов подгруппы титана

С ростом атомного номера устойчивая степень окисления повышается. Это типично для переходных металлов. При переходе от титана к цирконию атомный и ионный радиусы увеличиваются. Переход от циркония к гафнию приводит к некоторому уменьшению радиусов. Это связано с тем, что гафний расположен в ПС непосредственно за лантаном. Поэтому лантаноидное сжатие в большей степени влияет именно гафний.

Свойства циркония и гафния близки. Трудно обнаружить гафний на фоне более распространенного циркония.

Электронная конфигурация изолированных атомов подгруппы титана: $(n-1)d^2ns^2$ (валентные электроны). Образование катионов Z^{4+} связано с достаточно большой затратой энергии. Такие катионы стабильны только в кристаллических структурах. Склонность к проявлению более низких состояний окисления, чем +4, у титана выше.

У элементов, имеющих под валентными электронами оболочку благородного газа $(n-1)s^2(n-1)p^6$, с ростом радиуса уменьшается поляризующее действие и валентные электроны удерживаются менее прочно (у циркония и гафния по сравнению с титаном).

Свойства металлов. холоду малоактивны. Устойчивы в воздухе и в воде. Это обусловлено образованием поверхности металлов тонкой, но прочной пленки их оксидов. Эти металлы образуют твердые растворы замещения (в случае ванадия и хрома), а также интерметаллические соединения (в случае железа, кобальта, никеля, меди и цинка). Введение титана и циркония в сплавы увеличивает их твердость.

5.2. Растворение металлов подгруппы титана

Титан растворяется в горячей соляной кислоте с образованием трихлорида титана(III) и выделением водорода. При растворении в плавиковой кислоте образуется гексафтортитанат(IV) водорода и также выделяется водород.

Цирконий и гафний растворяются только тогда, когда создаются условия для их окисления и образования их анионных комплексов с центральным атомом в степени окисления (IV):



где $X = F, Cl$.

В присутствии фторид-ионов цирконий и гафний постепенно реагируют даже со слабыми кислотами, образуя гексафтороцирконат(IV) или гексафторогафнат(IV) аммония.

Титан растворим в концентрированной щелочи, а цирконий и гафний – нет.

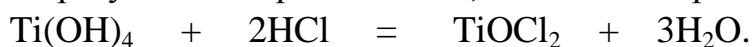
5.3. Химические свойства соединений подгруппы титана

Бинарные соединения металлов подгруппы титана с кислородом, водородом, азотом, углеродом и кремнием имеют переменный состав и формулы их условны. Из оксида титана(IV) (рутил) изготавливают титановые белила. Кислотно-основные свойства изучить трудно, так как при взаимодействии оксидов с водой истинные растворы не образуются. Даже в кислотах и разбавленных щелочах ЭО₂ не растворяются (образуются коллоидные растворы, происходит полимеризация)

Гидроксиды Э(IV) имеют тоже переменный состав (студенистые осадки): ЭО₂·nH₂O. Гидроксид титана(IV) растворим в концентрированной щелочи, а гидроксиды циркония и гафния – нет.

Гидратированные ионы Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺ в растворах не существуют. Подвергаются гидролизу с образованием различных многоядерных комплексов. Ион Ti(IV) наименьший в подгруппе и поэтому оказывает максимальное поляризующее действие. Склонность к гидролизу уменьшается в ряду Ti(IV) > Zr(IV) > Hf(IV).

При взаимодействии оксидов и гидроксидов металлов подгруппы титана с кислотами образуются не средние соли, а оксо- и гидроксопроизводные:



Образование катиона ЭО²⁺ (титанил, цирконил, гафнил) можно представить как результат дегидратации дигидроксокомплекса [Э(OH)₂]²⁺, промежуточного продукта гидролиза ЭХ₄ (X = Cl⁻, Br⁻).

В твердых соединениях, содержащих катион ЭО²⁺, имеется сложная система водородных связей и связей Э(IV) – O – Э(IV), обуславливающих полимерный характер этих соединений. Например, цирконилхлорид ZrOCl₂·8H₂O имеет структурные единицы: [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, т.е. представляет собой тетрамер.

Сходная ситуация наблюдается и в случае кислородсодержащих кислот. При нагревании диоксида титана(IV) не средний сульфат, а производное титанила TiOSO₄ (титанилсульфат). При растворении в воде это соединение дает кислую реакцию. Кристаллизующийся из воды TiOSO₄·H₂O не содержит локализованного титанил-иона, а состоит из цепей (TiO)_n²ⁿ⁺, соединенных сульфат-ионами.

При электрохимическом или химическом восстановлении соединений титана(IV) в водном растворе образуется фиолетовый аквакомплекс титана(III). Оксид титана(III) получают восстановлением рутила при 1200⁰ С. Для хлорида титана(III) характерны реакции диспропорционирования.

5.4. Вопросы для самоконтроля

1. В виде каких соединений встречается в природе титан?
2. Какова конфигурация валентных электронов в атомах титана, циркония и гафния в основном состоянии?
3. В чем причина близости атомных и ионных радиусов циркония и гафния?
4. Чем объяснить, что гафний, не растворимый в соляной кислоте (кислота сильная), растворяется в плавиковой кислоте (кислота слабая)?
5. При каких условиях титан, цирконий и гафний могут взаимодействовать с галогенами, кислородом и азотом? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Приведите примеры соединений, в которых титан имеет электронную конфигурацию d^1 .

Лекция 6

d-Элементы V группы. Подгруппа ванадия

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии элементов подгруппы титана.

Ключевые слова. Ванадий, ванадаты, ванадил-ион, изополиванадаты, ниобий, оксоляция, тантал.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме;
- В дополнение к лекции есть презентация.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.
4. www.ksu.ru/f7/bin_files/Neorgan_chimiya.doc

Список сокращений

ЖМКО - концепция жестких и мягких кислот и оснований Пирсона

ПС - периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

$T_{\text{кип}}$ - температура кипения

Глоссарий

Координационное (комплексное) соединение – сложная частица, образования из существующих более простых.

Царская водка - смесь концентрированных соляной и азотной кислот в объемном соотношении 3:1.

Вопросы для изучения:

1. Свойства элементов подгруппы ванадия и их соединений.
2. Особенности растворения ванадия, ниобия и тантала.
3. Формы существования в водных растворах соединений подгруппы ванадия.

6.1. Общая характеристика элементов подгруппы ванадия

Электронная конфигурация валентных электронов: $(n-1)d^3ns^2$.

Максимальная степень окисления +5 (равна номеру группы в ПС).

Особенности элементов подгруппы ванадия и их соединений:

1. Вследствие лантаноидного сжатия ниобий и тантал близки по свойствам, т.к. их атомные и ионные радиусы практически равны.
2. Наличие s-электронов обеспечивает металлические свойства.
3. Наличие неспаренных d-электронов обуславливает высокие температуры кипения в связи с участием d-электронов в образовании дополнительно к металлической связи ковалентной связи между атомами в металлах ($T_{\text{кип.}} \sim 5500^{\circ}\text{C}$ для ниобия и тантала)
4. Различия в энергиях ns- и $(n-1)d$ - орбиталей уменьшается с ростом n, что приводит к участию в образовании связи всех s- и d-электронов.

Для ванадия это различие существенно. Поэтому в соединениях ванадий проявляет различную степень окисления: 2+, 3+, 4+ и 5+. Для ниобия и тантала различие s- и d-подуровней по энергиям минимально. Поэтому степени окисления 4+ и 5+ отвечают стабильным состояниям.

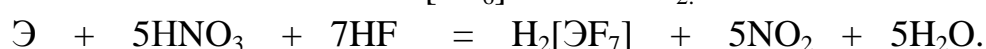
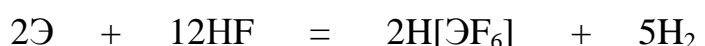
Степень окисления 5+ реализуется в соединениях с ковалентной связью, прежде всего в кислородных соединениях и в галогенидах, т.е. в соединениях с наиболее электроотрицательными элементами.

Свойства металлов. Металлы химически стойки: не взаимодействуют с воздухом, водой, щелочами, неокисляющими кислотами. Химическая устойчивость связана с образованием тонкой оксидной пленки поверхности металла.

6.2. Растворение металлов подгруппы ванадия

Ванадий растворяется в плавиковой кислоте с образованием гексафторованадата(V) водорода и выделением водорода. В азотной кислоте растворяется при нагревании с образованием нитрата ванадила и диоксида азота. Ванадий растворяется также в концентрированной серной кислоте с образованием сульфата ванадила и диоксида серы. Ванадий также можно растворить в царской водке. При этом получается хлорид ванадила и оксид азота.

Ниобий и тантал растворяются только в плавиковой кислоте или смеси плавиковой кислоты и азотной:



Химические свойства соединений. С увеличением количества атомов кислорода в молекулах оксидов растет доля ковалентной связи. Поскольку d-электронов мало ванадий, ниобий и тантал относят к жестким акцепторам (кислотам) по Пирсону (ЖМКО). Поэтому наиболее термодинамически и кинетически устойчивы соединения металлов подгруппы ванадия с «жестким» кислородом.

В стандартных условиях наиболее устойчивы соединения ванадия(IV) и ванадия(V), которые являются достаточно сильными окислителями. Соединения ванадия в более низких степенях окисления в присутствии воды и кислорода проявляют восстановительные свойства.

6.3 Ванадиевые кислоты, ванадаты и изополиванадаты

В кислых растворах в зависимости от концентрации кислоты присутствуют: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (коллоидный раствор), HVO_3 , VO_2^+ (диоксованадий V или ванадин-ион). В растворах в зависимости от pH существуют очень сложные равновесия. В сильноокислых растворах основными химическими формами ванадия(V) являются ванадин-ион и декаванадат-ион. Полимеризация происходит по механизму «оляция-оксоляция». Этот механизм можно назвать также «конденсацией», так как после протонизации ванадат-ионов и возникновения оловых мостиков происходит дегидратация с превращением двух оловых мостиков в оксомостик.

Расшифровку равновесий в водных растворах проводят, используя метод математического моделирования. Варьируют состав соединений. Критерием адекватности модели является степень согласия расчетных и экспериментальных данных.

Ион V^{4+} , как и ион Tl^{4+} , не существует в водных растворах, в которых образуется ванадил-ион VO^{2+} . Его можно получить восстановлением

метаванадата в кислой среде цинком. В этом случае образуется синий сульфат ванадила. В случае более глубокого восстановления ванадий(IV) переходит в зеленый сульфат ванадия(III), который при дальнейшем восстановлении цинком образует сульфат ванадия(II) фиолетового цвета.

Ниобий и тантал образуют координационные соединения с более высокими координационными числами, чем ванадий: $[\text{ЭF}_7]^{2-}$, $[\text{ЭF}_8]^{3-}$.

6.4. Вопросы для самоконтроля

1. Какое положение занимают ванадий, ниобий и тантал в периодической системе элементов?
2. Какова электронная конфигурация атомов элементов подгруппы ванадия?
3. Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы ванадия?
4. Почему химия ванадия намного богаче и сложнее химии его аналогов – ниобия и тантала?
5. Поясните характер изменения устойчивости высших валентных состояний у р- и d-элементов пятой группы. Какие факторы ответственны за наблюдаемые закономерности?

Лекция 7

d-Элементы VI группы. Подгруппа хрома

Аннотация. Тема содержит сведения о свойствах и реакционной способности соединений подгруппы хрома (хрома, молибдена, вольфрама).

Ключевые слова. Амфотерность, вольфрам, гетерополикислота, гидролиз, изополикислота, кластер, молибден, степень окисления, хром.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по теме;
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить;
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш.шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

4. <http://tanq.hut4.ru/diszip/himdiszip/ob/lekt/14> .htm

Список сокращений

ПС - периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева

Глоссарий

Гетерополикислота - кислота, содержащая остатки разных кислот.

Гидролиз - разрыв химической связи с участием воды.

Изополикислота - сложная кислота, содержащая остатки одной и той же кислоты.

Кластер - соединение, в котором содержатся группировки из двух и большего числа непосредственно связанных друг с другом атомов d-элементов.

7.1. Общая характеристика элементов подгруппы хрома

Электронная конфигурация валентных электронов $(n-1)d^5ns^1$ для изолированных атомов хрома и молибдена и $(n-1)d^4ns^2$ для вольфрама.

Различие в строении электронных оболочек изолированных атомов заметно не влияет на химические свойства элементов. Размеры атомов и ионов молибдена и вольфрама очень близки из-за лантаноидного сжатия. Однако разница в свойствах молибдена и вольфрама больше, чем у циркония и гафния, ниобия и тантала. Это связано с уменьшением влияния лантаноидного сжатия на электронную структуру атомов при удалении их от III группы ПС. Молибден и вольфрам в природе встречаются раздельно в отличие от циркония и гафния.

В ряду хром – молибден – вольфрам увеличивается энергия ионизации (уплотняются электронные оболочки). От хрома к вольфраму стабилизируется степень окисления +6. Для хрома наиболее устойчивая степень окисления +3, а для молибдена и вольфрама +6.

Высокое поляризующее действие хрома связано с малыми размерами «жесткого» (сильно поляризующего, но слабо поляризуемого) атома хрома, имеющего самый малый радиус среди 3d-элементов.

Свойства металлов. При комнатной температуре рассматриваемые металлы малореакционноспособны. Они не подвергаются коррозии благодаря оксидной пленке. При высоких температурах металлы подгруппы хрома взаимодействуют с кислородом с образованием оксида хрома(III) и оксидов молибдена(VI) и вольфрама(VI). В этих же условиях они реагируют с хлором, образуя хлориды хрома(III), молибдена(VI), вольфрама(VI).

7.2. Растворение металлов подгруппы хрома

Хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах с выделением водорода. В концентрированных азотной и серной кислотах он пассивируется.

Молибден и вольфрам (Э) растворяются в горячей смеси кислот:



Молибден также растворяется в смеси соляной и азотной кислот. Хорошим растворителем для молибдена и вольфрама являются расплавы щелочей в присутствии окислителей.

7.3. Химические свойства соединений подгруппы хрома

В ряду $\text{Cr(VI)} > \text{Mo(VI)} > \text{W(VI)}$ наблюдается ослабление окислительных и кислотных свойств. Увеличение степени окисления элемента приводит к усилению кислотных свойств: гидроксид хрома(II) является слабым основанием, гидроксид хрома(III) проявляет амфотерные свойства, в случае хрома(VI) образуется сильная кислота H_2CrO_4 .

Хром, молибден и вольфрам проявляют степень окисления 0 в координационных соединениях с σ -донорными и π -акцепторными лигандами. К подобным лигандам относится монооксид углерода CO, образующий комплексы состава $\text{Э}(\text{CO})_6$. Электронная пара σ_{C}^2 энергетически более выгодна для участия в донорно-акцепторном взаимодействии, чем σ_{O}^2 . Поэтому CO координируется через атом углерода.

В степени окисления +2 хром неустойчив, поскольку является сильным восстановителем. Молибден и вольфрам в этой степени окисления образуют кластеры, пример, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$.

Степень окисления +3 наиболее характерна для хрома. Этой степени окисления соответствует оксид Cr_2O_3 – вещество очень тугоплавкое, темно-зеленого цвета, не растворяется ни в воде, ни в кислотах. Его можно растворить при сплавлении со щелочью. Оксиду хрома(III) соответствует гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ серо-синего цвета, трудно-растворимый в воде. Обладает амфотерными свойствами.

Растворы солей хрома(III) в зависимости от условий (температуры, pH, концентрации) окрашены в разные цвета от фиолетового до зеленого, что связано с различным составом координационной сферы.

Поскольку гидроксид хрома(III) является очень слабым основанием, соли хрома(III) в значительной степени гидролизуются. Поэтому в водных растворах солей хрома(III) с анионами слабых кислот (H_2S , H_2CO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.) не образуется. В этих случаях выпадает осадок гидроксида хрома(III).

Соединения хрома(III) при действии сильных окислителей окисляются до соединений хрома(VI). В щелочной среде образуются хроматы желтого цвета

(Na_2CrO_4), а в кислой – дихроматы оранжевого цвета ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Это соединение является солью изополикислоты (содержащей остатки одной и той же кислоты).

Подобные соединения образуют также молибден и вольфрам. Формы изополимолибдатов зависят от pH: в щелочной среде присутствует молибдат MoO_4^{2-} , при pH 5 преобладает гептамолибдат $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, в более кислой среде можно обнаружить октамолибдат $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

Для молибдена и вольфрама более характерно образование гетерополикислот, содержащих остатки разных кислот, пример $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

7.4. Вопросы для самоконтроля

1. Чем обусловлена близость атомных и ионных радиусов молибдена и вольфрама?
2. Какая форма, катионная или анионная, характерна для d-элементов VI группы в низших и высших степенях их окисления?
3. Как изменяются устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в рядах оксидов и гидроксидов хрома: $\text{CrO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_2 - \text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{CrO}_4$?
4. Как изменяется сила кислот и их устойчивость в ряду хромовая – вольфрамовая кислоты?
5. Как относятся хром, молибден и вольфрам к щелочам? Какие реакции происходят при сплавлении этих металлов с окислительно-щелочными смесями ($\text{KNO}_3 + \text{KOH}$, $\text{KClO}_3 + \text{KOH}$, $\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{NO}_3$)? напишите уравнения реакций.

Лекция 8

d-Элементы VII группы. Подгруппа марганца

Аннотация. Тема раскрывает особенности химических свойств марганца, технеция, рения и их соединений.

Ключевые слова. Марганец, октаэдр, рений, реакция диспропорционирования, тетраэдр, технеций.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления по теме;
- В дополнение к лекции имеется презентация, которую необходимо изучить;
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.
4. [www.ksu.ru / f7 / bin files / Neorgan chimiya.doc](http://www.ksu.ru/f7/bin/files/Neorgan%20chimiya.doc)
5. <http://tanq.hut4.ru/diszip/ob/lekt/14.htm>

Глоссарий

Кларк – среднее содержание химического элемента в земной коре.

Кластер - соединение, в котором содержатся группировки из двух и большего числа непосредственно связанных друг с другом атомов d-элементов.

Пиролюзит - диоксид марганца.

Реакция диспропорционирования - окислительно-восстановительный процесс, в результате которого образуются продукты с более высокой и более низкой степенями окисления, чем в исходном соединении.

8.1. Общая характеристика элементов подгруппы марганца

Электронная конфигурация элементов этой подгруппы $(n-1)d^5ns^2$. половину заполнения d-оболочка отличается повышенной устойчивостью.

Марганец принадлежит к довольно распространенным элементам (кларк 0.1%). Из соединений, содержащих марганец, и более часто встречается минерал пиролюзит (диоксид марганца). Рений отличается тугоплавкостью. Уступает в этом качестве лишь вольфраму.

8.2. Растворение металлов подгруппы марганца

Марганец в ряду напряжений занимает место до водорода, поэтому растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода. Рений и технеций можно растворить в азотной кислоте с образованием технетатов (Tc) и соответственно ренатов (Re). С неметаллами (кислородом, галогенами) металлы этой подгруппы реагируют при нагревании.

8.3. Химические свойства соединений подгруппы марганца

Марганец образует соединения в различных степенях окисления от +2 до +7. Для технеция и рения более характерны высокие степени окисления. Они

наиболее устойчивы в степени окисления +7. Стабилизация степени окисления +7 сверху вниз в подгруппе объясняется уменьшением прочности связи валентных электронов (n-1)d по мере роста радиуса атома. Технеция и рений легче отдают электроны в совместное владение с гетероатомом-партнером (O) для образования ковалентной связи Э-О.

Соли марганца(II) получают при растворении марганца в разбавленных кислотах.

Оксид марганца(II) получается в виде зеленого порошка при восстановлении оксидов марганца водородом.

наиболее стойким соединением марганца(IV) является диоксид марганца (пирролюзит). В кислой среде диоксид марганца – довольно сильный окислитель.

В качестве окислителя его применяют при получении хлора из соляной кислоты. Соли марганца(IV) весьма нестойки.

Соединения марганца (VI) и (VII). При сплавлении диоксида марганца с карбонатом и нитритом калия получается зеленый сплав, растворяющийся в воде с образованием зеленого раствора. Из этого раствора можно выделить темно-зеленые кристаллы манганата калия (K_2MnO_4) – соли марганцовистой кислоты.

Если раствор манганата оставить стоять в воздухе, то окраска его постепенно изменяется, переход из зеленой в малиновую, причем образуется темно-бурый осадок. Это объясняется тем, что в водном растворе манганаты самопроизвольно превращаются в соли марганцовой кислоты с одновременным образованием диоксида марганца.

Перманганат калия $KMnO_4$ - наиболее широко применяемая соль марганцовой кислоты. Как и все соединения марганца(VII), перманганат калия – сильный окислитель. Он легко окисляет многие органические вещества, превращает соли железа(II) в соли железа(III), сернистую кислоту в серную, из соляной кислоты выделяет хлор и т.д.

Вступая в окислительно-восстановительные реакции перманганат калия может восстанавливаться в различной степени. В зависимости от pH среды продукт восстановления может представлять собою ион Mn^{2+} (в кислой среде), MnO_2 (в нейтральной или в слабо щелочной среде), MnO_4^{2-} (в сильно щелочной среде).

Как энергичный окислитель, перманганат калия применяется в химических лабораториях и производствах; он служит также дезинфицирующим средством.

При нагревании в сухом виде перманганат калия уже при температуре около $200^{\circ}C$ разлагается:



Этой реакцией пользуются в лаборатории для получения кислорода.

Соответствующая перманганатам свободная марганцовая кислота в безводном состоянии не получена и известна только в растворе. Концентрацию ее в растворе можно довести до 20%. Это очень сильная кислота.

Биологическую активность марганец проявляет в степени окисления +2. Он входит в состав активного центра многих ферментов. В составе ферментов аминаза и холинэстераз марганец участвует в свертывании крови; в составе пероксидазы и аминифенолоксидазы регулирует превращение молекулярного кислорода.

Марганец в составе пируваткарбоксилазы и фосфоглюкодисмутазы влияет на углеводный обмен, участвует в синтезе витаминов группы В и гемоглобин.

8.4. Вопросы для самоконтроля

1. Каково электронное строение атомов марганца, технеция, рения? Какие валентности и степени окисления они проявляют?
2. Как изменяется устойчивость высшего валентного состояния атомов в подгруппе марганца?
3. Каков характер химических связей в соединениях элементов подгруппы марганца?
4. В каких валентных состояниях атомы элементов подгруппы марганца образуют катионные и анионные формы?
5. Почему и в чем проявляется сходство свойств технеция и рения?
6. Каковы окислительно-восстановительные свойства перманганатов в кислой, нейтральной и щелочной средах?
7. Как получают оксиды и гидроксиды марганца(II, III, IV, VII)? Какова их устойчивость, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства?
8. Какие бинарные соединения технеция и рения известны, какие из них устойчивы?

Лекции 9

d-Элементы VIII группы. Химия железа

Аннотация. Тема раскрывает особенности химических свойств железа и его соединений.

Ключевые слова. Гидролиз, железо, комплекс, лиганд, порфирины.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления о химических свойствах элементов триады железа.

- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация
4. www.rsu.ru/f7/bin_files/Neorgan_chimiya.doc
5. <http://tanq.hut4.ru/diszip/himdiszip/ob/lekt/htm>

Глоссарий

Гемоглобин - красный дыхательный пигмент крови человека, позвоночных и некоторых беспозвоночных животных; состоит из белка (глобина) и железопорфирина (гема); переносит кислород от органов дыхания к тканям и углекислый газ от тканей к дыхательным органам; у различных видов организмов гемоглобин имеет разное строение.

Миоглобин - глобулярный белок, запасующий в мышцах позвоночных животных и человека кислород.

Порфирины – пигменты, широко распространенные в живой природе; в составе гемоглобинов, миоглобинов, цитохромов, хлорофиллов и витаминов участвуют в важнейших биологических процессах.

Ферредоксины - железосодержащие белки; участвуют в реакциях фотосинтеза и процессе дыхания у растений, а также фиксации молекулярного азота у некоторых микроорганизмов.

9.1. Общая характеристика

Железо самый распространенный после алюминия металл Земле (кларк около 4%). В земной коре встречается в виде оксидов, сульфидов, силикатов.

Во влажном воздухе железо быстро ржавеет, т.е. покрывается бурым летом гидратированного оксида, который вследствие своей рыхлости не защищает железо от дальнейшего окисления.

В воде железо интенсивно корродирует, При доступе кислорода образуются гидратные формы оксида железа (III).

9.2. Растворение железа

Железо растворяется в соляной кислоте любой концентрации и разбавленной серной кислоте с выделением водорода и образованием соответствующих солей железа (II). В концентрированной серной кислоте железо окисляется до железа (III) с выделением диоксида серы. В серной кислоте, концентрация которой близка к 100%, железо пассивируется.

В очень концентрированной азотной кислоте железо также пассивируется. В разбавленном растворе этой кислоты образуются при растворении нитрат железа(III) и выделяется оксид азота.

При взаимодействии раствора соли железа (II) со щелочью выпадает белый гидроксид железа (II), который затем темнеет переходя в гидроксид железа (III).

9.3. Химия соединений железа

Соли железа (II) легко окисляются до соединений железа(III). Среди соединений железа(II) в водных растворах устойчивы некоторые комплексные соединения: $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ (соль Мора) и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Соли железа(III), образованные слабыми кислотами (угольной, сероводородной), гидролизуются. В результате выпадает в осадок гидроксид железа(III) бурого цвета. При нагревании окраска темнеет, а при добавлении кислот становится более светлой вследствие подавления гидролиза.

Характерной реакцией, отличающей соли железа(III) от солей железа(II), служит действие роданида калия KSCN или роданида аммония соли железа. Раствор роданида калия содержит бесцветные ионы SCN^- , которые соединяются с ионами железа(III), образуя кроваво-красный, слабо диссоциированный роданид железа(III).

При взаимодействии с роданидами ионов железа(II) раствор остается бесцветным.

Обнаружить ионы железа(II) можно с помощью раствора гексацианоферрата(III) калия, который образует в присутствии этих ионов темно-синий осадок (турнбулева синь).

Ионы железа(III) реагируют с гексацианоферратом(II) калия с образованием осадка точно такого же цвета (берлинская лазурь). Разные названия осадков можно объяснить тем, что первоначально им приписывали различные составы. В последнее время получены данные, указывающие идентичность берлинской лазури и турнбулевой сини.

При нагревании оксида железа(III) с нитратом и гидроксидом калия, то образуется сплав, содержащий тетраоксоферрат(VI) калия - соль железной кислоты H_2FeO_4 .

Биологическая роль железа связана с его высокой способностью к образованию комплексов с разными биолигандами и молекулярным кислородом. Железо участвует в переносе кислорода в дыхательном цикле в виде белков гемо- и миоглобина, содержащих комплекс железа(II) с порфирином. Помимо железосодержащих белков – переносчиков кислорода, известны белки (переносчики электронов) цитохромы, содержащие ряд металлов (в том числе и железо).

К белкам – переносчика электронов относятся и железосерные белки, содержащие фрагменты $(\text{Fe-S})_n$, называемого ферредоксином.

9.4. Вопросы для самоконтроля

1. Какие смешанные оксиды железа вы знаете?
2. Опишите термодинамическую и кинетическую устойчивость гексацианоферратов железа.
3. Чем отличаются желтая и красная кровяная соль?
4. Напишите уравнение реакции железа с концентрированной азотной кислотой на холоду и при нагревании.
5. Опишите роль железа в биологических процессах.

Лекция 10

d-Элементы VIII группы. Химия кобальта и никеля

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии кобальта и никеля и их соединений.

Ключевые слова. Аммиакаты, кобальт, кобаламин, комплекс, кристаллогидрат, лиганд, никель.

Методические указания по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия, Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией

Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.

3. Презентация.

4. [www.ksu.ru/f7/bin files/Neorgan chimiya.doc](http://www.ksu.ru/f7/bin/files/Neorgan%20chimiya.doc)

Глоссарий

Аквакомплексы - комплексные соединения, в которых лигандом является вода.

Витамины - биологически активные вещества сложного строения, жизненно необходимые организму.

Коферменты - органические соединения небелковой природы, входящие в состав некоторых ферментов.

Вопросы для изучения:

1. Инертность кобальта и никеля.
2. Пространственная конфигурация координационных соединений кобальта и никеля.
3. Биологически активные соединения кобальта.

10.1. Химия соединений кобальта

В природе кобальт мало распространен (кларк $4 \cdot 10^{-3}\%$). В природе кобальт встречается в мышьяксодержащих минералах.

Вода и воздух кобальт не действуют. В разбавленных кислотах кобальт растворяется значительно труднее, чем железо.

Кобальт образует оксид кобальта(II) и оксид кобальта(III), которым соответствуют гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$. Этим соединениям отвечают два ряда солей, но соли кобальта(III) нестойки. Известен также смешанный оксид Co_3O_4 .

Соли кобальта(II) в безводном состоянии обычно синего цвета, а их водные растворы имеют розовый цвет.

Соединения кобальта(II) окисляются более трудно, чем соединения железа(II).

Соединения кобальта(III) менее устойчивы, чем соединения железа(III) и проявляют более сильно выраженную окислительную способность.

Из катионных комплексов для кобальта(II) наиболее характерны аквакомплексы розового цвета. Аммиакаты кобальта(II) в растворах легко окисляются даже молекулярным кислородом воздуха за счет перехода в низкоспиновый комплекс кобальта(III).

Анионные комплексы кобальта(II) обычно имеют тетраэдрическую структуру. Они окрашены в синий цвет. Реакция образования синего тетрароданокобальтата(II) используется для обнаружения иона кобальта(II).

Кобальт входит в состав кобаламина – кофермента B_{12} – витамина, синтезируемого микрофлорой кишечника. Кобаламин жизненно важен для высших организмов (для человека необходимо несколько миллиграммов в сутки), но вырабатывается он лишь микроорганизмами. При недостатке витамина B_{12} часто возникает злокачественная анемия.

Избыток кобальта подавляет функции щитовидной железы, так как влияет на содержание иода в ее гормоне.

10.2. Химия соединений никеля

Никель относится к довольно распространенным элементам (кларк ~ 0.01 %). Образует сульфидные и арсенидные минералы. Растворяется в разбавленных кислотах.

Образует октаэдрические комплексы с водой и аммиаком зеленого и синего цвета соответственно. С увеличением энергии расщепления кристаллическим полем в спектрах полоса, отвечающая $d-d$ – переходам сдвигается в сторону меньших длин волн от 900 нм (зеленый) до 400 нм (синий). Поэтому комплекс никеля(II) с этилендиамином (лигандом достаточно сильного поля окрашен в интенсивно синий цвет. Кристаллогидраты солей никеля(II) окрашены в зеленый цвет, а безводные соли в синий (кроме иодида никеля черного цвета).

С галогенидами никель(II) образует комплексы тетраэдрического строения, а с цианид-ионом плоскоквадратного. Для комплексов никеля(II) с электронной конфигурацией $3d^8$ низкоспиновое и высокоспиновое состояния дают в октаэдрическом поле одно и тоже расщепление ($t_{2g}^6 e_g^2$). Однако для комплексов квадратной симметрии в сильном поле лиганда имеется определенный выигрыш энергии по сравнению со слабым полем, так как квадратная симметрия приводит к дополнительному снятию вырождения с орбиталей. Вакантной оказывается в этом случае орбиталь $d_x^2 - y^2$, характеризующаяся самым высоким электростатическим отталкиванием.

10.3. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется устойчивость низших и высших степеней окисления в ряду Fe – Co – Ni ?
2. Опишите кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства гидроксидов кобальта и никеля?
3. Чем обусловлена близость химических свойств Fe(II), Co(II) и Ni(II) ?

4. Почему комплексы кобальта(II) с лигандами слабого поля менее устойчивы, чем никеля(II)?
5. Какие координационные соединения кобальта(II) и никеля(II) вы знаете?

Лекция 11

d-Элементы VIII группы. Платиновые металлы

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии металлов платиновой группы.

Ключевые слова. Инертность, карбонилы, комплекс, комплексообразование, расщепление кристаллическим полем, симметрия, степень окисления.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления о химии металлов платиновой группы.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008.- 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

МПП - металлы платиновой группы

ПС - периодическая система химических элементов
Д.И.Менделеева

Глоссарий

Валентные орбитали - орбитали, участвующие в образовании химической связи.

Карбонилы - координационные соединения металлов с монооксидом углерода.

Низкоспиновые комплексы - комплексы, в которых электроны расположены низколежащих орбиталях.

Полиядерные комплексы - комплексы, в которых содержится несколько металлов-комплексообразователей.

Вопросы для изучения:

1. Реакции растворения металлов платиновой группы.
2. Инертность соединений металлов платиновой группы.
2. Координационная химия платиновых металлов.

11.1. Общая характеристика

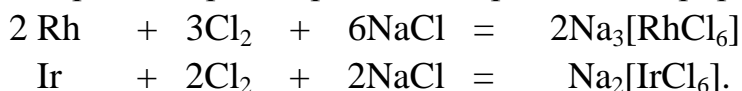
К металлам платиновой группы (МПГ) относятся рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина. Металлические радиусы их близки, что обеспечивает сходство в химических и физических свойствах. В рудах присутствуют совместно. $E_{\text{Э}}^0/_{\text{Э}}^{2+}$ и $E_{\text{Э}}^0/_{\text{Э}}^{3+}$ положительны, т.е. равновесие сдвинуто в сторону простого вещества (металла). Это соответствует их положению в ряду напряжений (занимают место после водорода). Характеризуются высокими потенциалами ионизации.

Осмий имеет самую высокую удельную плотность (22.7 г/см^3). Это объясняется образованием большого числа ковалентных связей М – М. Плотная упаковка характерна также для триады платины.

11.2. Растворение платиновых металлов

Палладий растворяется в азотной кислоте. Платина только в царской водке. Рутений и осмий можно растворить сплавлением со щелочами в присутствии окислителей. При этом образуются рутенаты и осматы.

Родий и иридий в раствор можно перевести хлорированием при нагревании:



11.3. Химические свойства металлов платиновой группы

МПГ в обычных условиях малореакционноспособны. При высоких температурах взаимодействуют с большим числом простых и сложных веществ. Окисляются кислородом с образованием соответствующих оксидов рутения(IV), осмия(VIII), иридия(IV), родия(III), палладия(II). Платина не реагирует с кислородом ввиду низкой термической нестабильности соответствующего оксида.

При нагревании образуются галогениды, халькогениды, фосфида, бориды, силициды, но не гидриды платины.

11.4. Комплексообразование металлов платиновой группы

Способность к образованию комплексов выражены сильнее, чем у триады железа. Валентные орбитали МПГ имеют большую протяженность, что способствует донорно-акцепторным взаимодействиям и увеличению расщепления d-орбиталей кристаллическим полем лиганда. Электронные оболочки МПГ обладают достаточной мягкостью при образовании связей с лигандами. Вследствие этого значительная часть комплексов МПГ (даже с лигандами слабого поля) являются низкоспиновыми.

Степень окисления 0 реализуется в карбонилах. Для МПГ одной подгруппы ПС образуются комплексы одиковые по стехиометрическому составу, свойствам и строению: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Os}(\text{CO})_5$. Эти комплексы имеют геометрию тригональной бипирамиды. В то же время образуются и полиядерные комплексы: $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$, $\text{Э}_3(\text{CO})_{12}$. Палладий(0) и плати(0) в отличие от никеля(0) дают комплексы $[\text{Э}(\text{CO})_2]_n$, а не $\text{Э}(\text{CO})_4$.

Степень окисления +4 реализуется в соединениях всех соединений МПГ. Но особенно о характер для соединений платины. Это низкоспиновые комплексы. наиболее известно соединение $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, окрашенное в растворе в желтый цвет, а кристаллы окрашены в красно-коричневый цвет.

Степень окисления +6 проявляется в комплексах, которые ряду с ацидолигандами содержат кислород: $\text{Na}_4[\text{OsO}_4\text{F}_2]$.

Степень окисления +8 характер для оксидов осмия и рутения, которые имеют оранжевую окраску. Оксид осмия(VIII) образует при взаимодействии с фторидом калия комплекс следующего состава: $\text{K}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$ красно-коричневого цвета.

Особенностью координационных соединений МПГ является их кинетическая инертность, которая увеличивается сверху вниз по подгруппе ПС: никель(II) < палладий(II) < плати(II). Это связано с увеличением энергии расщепления кристаллическим полем и увеличением прочности ковалентной связи металла с лигандом вследствие повышения деформируемости электронных оболочек у тяжелых металлов, а также проявления эффекта дополнительной поляризации.

Разница в кинетических характеристиках семейства железа и МПГ увеличивается еще и потому, что реализуются разные симметрии одного и того же состава: $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ - тетраэдр, а $[\text{ЭCl}_4]^{2-}$ (Э = МПГ) – квадрат.

При больших энергиях расщепления кристаллическим полем в октаэдрических комплексах два электрона оказываются сильно разрыхляющих молекулярных орбиталях σ_d^* , поэтому выгод их потеря и переход в состояние окисления+4 или перерождение октаэдрического комплекса в плоскоквадратный.

11.5. Вопросы для самоконтроля

1. Опишите физические свойства платиновых металлов. Как изменяется температура плавления в рядах рутений – палладий и осмий – плати?
2. Укажите закономерности изменения устойчивости основных степеней окисления в соединениях платиновых металлов.
3. Какие оксиды и гидроксиды платиновых металлов вы знаете?
4. Опишите строение и свойства комплексных соединений платины.
5. Почему цис-дихлородиамминплатина(II) обладает биологической активностью, а транс-изомер нет?

Лекция 12

d- Элементы I группы. Подгруппа меди

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии элементов подгруппы меди.

Ключевые слова. Ауэрты, диспропорционирование, золото, купраты, медь, серебро.

Методические указания по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой представлены общие представления о химии металлов подгруппы меди.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентом. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

ПИ - потенциал ионизации

Глоссарий

Малахит - гидроксокарбонат меди(II)

Царская водка - смесь концентрированных соляной и азотной кислот в объемном соотношении 3: 1.

Вопросы для изучения

1. Устойчивые степени окисления элементов подгруппы меди.
2. Растворимость металлов подгруппы меди и их соединений.
3. Координационные соединения металлов подгруппы меди.

12.1. Общая характеристика элементов подгруппы меди

Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^1$. Завершенность «предвнешнего» подуровня обуславливает химическую инертность простых веществ металлов. Медь, серебро и золото обладают большим поляризующим действием. Притягивают внешние электроны и склонны их сохранять при себе. Характеризуются высоким ПИ. ns-Электроны проникают под экран $(n-1)d^{10}$ -электронов, а в случае золота проникают и под экран $4f^{14}$ - электронов.

Для меди наиболее характерная степень окисления +2, реализуется также и +1. Серебро устойчиво в степени окисления +1. В степени окисления +2 серебро проявляет сильные восстановительные свойства. Золото в степени окисления +3 образует устойчивые соединения, которые имеют плоскоквадратную симметрию. Известны также и соединения золота в степени окисления +1.

12.2. Химические свойства соединений элементов подгруппы меди

Активность металлов уменьшается от меди к золоту. Золото устойчиво в воздухе, а медь покрывается летом малахита. С кислородом реагирует только медь: при температуре красного каления образуется оксид меди(II), а при более высокой температуре оксид меди(I). С серой при нагревании реагируют медь и серебро, образуя сульфиды меди(I) и серебра(I). С галогенами реагируют только медь и серебро при комнатной температуре. Золото взаимодействует только с бромом. С хлором и иодом реакция идет при нагревании.

12.3. Растворение металлов подгруппы меди

Все три элемента расположены в ряду напряжений после водорода. Поэтому в кислотах-неокислителях не растворяются. Медь и серебро растворимы в концентрированных азотной и серной кислотах. Медь можно растворить также в соляной кислоте в присутствии кислорода с образованием комплекса $H_2[CuCl_4]$.

Золото растворимо в горячей концентрированной селеновой кислоте, которая является более сильным окислителем, чем азотная и серная кислоты. Золото также растворяется в царской водке с образованием комплекса $H[AuCl_4]$. Комплекс такого же состава образуется при действии золота хлора в присутствии соляной кислоты.

12.4. Медь и ее соединения

Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико (кларк 0.01%). Встречается в самородном состоянии. В стоящее время медь добывается из руд, которые можно подразделить оксидные и сульфидные. Сульфидные руды имеют большее значение, поскольку из них выплавляется 80% всей добываемой меди.

Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Поэтому соляная и разбавленная серная кислоты медь не действуют. Однако в присутствии кислорода воздуха медь растворяется в этих кислотах с образованием соответствующих солей.

Известны соединения, в которых медь имеет степень окисления +1, +2 и +3. Соединения меди(I) менее устойчивы, чем соединения меди(II). Оксид Cu_2O_3 и его производные весьма нестойки.

Оксид меди(II) – черное вещество, встречающееся в природе в виде минерала тенерита. Его можно получить прокаливанием гидрокарбоната меди(II) или нитрата меди(II).

Гидроксид меди(II) осаждается из растворов солей меди(II) в виде голубой студенистой массы при действии щелочей. При слабом нагревании разлагается, превращаясь в черный оксид меди(II).

Гидроксид меди(II) – очень слабое основание. Поэтому растворы солей меди(II) в большинстве случаев имеют кислую реакцию, а со слабыми кислотами медь образует основные соли.

Сульфат меди(II) в безводном состоянии представляет собой белый порошок, который при поглощении воды синееет. Водный раствор сульфата меди имеет сине-голубой цвет. Эта окраска свойствен гидратированным ион $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, поэтому такую же окраску имеют все разбавленные растворы солей меди(II), если только они не содержат каких-либо окрашенных анионов. Из водных растворов сульфат меди(II) кристаллизуется с пятью молекулами воды, образуя синие кристаллы, которые называются медным купоросом.

Гидрокарбонат меди(II) $(CuOH)_2CO_3$ встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего изумрудно-зеленый цвет.

Комплексные соединения меди. Ионы меди(II) соединяются с молекулами аммиака с образованием комплексных ионов. Темно-синяя окраска полученного раствора обусловлена присутствием ионов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Гидроксид меди(II) также растворяется в аммиаке с образованием комплексного иона тетраамминмеди(II).

В растительных и животных организмах медь находится в виде координационных соединений, причем в основном это медьсодержащие белки. Считывается более 20 ферментов, содержащих медь в активном центре, большинство из которых оксидазы. Биологическая роль связана с процессами гидроксирования, окислительного катализа и переноса кислорода.

В цитохромоксидазе центр фермента представляет биядерный комплекс, в котором два атома меди связаны через бидентатный остаток цистеина, причем каждый атом меди координирует гетероциклический атом азота имидазола.

Отклонения от нормы в содержании меди приводит к тяжелым и часто необратимым заболеваниям.

12.5. Серебро и его соединения

Нерастворимые в воде соединения серебра, пример, хлорид серебра(I) растворим в растворах аммиака за счет комплексообразования: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Иодид серебра растворяется в избытке соли одноименного аниона. Галогениды склонны к диспропорционированию. Нитрат, перхлорат и хлорат серебра(I) растворимы в воде и достаточно устойчивы. Из нерастворимых устойчивых кислородсодержащих солей серебра можно выделить сульфат и карбонат.

12.6. Золото и его соединения

Оксид и гидроксид золота(III) амфотерны с преобладанием кислотных признаков. Образуют при растворении в щелочи и сильных кислотах анионные комплексы аураты плоскоквадратной геометрии. Из бинарных соединений растворимы в воде хлорид и бромид золота(III).

12.7. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяются радиусы атомов и ионизационные потенциалы в ряду медь – золото?
2. Каков характер химических связей в соединениях d-элементов первой группы ПС? Какова способность к комплексообразованию этих элементов в степенях окисления I, II, III ?
3. Насколько распространены элементы подгруппы меди в природе?
4. Насколько распространены элементы подгруппы меди в природе?
5. Назовите наиболее типичные медные руды.

Лекция 13

d-Элементы II группы. Подгруппа цинка

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии элементов подгруппы цинка и их соединений.

Ключевые слова. Кадмий, ртуть, степень окисления, цинк.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления о химии металлов подгруппы цинка.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Глоссарий

Амфотерность - способность электролитов проявлять свойства и кислот и оснований.

Гидроксид цинка - вещество белого цвета, нерастворимое в воде; при температуре 250⁰ С превращается в оксид цинка.

Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы одного и того же элемента и повышают, и понижают степень окисления.

Растворимость - способность вещества растворяться, измеряется концентрацией насыщенного при данной температуре раствора.

Вопросы для изучения:

1. Поляризующее действие в подгруппе цинка.
2. Растворение металлов подгруппы цинка.
3. Реакционная способность соединений подгруппы цинка.

13.1. Общая характеристика элементов подгруппы цинка

Электронная конфигурация $(n-1)d^{10}ns^2$. Поэтому отсутствует эффект стабилизации кристаллическим полем. Стереохимия координационных соединений определяется размерами атомов. Для кадмия более характерно координационное число 6, а в случае цинка – 4. Деформируемость электронной оболочки увеличивается в подгруппе сверху вниз. Однако у кадмия наблюдается «провал» ковалентности. Это можно объяснить тем, что поляризующее действие в ряду цинк – кадмий – ртуть нерегулярно. В этом ряду наблюдается рост поляризующего действия вследствие увеличения деформируемости электронной оболочки. Однако радиус иона при этом увеличивается, что в определенной степени уменьшает поляризующее действие.

Немонотонный рост поляризующего действия в подгруппе цинка проявляется в изменении строения и свойств оксидов, гидроксидов, галогенидов, координационных и металлоорганических соединений. Поскольку d-оболочка завершена характерной степенью окисления является +2. Для ртути известно состояние окисления +1. Это группировка $[-Hg - Hg -]^{2+}$. Вероятность реализации степеней окисления +2 и +1 для ртути примерно одинакова.

13.2. Химия цинка и его соединений

Главные природные соединения цинка, из которых его добывают, - минералы цинковая обманка (сульфид цинка) и галмей (карбонат цинка). Кларк цинка 0.01%.

На воздухе цинк покрывается тонким слоем оксида или гидроксокарбоната, предохраняющем его от дальнейшего окисления. Вода почти не действует на цинк, хотя он и стоит в ряду напряжений значительно раньше водорода. Это объясняется тем, что образующийся на поверхности цинка при взаимодействии его с водой гидроксид практически нерастворим и препятствует дальнейшему течению реакции.

В разбавленных кислотах цинк легко растворяется с образованием соответствующих солей. Кроме того, цинк, подобно бериллию и другим металлам, образующим амфотерные гидроксиды, растворяется в щелочах.

Применение цинка очень разнообразно. Значительная часть его идет для нанесения покрытий на железные и стальные изделия, предназначенные для работы в атмосферных условиях или в воде. При этом цинковые покрытия в течение многих лет хорошо защищают основной металл от коррозии.

Оксид цинка - белый порошок, желтеющий при нагревании, но при охлаждении снова становящийся белым. Применяется для изготовления белой

масляной краски (цинковые белила), в медицине и косметике, в качестве наполнителя резины.

Гидроксид цинка выпадает в виде белого осадка при действии щелочей растворяет соли цинка. Осадок легко растворяется в кислотах с образованием солей цинка и в избытке щелочей с образованием комплексов тетрагидроксоцинкатов(II).

Такие же комплексы образуются при растворении металлического цинка в щелочах.

Сульфид цинка - один из немногих сульфидов, имеющих белый цвет. Сульфид цинка, а также оксид цинка входят в группу веществ, обладающих способностью люминесцировать – испускать холодное свечение в результате действия на них лучистой энергии или электронов.

Ионы цинка(II) образуют комплексы с лигандами, содержащими донорные атомы кислорода и азота. Цинк входит в состав активного центра многих важных ферментов, катализирующих реакции гидролиза пептидов, коллагена, фосфолипидов и др.

Цинк активирует фермент карбангидразу, ответственную за гидратацию углекислого газа в биожидкостях и перенос ионов H^+ к CO_3^{2-} , что регулирует одну из важнейших буферных систем организма.

13.3. Вопросы для самоконтроля

1. напишите реакции растворения металлов II В подгруппы?
2. В чем сходство и различие цинка и щелочно-земельных металлов?
3. Каким способом можно разделить цинк и кадмий?
4. Как взаимодействует ртуть с азотной кислотой, если используется избыток:
а) азотной кислоты, б) ртути ?
5. Что представляют собой сулема и каломель?

Лекция 14

Химия p-элементов. Постпереходные металлы

Аннотация. Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления по химии постпереходных металлов (p-элементов).

Ключевые слова. Вторичная периодичность, постпереходные элементы, релятивистский эффект, типические элементы, эффект инертной пары.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления о химии постпереходных элементов.

- В дополнение к лекции есть презентация, которую следует изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Глоссарий

Релятивистский эффект - это явление связано со скоростями движения тел, сравнимыми со скоростью света. При высоких скоростях электрон находится ближе к ядру, чем при низких.

Эффект инертной пары - $6s^2$ - электроны таллия подвержены сильному эффекту проникновения через двойной слой d- и f-элементов.

Вопросы для изучения

1. Вторичная периодичность.
2. Релятивистский эффект.
3. Эффект инертной пары.
4. Химические свойства постпереходных металлов.

14.1. Общая характеристика постпереходных металлов

К постпереходным металлам относятся элементы, следующие в периодической системе Д.И.Менделеева за d-элементами (Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi).

Их валентным электронам предшествует полностью сформированная 18-электронная легко деформированная оболочка. Этим они отличаются от «типических» (B, Al) элементов, у которых валентным электроном предшествует жесткая, малодеформируемая электронная оболочка благородного газа.

В результате наблюдается рушение принципа монотонности свойств. Такая немонотонность рассматривается как «вторичная периодичность». Встречается во всех группах, в которых есть постпереходные элементы.

свойствах постпереходных элементов в значительной степени сказывается d-сжатие. От алюминия к галлию, пример, атомный радиус несколько уменьшается, а энергия ионизации возрастает.

Валентный уровень s^2p , т.е. максимальная степень окисления +3. Но если рассмотреть диаграмму энергетических уровней, то можно заметить, что разница энергий $5s$ - и $5p$ -электронов невелика, тогда как $6s$ - и $6p$ -электроны по энергии различаются в значительно большей степени.

Постпереходные элементы противоположны d -элементам, для которых наблюдается повышение устойчивой степени окисления сверху вниз, а в случае постпереходных (p -элементов) происходит понижение: Ga(III), In(III), Tl(I).

Объясняется подобная закономерность эффектом «инертной пары»: $6s^2$ -электроны таллия подвержены сильному эффекту проникновения через двойной экран d - и f -электронных облаков. В результате s -электроны с трудом участвуют в образовании химической связи. В случае таллия валентным является один $6p$ -электрон. В случае других элементов шестого периода главных подгрупп характерная степень окисления также две единицы меньше, чем более легких (свинец, висмут).

В стоящее время стабилизацию более низких состояний окисления в главных подгруппах по вертикали сверху вниз объясняют также релятивистскими эффектами.

Релятивистские эффекты – это явления, связанные со скоростями движения тел, сравнимыми со скоростью света. По этой причине масса электрона релятивистски увеличивается $m = m_0 / \{1 - (v/c)^2\}^{1/2}$, где m_0 – масса покоя электрона. Среднее расстояние электро от ядра атома определяется выражением, обратно пропорциональным массе электро. Поэтому при высоких скоростях электрон находится ближе к ядру, чем при низких. Это называется релятивистским сжатием орбитали, которому соответствует понижение энергии электрона в атоме, пропорциональное его релятивистской массе. Релятивистское сжатие орбитали наиболее сильно проявляется для электронов самых глубоко лежащих уровней.

Особенности постпереходных металлов рассмотрим более детально примере подгруппы галлия.

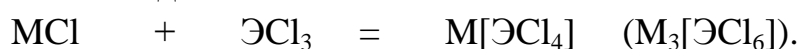
Свойства металлов. воздухе галлий и индий покрываются оксидной пленкой. Таллий медленно окисляется. Галлий – жидкий металл в широком диапазоне температур (29.8^0 - 2250^0 C). Металлические свойства увеличиваются в подгруппе сверху вниз.

Растворение металлов. При растворении в кислотах образуются аквакомплексы. В щелочи достаточно легко растворяется галлий. Индий растворяется медленно, а таллий растворяется только в присутствии окислителей.

14.2. Свойства соединений постпереходных металлов

Гидроксид галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ обладает амфотерными свойствами, гидроксид индия такого же состава амфотерен с преобладанием основных свойств. Гидроксид таллия(III) представляет собой основание, а гидроксид таллия(I) является сильным основанием.

Устойчивые комплексы элементы подгруппы галлия («жесткие» кислоты по Пирсону) образуют с кислородсодержащими лигандами и галогенид-ионами (особенно с фторид-ионами). Образование координационных соединений происходит при взаимодействии галогенидов подгруппы галлия с основными одноименными галогенидами:



Галлий образует наиболее устойчивые комплексы с фторид-ионом, а индий и таллий с хлорид- и бромид-ионами.

14.3. Вопросы для самоконтроля

1. Каких подуровнях расположены валентные электроны p-элементов?
2. В чем отличие таллия от вышестоящих элементов? В чем проявляется сходство соединений таллия с щелочными металлами?
3. В чем заключается «релятивистский эффект», объясняющий понижение устойчивой степени окисления в подгруппе галлия?
4. Почему элементы главной подгруппы III группы называют постпереходными?
5. Чем обусловлена аномалия в изменении радиусов и потенциалов ионизации в ряду p-элементов III группы по сравнению с s- и p-элементами остальных групп периодической системы?
6. Могут ли ионы Э^{3+} p-элементов III группы выступать в качестве комплексообразователя? Как изменяется способность к комплексообразованию вниз по группе? Какие комплексы, катионные или анионные, они образуют?
7. Имеются ли собственные минералы элементов подгруппы галлия?
8. Каков характер изменения кислотно-основных свойств в ряду оксидов и гидроксидов галлия, индия, таллия?

Лекция 15

Химия p-элементов. Бор

Аннотация. Тема посвящена химии бора и его соединений.

Ключевые слова. Бор, боразол, бораны (бороводороды), тетрабораты.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема включает лекционную часть, где даются общие представления о свойствах бора и его соединениях.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Общая химия / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

МО - молекулярная орбиталь.

Глоссарий

Акцептор - агент, принимающий что-либо; в образовании химической связи – атом, принимающий неподеленную электронную пару.

Бура - десятиводный тетраборат натрия.

Кернит - четырехводный тетраборат натрия.

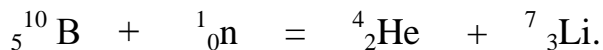
Вопросы для изучения:

1. Распространение в природе.
2. Растворение бора и его соединений.
3. Химические свойства соединений бора.
4. Борная кислота.

15.1. Общая характеристика бора

Бор и алюминий относятся по определению Д.И.Менделеева к так называемым типическим элементам, у которых валентным электронам предшествует жесткая, малодеформируемая электронная оболочка благородного (инертного) газа.

Основными минералами являются тетрабораты (бура – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ и кернит – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 4 \text{H}_2\text{O}$). Относительно невысокое содержание бора в земной коре, не отвечающее малому порядковому номеру (геохимическое правило Д.И.Менделеева), объясняется легкостью взаимодействия его ядер с нейтронами:

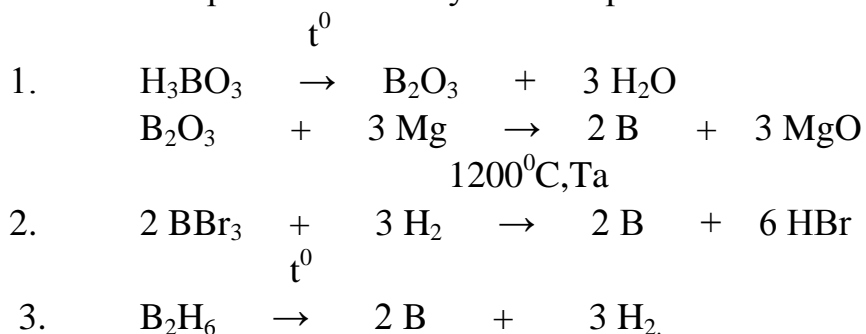


Поэтому бор используется в качестве замедлителя ядерных процессов.

Растворение. Бор растворяется в концентрированной азотной кислоте с образованием ортоборной кислоты. При сплавлении со щелочью в присутствии окислителей образуются метабораты.

15.2. Получение бора

Известны три способа получения бора:



Для очистки бор растворяют в алюминии, а затем его кристаллизуют из расплава. Бор может быть аморфным (полученный по способу 1) и кристаллическим (полученный по способам 2 и 3). Известны три формы кристаллического бора: α -ромбоэдрическая (икосаэдры B_{12} – 20 граней, 30 ребер, 5 вершин), β -ромбоэдрическая (икосаэдр), тетрагональная (слои икосаэдров с прослойками из атомов бора).

15.3. Свойства соединений бора

Бор при нормальных условиях и комнатной температуре химически инертен и взаимодействует только с фтором с образованием трифторида. С другими неметаллами бор реагирует при температуре выше 700^0C . Бор не реагирует с водородом. Реагирует с металлами, образуя бориды, которые при взаимодействии с кислотами, пример, с HCl , дают бороводороды (бораны), которым в зависимости от условий может соответствовать следующий состав: B_nH_{n+4} или B_nH_{n+6} :

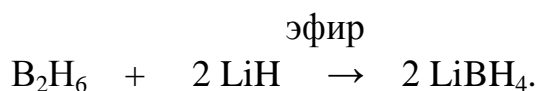


Бороводороды – это соединения с дефицитом электронов. В диборане (B_2H_6) общее число электронов равно 12, т.е. их не хватает для образования 8 обычных двухэлектронных связей ($8 \times 2 = 16$).

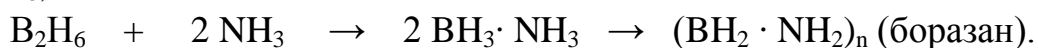
Молекула бороводорода, пример B_2H_6 , существует за счет образования трехцентровых связей, при которых электронное облако одной пары электронов охватывает три ядра, стягивая их друг с другом. Четыре гибридные sp^3 орбитали расположены в форме тетраэдра.

В результате перекрывания двух гибридных орбиталей каждого атома бора и одной s-орбитали атома водорода возникает двухэлектронная трехцентровая связь В-Н-В. Учитывая форму, связь называют «банановой». В молекулах других боранов, кроме связей В-Н, В-Н-В, есть связь между атомами бора, пример, в соединении B_4H_{10} .

Бороводороды (бораны) являются акцепторами. Они взаимодействуют с гидридом лития с образованием сильного восстановителя боргидрида лития:

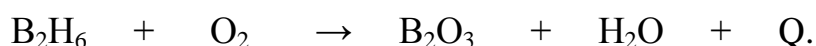


При взаимодействии с аммиаком получают в мягких условиях боразаны $(BH_2NH_3)_n$:

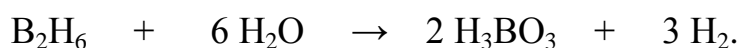


Если проводить эту реакцию при нагревании в закрытом сосуде, то продуктом будет боразол (неорганический бензол). Это бесцветная жидкость, как бензол, но более реакционноспособная.

При окислении диборана кислородом образуются оксид бора и вода. При этом выделяется большое количество тепла (применяется в качестве ракетного топлива):



Поэтому дибораны используются в качестве ракетного топлива. Диборан гидролизуется с образованием борной кислоты H_3BO_3 :



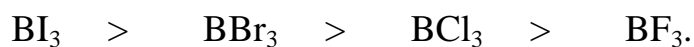
Бор взаимодействует с азотом при высоких температурах:



В более жестких условиях получается эльбор (боразон), напоминающий алмаз по твердости, но обладающий большей термостойкостью:

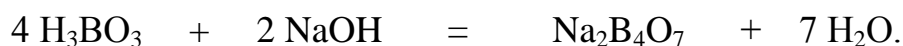


Галогениды бора представляют собой кислоты Льюиса, акцепторная способность которых уменьшается в ряду:

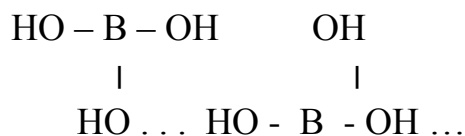


Галогениды бора являются электронодефицитными. Одна из молекулярных орбиталей, перпендикулярная плоскости молекулы, не участвует в связывании с атомами фтора в случае BF_3 . Она обладает достаточно низкой энергией за счет релаксации (сжатия) р-орбитали атома бора под действием сильного электроотрицательного фтора. Поэтому размещение данной МО пары электронов энергетически выгодно. Галогениды по донорно-акцепторному механизму реагируют с H_2O , NH_3 , Hal (BF_4^-).

Ортоборная кислота H_3BO_3 является слабой кислотой ($K_1 = 10^{-9}$, $K_2 = 10^{-13}$, $K_3 = 10^{-14}$). Менее гидратированные формы HBO_2 (метаборная) и $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (татраборная) представляют собой более сильные кислоты. Поэтому нейтрализация H_3BO_3 приводит к тетраборату:



В растворах борной кислоты реализуются водородные связи. В результате образуются ассоциированные частицы



Борную кислоту можно считать кислотой Льюиса, т.е. кислотные свойства связаны не с отщеплением H^+ , а с присоединением OH^- - группы.

15.4. Вопросы для самоконтроля

1. Чем объясняется резкое возрастание металлических свойств при переходе от бора к алюминию?
2. Почему у бора проявляется валентная ненасыщенность, склонность к реакциям присоединения и образованию полимерных соединений? Почему ковалентность бора равна четырем?
3. Чем объяснить, что ион B^{3+} не образуется, хотя степень окисления бора, равная +3, весьма для него характер?
4. Атом бора имеет три валентных электрона. Почему в молекуле B_2 не осуществляется тройная связь как в молекуле N_2 ?

5. Какой тип химической связи наиболее характерен для бора и элементов главной подгруппы III группы в гетероатомных соединениях?
6. Каков характер изменения кислотно-основных свойств в ряду оксидов и гидроксидов бора, алюминия, галлия, индия, таллия(III)? Как, исходя из размеров ионов Э^{3+} , объяснить различие свойств оксидов и гидроксидов?
7. Какие минералы бора наиболее известны?
8. Как можно объяснить аномально высокую температуру плавления бора по сравнению с алюминием и другими простыми веществами, образованными элементами подгруппы галлия?

Лекция 16

Химия p-элементов. Алюминий

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии алюминия и его соединений.

Ключевые слова. Амфотерность, бокситы, гидроксид алюминия, глинозем, коррозионная стойкость, криолит, оксид алюминия, рубин, сапфир, шпаты.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой даются общие представления по химии алюминия и его соединений.
- В дополнение к лекции есть презентация.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля

Глоссарий

Амфотерность - способность электролитов проявлять свойства и кислот (доноров H^+), и оснований (доноров OH^-).

Боксит - гидратированный оксид алюминия.

Глинозем - безводный оксид алюминия.

Криолит - гексафтороалюминат натрия.

Корунд - α -модификация оксида алюминия.

Полевые шпаты - силикаты алюминия.

Рубин - α -модификация оксида алюминия с примесью хрома(III).

Сапфир - α -модификация оксида алюминия с примесью титана(III) и железа(III).

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.

2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Вопросы для изучения:

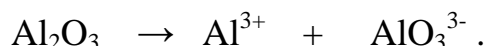
1. Получение алюминия.
2. Химические свойства соединений алюминия.
3. Применение алюминия и его соединений.

16.1. Общая характеристика алюминия и его соединений

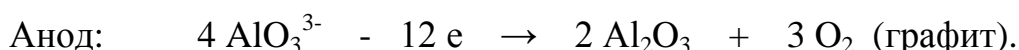
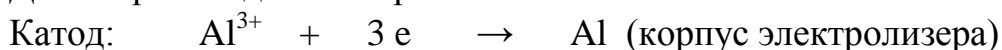
Алюминий самый распространенный металл в земной коре (кларк ~8.8%). Однако до конца XIX века считался редким металлом и был дороже золота. В природе присутствует в виде бокситов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), глинозема (Al_2O_3 безводный), полевых шпатов (KAlSi_3O_8) и др.

16.2. Получение алюминия

Обычно алюминий получают из оксида алюминия электролитическим методом. Это довольно сложный процесс, так как оксид алюминия не проводит электрический ток и имеет высокую температуру плавления (2050°C). Поэтому электролиз глинозема проводят в расплавленном криолите (Na_3AlF_6 , 94%), что соответствует эвтектическому составу. Это позволяет снизить температуру плавления до 1000°C . В растворе оксид алюминия диссоциирует:



Далее происходит электролиз по схеме:

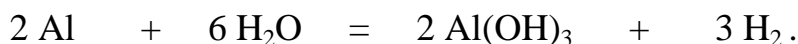


Выделяющийся кислород восстанавливают углеродом до монооксида углерода и диоксида углерода (углекислого газа).

16.3. Свойства алюминия

Алюминий серебристо-белый металл, достаточно пластичный с высокой электропроводностью. Алюминий химически активен, воздухе он покрывается

тонкой оксидной пленкой, которая обеспечивает значительную коррозионную стойкость. Если пленку удалить, что можно сделать амальгамированием или механически, то алюминий взаимодействует даже с водой с выделением водорода:



Вследствие образования оксидной пленки алюминий не взаимодействует холоду с очень разбавленной и концентрированной азотной кислотой, а также с серной кислотой. Разбавленные хлор и серя кислоты растворяют алюминий (особенно при гревании).

Алюминий хорошо растворим в щелочах, так как щелочи разрушают оксидную пленку:



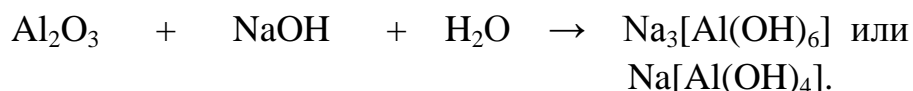
Алюминий при высокой температуре горит в кислороде с выделением большого количества тепла, т.е. проявляет очень большое сродство к кислороду. Поэтому алюминий способен вытеснять многие металлы из их оксидов (используется в алюмотермии).

16.4. Химические свойства соединений алюминия

Оксид алюминия встречается в виде нескольких модификаций. Наиболее устойчива α -модификация оксида алюминия. В природе встречается в виде корунда, который с примесью хрома(III) образует рубин (красный), а с примесью титана(III) и железа(III) – сапфир (синий), которые являются драгоценными камнями. Рубин используется в качестве опорных камней в точных приборах.

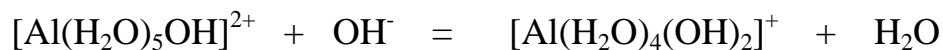
Вследствие прочности связи Al – O, корунд твердый, огнеупорный материал. Хотя по твердости корунд уступает алмазу, карборунду (SiC) и эльбору (BN_n), он используется как абразивный материал.

Оксид алюминия химически устойчив, не взаимодействует с кислотами, но в щелочах при нагревании растворяется:



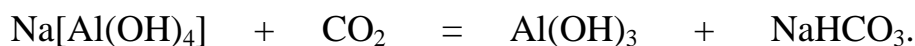
Гидроксид алюминия (в природе минерал гидраргилит) имеет слоистую кристаллическую решетку. Это полимерное соединение. Получают его

косвенно из солей в присутствии щелочи. Реакция протекает в несколько стадий:



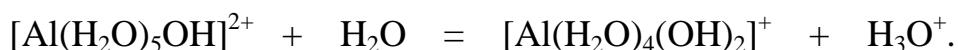
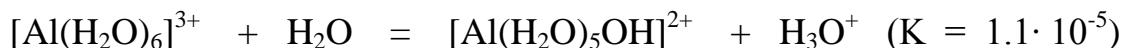
При стоянии осадок постепенно теряет воду и переходит в $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, а затем в $\text{Al}(\text{OH})_3$, который постепенно стареет (оловые мостики переходят в оксоловые).

Кристаллический гидроксид алюминия получают при пропускании углекислого газа:



Гидроксид алюминия – амфотерное соединение, растворяется в кислотах и щелочах. В кислых растворах алюминий существует в виде комплексного катиона $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. В щелочных в виде комплексного аниона $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Многие соли алюминия растворимы в воде и гидролизуются. В их растворах имеет место кислотно-основное равновесие:



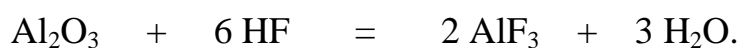
Соли слабых кислот (сульфиды, цианиды, карбонаты) вследствие их гидролиза из водных растворов получить не удастся:



Для алюминия, как и для других ионов металлов в степени окисления +3, характерно образование квасцов: $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Алюминий с галогенами образует соединения типа AlHal_3 . Их можно получить прямым взаимодействием алюминия с галогенами. При этом фтор и хлор реагируют без нагревания, иод при нагревании в присутствии воды (катализатор).

Основным способом получения фторида алюминия является взаимодействие оксида с плавиковой кислотой:



Хлорид алюминия получают по реакции:



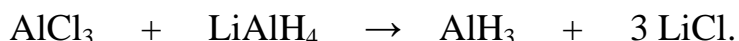
Фторид алюминия резко отличается от других галогенидов алюминия. Он тугоплавкий, не растворяется в воде, химически не активен. Остальные галогениды гидролизуются.

Соединения AlHal_3 являются, как и BHal_3 , электронодефицитными. Алюминий здесь может быть акцептором электронных пар, поэтому, пример, AlCl_3 является димером Al_2Cl_6 .

Все галогениды алюминия (кроме фторида) гигроскопичны, легко распыляются в воздухе, так как они будучи акцепторами легко присоединяют молекулы-доноры (NH_3 , H_2O , PCl_5).

Все галогениды алюминия реагируют с галогенидами основного характера, образуя галогеноалюмиты: M_3AlHal_6 , M_2AlHal_5 , MAlHal_4 ($\text{Hal} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

С водородом алюминий непосредственно не взаимодействует. Гидрид алюминия (алан) получают по реакции:



Гидрид алюминия представляет собой полимер $(\text{AlH}_3)_n$, в котором отдельные молекулы связываются через мостиковые атомы водорода. В результате, как и в случае бора, образуется трехцентровая связь. Атом водорода в AlH_3 может замещаться или присоединять к этой молекуле другие доноры с образованием аналогов соединений бора алазана ($\text{H}_3\text{N}-\text{AlH}_3$), алазена ($\text{H}_2\text{N}=\text{AlH}_2$), алазина ($\text{HN}\equiv\text{AlH}$), алазола ($\text{H}_3\text{N}_3\text{Al}_3$).

16.5. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяются степени окисления металлов III A подгруппы?
2. Чем объяснить резкое возрастание металлических свойств при переходе от бора к алюминию?
3. Чем отличаются электронные оболочки, находящиеся под валентной оболочкой, у элементов: B, Al, Ga, In, Tl и как это отражается на их поляризационных свойствах?
4. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов элементов III A подгруппы с изменением степени окисления элемента?
5. Какова распространенность в природе алюминия? Как можно объяснить многообразие в земной коре алюмосиликатов? Приведите примеры.
6. В чем принципиальное различие металлургии алюминия и галлия?

7. В каких условиях может быть получен гидрид алюминия?
8. Какой из оксидов элементов подгруппы галлия растворяется в щелочах?

Лекция 17

Химия f-элементов. Лантаноиды и актиноиды

Аннотация. Тема раскрывает химические свойства лантаноидов и актиноидов.

Ключевые слова. Актиниоды, лантаноида, степень окисления.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, в которой содержатся общие представления о химии лантаноидов и актиноидов.
- В дополнение к лекции есть презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742.
2. Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов. Часть II: Химия элементов / Под редакцией Ф.В.Девятова и Н.А.Улаховича. – Казань: Казанский университет, 2011. – 140 с.
3. Презентация.

Список сокращений

ЖМКО - концепция жестких и мягких кислот и оснований.

Глоссарий

Актиниоды - элементы от тория до лоуренсия в периодической системе Д.И.Менделеева.

Изотопы - разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами.

Лантаноиды - элементы от церия до лютеция включительно в периодической системе Д.И.Менделеева.

Радиоактивность - способность атомных ядер химических элементов к распаду с переходом одних изотопов химических элементов в другие, чаще всего сопровождается испусканием α -, β - или γ -излучения.

Вопросы для изучения:

1. Степени окисления элементов в семействе лантаноидов.
2. Лантаноидное сжатие.
3. Особенности химии лантаноидов.

17.1. Общая характеристика лантаноидов

У лантана начинается заполнение 5d-подуровня. Затем чия с церия электроны заселяют 4f-подуровень, который оказывается энергетически более устойчивым. Тем не менее у изолированного атома церия в невозбужденном состоянии еще сохраняется один d-электрон, а чия с празеодима ($4f^3$) 5d-подуровень остается вакантным.

Число f-электронов возрастает от церия до европия (7 электронов). Повышенная устойчивость наполовину заполненного подуровня приводит к тому, что у атома гадолиния сохраняется f^7 -конфигурация, а новый электрон переходит 5d-подуровень (как у церия). чия с тербия 5d-подуровень вновь становится вакантным, а число электронов возрастает от 7 до 14 (Yb). У лютеция снова появляется d-электрон. Таким образом, вторая половина семейства лантаноидов (Tb – Lu) в заполнении электронами f-подуровня как бы повторяет первую (Ce – Gd).

Степени окисления. На примере лантаноидов можно наглядно показать связь между электронной конфигурацией атома и устойчивыми состояниями окисления. Наиболее устойчивой степенью окисления у лантаноидов является +3, которая реализуется путем перехода одного f-электрона на d-подуровень с последующей потерей трех электронов (d^1s^2). Остальные f-электроны находятся под экраном внешнего и предвнешнего слоев и слабо влияют химические свойства. Поэтому лантаноиды химически похожи друг друга.

Некоторые лантаноиды проявляют степени окисления отличные от +3. Так, степень окисления +4 характерна для тех элементов, которые вместе с потерей четвертого электрона приобретают устойчивую электронную конфигурацию (f^0 , f^7 , f^{14}) или близкую к ней: $Ce^{4+}(f^0)$, $Tb^{4+}(f^7)$, $Eu^{2+}(f^7)$, $Yb^{2+}(f^{14})$.

Свойства простых веществ. Лантаноиды тугоплавкие металлы серебристого цвета (празеодим и неодим имеют желтый оттенок). Их температуры плавления изменяются в интервале 800-1600⁰C. Минимальная в этом ряду температура плавления у европия и иттербия. Это обусловлено высокой устойчивостью электронной конфигурации и высоким потенциалом ионизации.

Атомы этих элементов прочнее удерживают свои валентные электроны, а следовательно в меньшей степени предоставляют их в общее пользование (в зону проводимости). Как следствие, связь между атомами оказывается менее прочной, а атомы более удаленными друг от друга. Именно у этих металлов

слабее выражены металлические свойства, и энергия кристаллической решетки ниже.

В состоянии простых веществ лантаноиды химически активны. По активности они сопоставимы с магнием ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2.36 \text{ В}$, $E_{\text{Lu}^{3+}/\text{Lu}^0}^0 = -2.25 \text{ В}$). Для предотвращения окисления кислородом и влагой воздуха многие лантаноиды хранят под керосином.

Лантаноиды легко вытесняют водород из разбавленных кислот (в плавиковой и фосфорной кислотах они покрываются защитной пленкой нерастворимых солей. С растворами щелочей лантаноиды не взаимодействуют.

Свойства соединений лантаноидов. Число f-электронов последовательно возрастает от 1 (Ce) до 14 (Lu). Ионные радиусы ($r_{\text{Ln}^{3+}}$) монотонно убывают (лантаноидное сжатие): $\Delta r = 0.0213 \text{ нм}$). Это приводит к тому, что радиусы следующих за лантаноидами элементов шестого периода оказываются практически равными радиусам элементов пятого периода.

Выделим некоторые особенности химии лантаноидов:

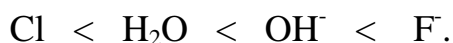
1. f-Орбитали почти не участвуют в образовании химической связи, так как являются внутренними (вклад меньше 10 %). Следовательно лантаноиды образуют соединения с преимущественно ионным типом связи (алогично щелочноземельным металлам).
2. Для 4f-орбиталей, как и для 3d-орбиталей характерно расщепление в полях более низкой симметрии, чем сферическая. Однако так как эти орбитали лежат ниже по энергии, чем 5s-, 5p- и 6s-орбитали, энергетический выигрыш от такого расщепления невелик, а эффект стабилизации кристаллическим полем незначителен.
3. Лантаноиды характеризуются большими ионными радиусами и высокими координационными числами (7-10). Таким высоким координационным числам соответствуют сложные полиэдры.
4. Водные растворы солей многих лантаноидов окрашены. Окраска связана с числом неспаренных электронов и совпадает для ионов, расположенных на одинаковых расстояниях от начала и конца ряда:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$4f^0$	$4f^1$	$4f^2$	$4f^3$	$4f^4$	$4f^5$	$4f^6$	$4f^7$	$4f^8$	$4f^9$	$4f^{10}$	$4f^{11}$	$4f^{12}$	$4f^{13}$	$4f^{14}$
б/ц	б/ц	зел.	кор.	роз.	желт.	бл-	б/ц	бл-	желт.	кор.	роз.	зел.	б/ц	б/ц
						роз.		роз.						

Так, соединения празеодима и тулия окрашены в зеленый цвет, эрбия и ниодима – в розовый. Энергия расщепления f-орбиталей незначительна, поэтому окраска соединений лантаноидов менее интенсивна, чем у соединений 3d-элементов. О мало зависит от силы кристаллического поля, т.у. от природы лиганда. Полосы поглощения в электронных спектрах соединений

лантаноидов, вызванные f-f-переходами, очень узкие. Это означает, что поглощение в видимой области спектра избирательное. Окраска по сравнению с соединениями 3d-элементов более сложная, как бы полученная путем смешения разных красок.

В координационных соединениях лантаноидов так же, как и в бинарных реализуется преимущественно ионный тип связи. Изменение устойчивости координационных соединений не следует спектрохимическому ряду, построенному в соответствии с теорией кристаллического поля. Устойчивость комплексов лантаноидов возрастает следующем ряду лигандов:



С точки зрения концепции Пирсона (ЖМКО) ионы Ln^{3+} относятся к жестким кислотам. Следовательно, комплексы с N-донорными лигандами будут менее устойчивы, чем с O-донорными. Так, комплексы с аммиаком не существуют, они мгновенно превращаются в аква-комплексы.

Особенно устойчивы комплексы с хелатирующими кислород-донорными лигандами. Нерастворимые в воде карбонаты и оксалаты лантаноидов при избытке карбонат- или оксалат-ионов в значительной степени переходят в раствор благодаря образованию анионных комплексов, пример $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$ или $[\text{Pm}(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{3-}$.

Следует отметить еще два практически важных класса хелатных соединений лантаноидов. К ним относятся комплексоны – комплексы с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами), пример, с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Наряду с комплексонами научный интерес вызывают комплексы лантаноидов с β -дикетонами – β -дикетоты, пример, $\text{Ln}(\text{acac})_3$, где acac – депротонированная молекула ацетилацетона.

Многие из этих соединений обладают летучестью, что, первый взгляд противоречит их ионной природе. В действительности легкому переходу их в галловую фазу способствует не ковалентный тип связи (он не реализуется в соединениях лантаноидов), а их молекулярное строение и слабое межмолекулярное взаимодействие.

17.2. Химические и физические свойства актиноидов

В отличие от лантаноидов все 5f-элементы являются радиоактивными, т.е. практически не имеют стабильных изотопов. Только у тория и урана есть изотопы, период полураспада которых измеряется миллиардами лет. Многие трансурановые элементы живут доли секунды.

Выделим основные особенности химии 5f-элементов. У актиноидов как и в атомах лантаноидов наблюдается заполнение f-подуровня. Однако, у актиния и следующего за ним тория электрон заполняет 6d-орбиталь. Таким образом, торий и актиний в невозбужденном состоянии не являются f-элементами. У следующих за торием элементов число f-электронов (они впервые появляются у атома протактиния) последовательно увеличивается, достигая 14 у атома нобелия.

Монотонное возрастание числа f-электронов нарушается, как и в случае лантаноидов, в середине ряда, что связано с повышенной устойчивостью половины заполненного подуровня. В качестве примера сходства с 4f-элементами также следует отметить большой размер атома и высокие координационные числа (от 7 до 10). Изменение потенциала ионизации и орбитального радиуса подчиняется закономерностям, наблюдаемым у лантаноидов.

Однако при внешнем подобии электронных конфигураций 4f- и 5f-элементов между ними существуют принципиальные различия:

1. Все 5f-элементы практически не имеют стабильных изотопов. Период полураспада убывает с возрастанием порядкового номера.
2. 5f- и 6d-Орбитали близки по энергии, а переходы между ними осуществляются легко. В результате сложно определить основное электронное состояние атомов актиноидов. Для некоторых атомов реальны несколько электронных конфигураций.
3. 5f- и 6d-Электроны по сравнению с 4f – имеют более высокую энергию. Эти орбитали не являются внутренними (особенно у актиноидов первой половины ряда).

При переходе от тория к лоуренцию энергия орбиталей понижается по-разному для 5f- и 6d-орбиталей. Можно выделить семейства первой и второй половины ряда. Между ними существуют принципиальные различия:

1. В атомах легких актиноидов (Th – Cm) 5f- и 6d-орбитали близки по энергии, 5f-орбитали участвуют в образовании химических связей. Эти элементы подобны d-элементам, т.е. для них характерны переменные, зачастую высокие степени окисления (пример, +7 у нептуния). Химическая связь приобретает частично ковалентный характер. В электронных спектрах наблюдается уширение полос по сравнению со спектрами лантаноидов. Кроме f-f-переходов возможны f-d-переходы. 5f-Орбитали расположены дальше от ядра, чем 4f-орбитали, и поэтому подвержены расщеплению в кристаллическом поле. Высокая устойчивость координационных соединений 5f-элементов обусловлена большими значениями энергии стабилизации кристаллическим полем, сопоставимыми с этими величинами в случае d-

элементов. Это объясняется и зависимость окраски соединений актиноидов от природы лиганда.

2. В атомах тяжелых актиноидов (Bk-Lr) 5f-орбитали становятся внутренними и почти не принимают участия в образовании химической связи. Эти актиноиды близки по своим свойствам к лантаноидам. Для них основная степень окисления равна +3. Химическая связь – ионная. Химические свойства этих актиноидов мало изучены, что обусловлено коротким временем их жизни.

В природе из всего семейства актиноидов встречаются торий и уран. Обнаружены также следы протактиния, нептуния и плутония, возникшие в результате распада ядер урана. Все остальные элементы искусственные.

17.3. Вопросы для самоконтроля

1. Как изменяется склонность к гидролизу солей лантаноидов с увеличением порядкового номера элемента?
2. Какие металлы имеют наиболее низкие температуры плавления в ряду лантаноидов и почему?
3. Почему в своих соединениях церий и тербий проявляют степень окисления +4? Приведите примеры.
4. Почему изменение устойчивости комплексов лантаноидов не соответствует спектрохимическому ряду, составленному в соответствии с теорией кристаллического поля?
5. В случае каких лантаноидов стабилизируются степени окисления, отличающиеся от +3?
6. Почему наиболее устойчивы координационные соединения лантаноидов с хелатирующими кислород-донорными лигандами?
7. В чем проявляется сходство и различие 3d-, 4f- и 5f-элементов?
8. Какой лантаноид обладает самыми сильными восстановительными свойствами?
9. Сравните строение, физические и химические свойства гексафторидов серы и ура. Объясните причины сходства и различия.
10. Почему более легкие актиноиды стабилизируются в высоких степенях окисления, а более тяжелые нет?
11. Как изменяется энергия 5f- и 6d-орбиталей в ряду актиноидов?
12. напишите уравнения ядерных реакций образования протактиния-231 из ура-235, если известно, что атом ура последовательно подвергается α -распаду и β -распаду.
13. Почему окраска соединений актиноидов зависит от природы лиганда, а лантаноидов нет?

Лекция 18

Химия благородных (инертных) газов

Аннотация. Тема раскрывает особенности химии благородных (инертных) газов.

Ключевые слова. Благородные газы, диспропорционирование, окислитель, восстановитель, трехцентровая связь.

Методические рекомендации по изучению темы

- Тема содержит лекционную часть, где даются общие представления о химии лантаноидов и актиноидов.
- В дополнение к лекции имеется презентация, которую необходимо изучить.
- Для проверки усвоения темы имеются вопросы для самоконтроля.

Рекомендуемые информационные ресурсы:

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2008. – 742 с.
2. Презентация.
3. www.ksu.ru / f 7 / bin files / Neorgan chimiya.doc

Список сокращений

ИЮПАК - международный союз теоретической и прикладной химии (аббревиатура от звания английском языке).

МО - молекулярные орбитали.

Глоссарий

Диспропорционирование - реакция, в результате которой образуются продукты в более низкой и более высокой степенях окисления по сравнению с исходным соединением.

Изотопы - разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами.

18.1. Общая характеристика благородных (инертных) газов

Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон относятся к элементам VIII группы (в номенклатуре ИЮПАК – 18 группа периодической системы элементов). Эти элементы называют благородными (или инертными), так как они не взаимодействуют с обычными реагентами, т.е. химически относительно инертны, благородны. Все они при обычных условиях представляют собой бесцветные газы, не имеющие запаха.

Внешние электронные уровни атомов этих элементов полностью завершены, что ограничивает возможности химического взаимодействия благородных газов (Ng) с атомами и молекулами других элементов. Относительно прочные химические связи оказываются возможными для наиболее крупных атомов благородных газов: крипто, ксенона и, в особенности, радона. Значительные радиационные эффекты, существующие для радо, препятствуют получению полной информации о его соединениях. Поэтому химия благородных газов представлена химией ксенона и криптона.

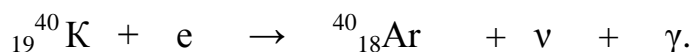
Ксенон имеет несколько степеней окисления (+2, +4, +6, +8), а криптон – только одну (+2). Связи Ng-L (L = F, O) ковалентны. Известны бинарные фториды KrF₂, XeF₂, XeF₄, XeF₆, RnF₂, оксиды XeO₃, XeO₄, а также множество соединений, включая комплексные. Все фториды весьма химически активны, являются мощными окислителями – донорами фтора (их иногда называют фтор-окислителями).

Гелий, неон, аргон образуют только короткоживущие ион-молекулярные соединения, степень окисления атомов в которых трудно определить.

Некоторые изотопы радо носят звания, связанные с происхождением: изотоп, выделяющийся из тория, называют «тороном» (²²⁰Rn), из радия – «радоном» (²²²Rn), из актиния – «актиноном» (²¹⁹Rn).

По современным представлениям атмосферный гелий является продуктом α-распада ура, тория и актиния. Запасы гелия на Земле оцениваются величиной в $5 \times 10^{14} \text{ м}^3$, хотя первоначально образовалось его существенно больше. Дефицит гелия объясняется эффектом «диссипации» (утечки в космос), не обнаруживающимся для других благородных газов.

Аргон, представленный Земле в основном изотопом ⁴⁰Ar, имеет радиогенное происхождение. Он возник в результате длительно протекающего процесса:



Криптон, неон и ксенон, содержащиеся в атмосфере являются частью первичных космических газов и сохранились с момента образования Земли из газопылевого облака.

18.2. Свойства элементов VIII A подгруппы

Свойства благородных газов закономерно изменяются при переходе от наиболее легкого (гелия) к наиболее тяжелому (радону) элементу. В том же ряду возрастает радиус атома, общее число электронов, число электронных оболочек, поляризуемость атомов.

Молекулы благородных газов при обычных условиях одноатомны, в отличие от молекул других известных газов. Для гелия это обычно объясняют тем, что в

двухатомной молекуле должно содержаться 4 электрона, которые попарно располагаются на связывающей и разрыхляющей орбиталях. Влияние пары электронов на разрыхляющей орбитали в этом случае преобладает над влиянием пары электронов, находящейся на связывающей орбитали, что не позволяет рассчитывать на существование соединения.

Твердые благородные газы существуют при криогенных температурах. Их структура аналогична структуре меди (кубическая элементарная ячейка), в которой все атомы плотно упакованы. Связи между атомами осуществляются так называемыми дисперсионными силами.

Из жидких благородных газов совершенно уникальным является гелий. Если энтальпия парообразования для большинства благородных газов невелика (6200 – 18000 Дж/моль), то для гелия она составляет всего 92 Дж/моль. Даже свет, падающий на жидкий гелий, вызывает его кипение.

Свойства соединений благородных газов. При анализе свойств соединений благородных газов используют представления метода молекулярных орбиталей. Для XeF_2 , ограничиваясь учетом только σ -орбиталей, ожидается взаимодействие $5p_z$ -атомных орбиталей (АО) атома ксенона и $2p_z$ -АО двух атомов фтора. Расчеты показывают, что при расстоянии между атомами ксенона и фтора, близком к экспериментальному в известных фторидах ксенона, перекрывание атомных орбиталей ксенона и фтора примерно соответствует имеющемуся для двух атомов фтора в молекуле F_2 .

Таким образом, пара связывающих электронов в молекуле XeF_2 пара связывающих электронов принадлежит одновременно трем атомам – одному атому ксенона и двум атомам фтора. Подобные системы с дефицитом электронов называют системами с многоцентровыми делокализованными МО. В данном случае реализуется трехцентровая МО. Свойства XeF_4 и XeF_6 также определяют трехцентровые связи.

Для ксенона описано два оксида – XeO_3 и XeO_4 , а также оксифториды XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeO_3F_3 , XeO_2F_4 . Оксид XeO_3 и оксифториды образуются в результате ступенчатого гидролиза гексафторида при взаимодействии XeF_6 с водой при низкой температуре. XeO_4 образуется при осторожной обработке твердых перксенатов натрия или бария концентрированной серной кислотой. Эти вещества чрезвычайно опасны и взрываются иногда самопроизвольно.

При комнатной температуре фториды ксенона – бесцветные кристаллические соединения, плавящиеся при невысокой температуре. Они летучи, особенно при нагревании. Структура дифторида ксенона построена из линейных фрагментов $\text{F} - \text{Xe} - \text{F}$. В структуре XeF_4 фиксируются плоскоквадратные молекулы. В структуре гексафторида обнаруживаются тетрагонально-пирамидальные фрагменты (XeF_5), связанные между собой мостиковыми атомами фтора в тетра- и гексамерные кольца.

Дифторид ксенона имеет резкий запах, напоминающий запах оксидов азота. Растворяется в воде, где медленно гидролизует. Устойчив в безводных неорганических растворителях (HF, BrF₃ и др.).

В водных растворах дифторид ксено – сильный окислитель: окисляет HCl до Cl₂, I до IO₄⁻, Br₂ до BrO₄⁻, Co(II) до Co(III), Ag(I) до Ag(II). В щелочных средах дифторид ксено окисляет Xe(VI) до Xe(VIII), Np(V) до Np(VII). Водные растворы тетра- и гексафторида ксено также характеризуются очень большой окислительной силой.

Сильным окислителем является триоксид ксенона XeO₃, водные растворы которого иногда называют ксеноновой кислотой (в индивидуальном виде не выделены). Ксеноновая кислота в щелочных средах (существует в форме иона HXeO₄⁻) более стабильна, чем кислых или нейтральных.

При медленном диспропорционировании ионов HXeO₄⁻ образуются гексаоксоксенаты XeO₆⁻, отвечающие так называемой перксеноновой кислоте. Ее соли называют перксенатами, содержащими формально ксенона в степени окисления +8. Водные растворы соединений ксенона(VIII) вполне стабильны. Они быстро образуются при пропускании озона через разбавленные растворы ксеноновой кислоты. Однако практически наиболее важным является способ получения, основанный на реакции:



Катионы XeF⁺, а также Xe₂F₃⁺, XeF₃⁺, XeF₅⁺, Xe₂F₁₁⁺ - стабилизируют эти катионы анионы элементов типа MF₆⁻ (M = As, Sb, Bi, Pt, Ir, Rh, Ru, Pd, Mn, Nb, V и др.), если таковые являются кислотами Льюиса. Иначе говоря, фторидные катионы ксенона проявляют свойства оснований Льюиса.

Алогичные свойства характерны и для крипто (KrF⁺), причем, что важно, такие комплексы при обычных условиях оказываются существенно более стабильными по сравнению с KrF₂, т.е. комплексообразование стабилизирует состояние Kr(II).

Для гексафторида и тетрафторида ксенона обнаружено существование анионных комплексов состава XeF₇⁻, XeF₈²⁻ и XeF₆²⁻, т.е. фториды проявляют здесь свойства кислот Льюиса. Строение первого аниона в этом ряду – пентагональная бипирамида, а последнего – октаэдр.

18.3. Вопросы для самоконтроля

1. Изобразите схему молекулярных орбиталей XeF₂ (с учетом только σ-связывания).
2. Почему молекулы благородных газов одноатомные?
3. В чем уникальность жидкого гелия?

4. Какие степени окисления характерны для ксенона и криптона?
5. В каких условиях существуют благородные газы в твердом виде?
6. Какие продукты образуются в результате гидролиза гексафторида ксенона?
7. В результате какого процесса образовался изотоп $Ar-40$?
8. Какой изотоп благородного газа образуется при радиоактивном распаде радия?
9. В каких условиях проявляются окислительные свойства дифторида ксенона?
10. Как изменяется энергия связи в катионах-димерах благородных газов?
11. Какие продукты образуются в результате диспропорционирования аниона тетраоксоксената водорода?
12. Какие вы знаете координационные соединения благородных газов?
13. В каких средах существует ксеноновая кислота?
14. До каких продуктов дифторид ксенона окисляет HCl ?
15. Комплексные анионы каких металлов стабилизируют катионы фторидов ксенона?

Глоссарий

А

Абсорбция – поглощение одного вещества другим, не ограничивающееся поверхностным слоем, а происходящее в объеме сорбента.

Азотная кислота HNO_3 - бесцветная жидкость с резким запахом, неограниченно растворимая в воде; сильная кислота, образует соли нитраты.

Аквакомплексы – комплексные соединения, где лигандом служит вода.

Акцептор – агент, принимающий что-либо; в образовании химической связи – атом, принимающий неподеленную электронную пару.

Аллотропия – способность некоторых химических элементов образовывать несколько простых веществ, различных по строению и свойствам.

Альфа-частица – ядро атома гелия, продукт радиоактивного распада.

Аммиак NH_3 - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде.

Амфотерность - способность электролитов проявлять свойства и кислот (доноров H^+), и оснований (доноров OH^-).

Анион - отрицательно заряженный ион.

Атом - наименьшая, химически неделимая электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Атомные орбитали - области максимальной вероятности хождения электрона в атоме.

Ацетаты - соли уксусной кислоты.

Б

Бета-частица - электрон как продукт радиоактивного распада.

Буферные системы - смеси слабых кислот с солями тех же кислот и сильных оснований (или слабых оснований с солями тех же оснований и сильных кислот), поддерживающие практически постоянное значение рН за счет сложных кислотно-основных равновесий.

В

Валентность - число химических связей, которыми данный атом соединен с другими.

Внешняя сфера координационного соединения - противоионы, которые слабо связаны с внутренней сферой данного соединения; в формуле их располагают вне квадратных скобок.

Внутренняя сфера координационного соединения - его часть, которая содержит химические частицы, прочно связанные между собой ковалентными связями; отделяется от остальной части формулы квадратными скобками.

Водородная связь - один из типов межмолекулярного взаимодействия, объединяющего молекулы.

Водородный показатель pH - логарифмическая единица измерения кислотности среды; $pH = -\lg[H^+]$.

Г

Гетерогенный процесс - процесс, протекающий в системе, имеющей границы раздела между фазами.

Гибридизация атомных орбиталей - одна из моделей образования химической связи, включающая представление об «усреднении» энергии и о геометрических характеристиках исходных орбиталей центрального атома частицы.

Гидратация - химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, приводящее к образованию гидратированных молекул или ионов.

Гидролиз - разрыв химической связи с участием воды.

Гомогенный процесс - процесс, протекающий в гомогенной (однородной) системе, не имеющей границ раздела.

Д

Джоуль (Дж) - основная единица измерения количества энергии и работы в системе СИ; $1 \text{ Дж} = 10^7 \text{ Эрг} = 0.2388 \text{ кал} = 6.24 \times 10^{18} \text{ эВ}$.

Диоксид азота NO₂ - газ бурового цвета, при взаимодействии с водой дает азотную кислоту и монооксид азота; токсичен.

Диоксид серы (сернистый газ) SO₂ - бесцветный газ с удушливым запахом, растворяется в воде, образуя сернистую кислоту.

Диоксид углерода (углекислый газ) CO₂ - бесцветный газ, затвердевает при обычном давлении и температуре -78°C , образуя «сухой лед»; относительно хорошо растворим в воде, образует слабую угольную кислоту.

Диполь - полярная молекула.

Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в ходе которой атомы одного и того же элемента и повышают, и понижают степень окисления.

Дисперсные системы - смеси, в которых относительно мелкодробленные частицы одного вещества равномерно распределены между частицами другого.

Диссоциация электролитическая - распад электролитов на ионы при их растворении в воде.

Диэлектрическая проницаемость - величина, показывающая, во сколько раз сила взаимодействия двух электрических зарядов в среде меньше, чем в вакууме.

Донор - агент, отдающий что-либо; в образовании химической связи – атом, предоставляющий неподеленную электронную пару.

И

Изомерия - явление существования изомеров – соединений одинакового состава, но разных свойств из-за различий в строении молекул.

Изотопы - разновидности атомов одного элемента, обладающие одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами.

К

Катализатор - вещество, которое не расходуется в химической реакции, но ускоряет ее протекание.

Катион - положительно заряженный ион.

Квантовые числа - главное n , орбитальное l , и магнитное m_l характеризуют заданную атомную орбиталь.

Коллоидные растворы - дисперсные системы, в которых диаметр частиц дисперсной фазы составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ см.

Комплексные (координационные) соединения - сложные частицы, образованные из существующих более простых.

Константа химического равновесия - количественная характеристика равновесного состояния конкретной химической системы.

Коррозия металлов - их разрушение в неблагоприятных условиях под действием кислорода, влаги и других окислителей.

Л

Лакмус - природное органическое вещество, кислотно - основной индикатор (синего цвета в щелочной и красного – в кислой среде).

Лиганды - частицы (молекулы, анионы или катионы), которые располагаются во внутренней сфере комплекса вокруг комплексообразователя.

М

Металлотермия - восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными.

Молекула - наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Метилоранж, метиловый оранжевый - кислотно-основный индикатор.

О

Обратимые химические реакции - реакции, при которых происходит не только превращение реагентов в продукты реакции, но и обратный процесс перехода продуктов в реагенты.

Озон - модификация кислорода, синий газ с резким запахом; сильный окислитель; ядовит; образуется при электрическом разряде в атмосфере.

Окислитель - вещество – участник окислительно-восстановительного процесса, принимает электроны и при этом восстанавливается.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 - бесцветное кристаллическое вещество, неограниченно растворимое в воде.

Основание - в протонной теории частица (молекула, ион), способная принимать протон в реакции протолиза; при этом в воде появляются гидроксид-ионы.

П

Пероксид водорода H_2O_2 - бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде; сильный окислитель.

Полимер - вещество с очень высокой молекулярной массой, молекула которого состоит из большого числа повторяющихся группировок, имеющих одинаковое строение (мономеров).

Протолиз - обменная реакция между веществами-протолитами с передачей протонов от кислоты к основанию.

С

Серя кислота H_2SO_4 - бесцветная маслообразная жидкость без запаха, неограниченно растворимая в воде (с сильным разогреванием); сильная кислота, образует соли сульфаты и гидросульфаты.

Сероводород H_2S - бесцветный газ с запахом тухлых яиц, растворимый в воде, образуется при разложении белков; сильный восстановитель; ядовит.

Синильная (циановодородная) кислота HCN - водный раствор циановодорода; слабая кислота, образует соли – цианиды; сильный яд.

Соляная (хлороводорода) кислота HCl - водный раствор хлороводорода с максимальным содержанием 38%; сильная кислота, образует соли – хлориды.

Спин - собственный момент количества движения электро; определяется спиновым квантовым числом m_s , равным $+1/2$ или $-1/2$.

Степень окисления - условный электрический заряд, возникающий у атома, если электроны, обеспечивающие его химическую связь с соседними атомами, полностью переместить в сторону более электроотрицательного элемента.

Стехиометрия - раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами.

Ф

Фенолфталеин - органический кислотно-основный индикатор; в щелочной среде приобретает малиновый цвет, в кислой и нейтральной – бесцветный.

Фтороводород HF - бесцветный газ с удушливым запахом, хорошо растворим в воде с образованием фтороводородной (плавиковой) кислоты.

Э

Экзотермическая реакция - реакция, протекающая с выделением теплоты.

Электролиз - окислительно-восстановительная реакция, протекающая в растворе или расплаве электролита под действием электрического тока.

Электролит - вещество, распадающееся (диссоциирующее) на ионы в растворах или расплавах и поэтому проводящее электрический ток.

Электроотрицательность - способность атома элемента притягивать к себе образующие связь электроны.

Электрохимический ряд напряжений металлов - последовательность металлов, расположенных в порядке убывания их химической активности.

Эндотермическая реакция - реакция, протекающая с поглощением теплоты из окружающей среды.

Энергия Гиббса - термодинамическая величина, учитывающая и тепловую, и энтропийную характеристики химической системы.

Энтальпия - сумма изменения внутренней энергии взаимодействующих веществ и работы, которая совершается при реакции.

Энтропия - характеристика неупорядоченности химической системы.