

ИЛЛЮСТРАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
К СЕМИНАРАМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Раздел 2 (второй семестр)

Составители: Е.Д. Демидова, В.Д. Долженко,
К.О. Знаменков, О.А. Брылев, П.Е. Казин

<u>Семинары</u>	<u>стр.</u>
Элементы 1 группы	2
Элементы 2 группы, алюминий	5
Переходные элементы, элементы 4 и 5 групп (группы титана и ванадия)	8
Комплексные соединения	25
Элементы 6 группы (группа хрома)	32
Элементы 7 группы (группа марганца)	38
Железо, кобальт, никель	45
Элементы 11 группы (группа меди)	48
Элементы 12 группы (группа цинка)	51

Семинар «Элементы 1 группы»

Основные характеристики элементов 1 группы

	₃ Li	₁₁ Na	₁₉ K	₃₇ Rb	₅₅ Cs
Электронная конфигурация	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Металлический радиус, Å	1,52	1,86	2,27	2,48	2,65
Ионный радиус (КЧ 6), Å	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67
Энергия ионизации I ₁ (кДж/моль)	520,2	495,8	418,8	403,0	375,7
Электроотрицательность по Полингу	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
по Оллреду-Рохову	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86
Содержание в земной коре, масс. %	1,8·10 ⁻³	2,27	1,84	7,8·10 ⁻³	2,6·10 ⁻⁴

Li Na K Rb Cs



увеличение металлического радиуса

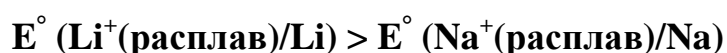
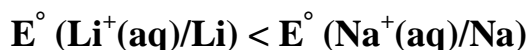
уменьшение энергии ионизации

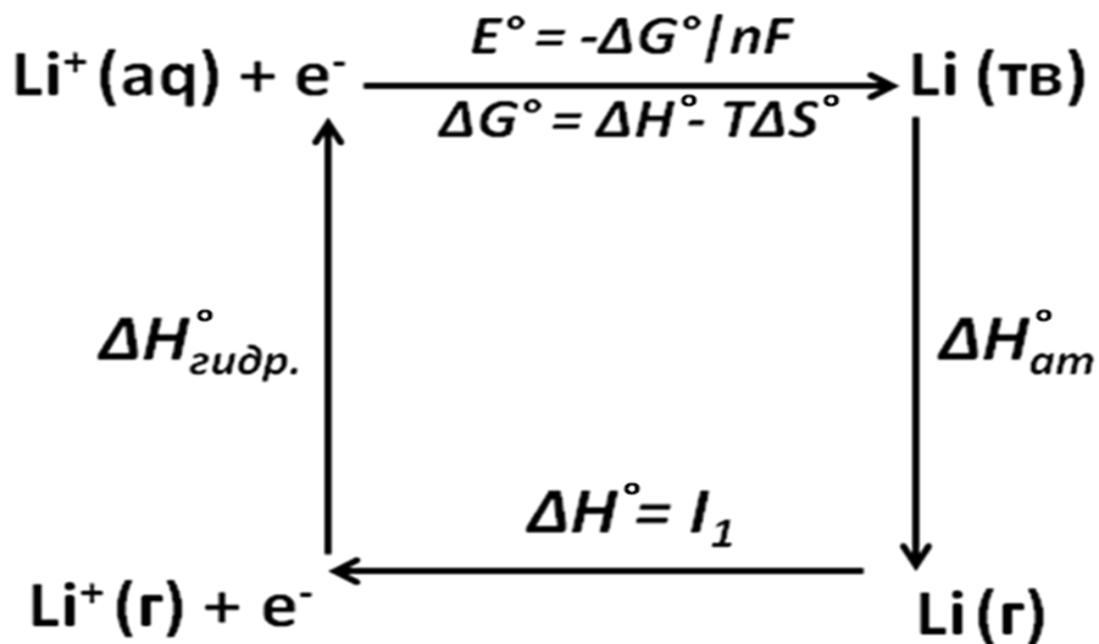
уменьшение электроотрицательности

уменьшение температур плавления и кипения

Свойства простых веществ и ионов элементов 1 группы

	Li	Na	K	Rb	Cs
Энергия атомизации (кДж/моль)	162	108	90	82	78
T _{пл} , °C	180	98	64	40	28
T _{кип} , °C	1342	883	759	688	671
Стандартная энергия Гиббса гидратации M ⁺ (кДж/моль)	-477	-371	-300	-275	-253
Радиус гидратированного иона, Å	3,4	2,76	2,32	2,28	2,28
Стандартный электродный потенциал E° (M ⁺ (aq)/M) (В, отн. H ⁺ /H)	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03





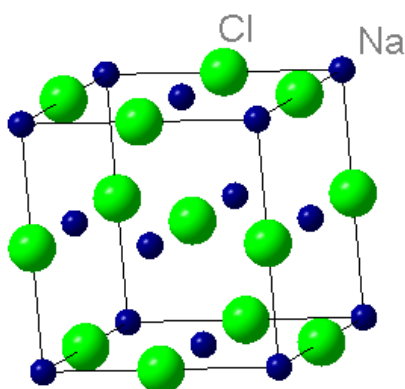
Малорастворимые соли щелочных металлов

Li: Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF

Na: $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

K: KClO_4 , $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

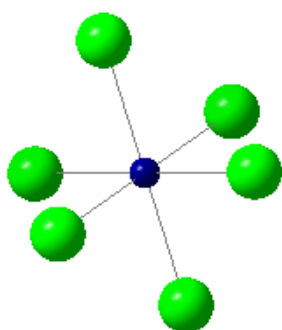
Структура NaCl (галит)



элементарная ячейка кубическая, гранецентрированная, $Z=4$

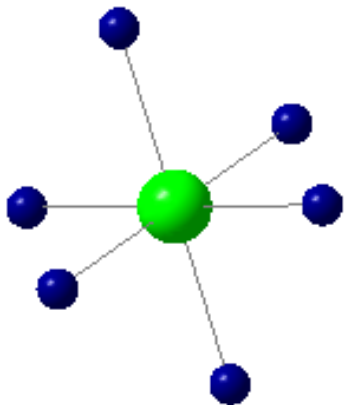
число ионов натрия в ячейке $n(\text{Na}^+) = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$

число ионов хлора в ячейке $n(\text{Cl}^-) = 12 \cdot 1/4 + 1 = 4$



Координационное окружение Na^+

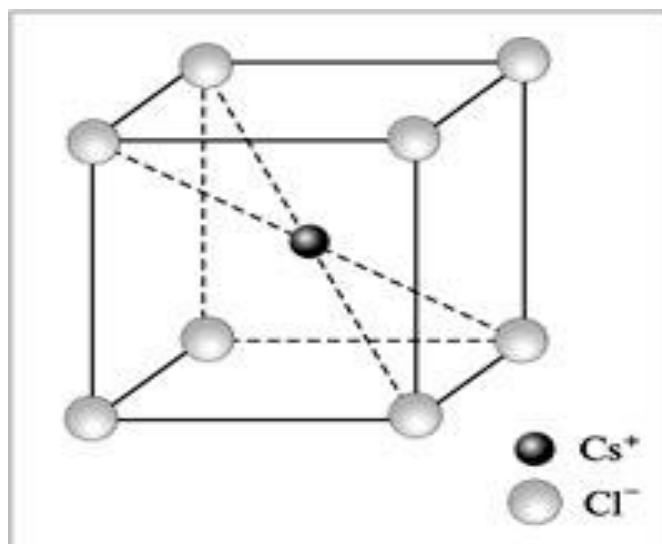
октаэдр (КЧ 6)



Координационное окружение Cl^-

октаэдр (КЧ 6)

Структура CsCl



элементарная ячейка кубическая, объемцентрированная, $Z=1$

число ионов цезия в ячейке $n(\text{Cs}^+) = 1$

число ионов хлора в ячейке $n(\text{Cl}^-) = 8 \cdot 1/8 = 1$

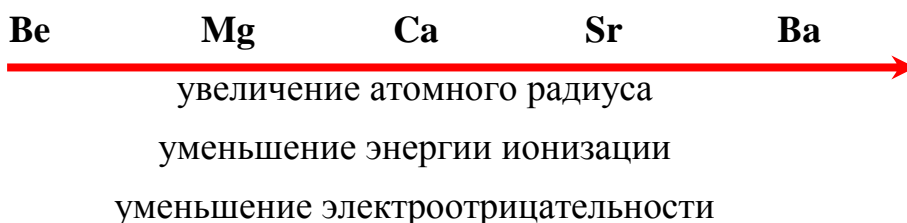
координационное окружение (Cs^+) – куб (КЧ=8)

координационное окружение (Cl^-) – куб (КЧ=8)

Семинар «Элементы 2 группы, алюминий»

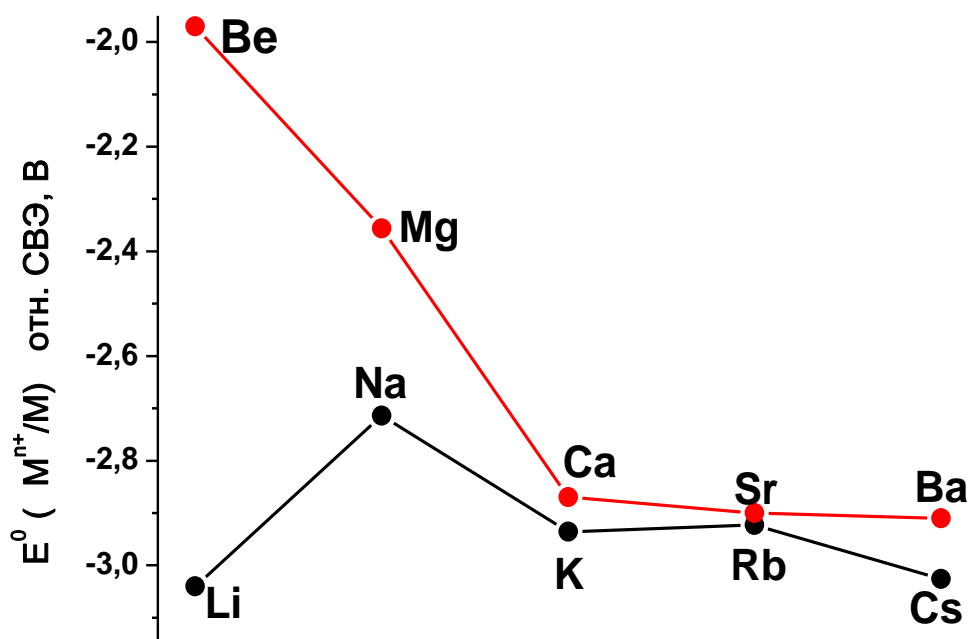
Основные характеристики элементов 2 группы

	⁴ Be	¹² Mg	²⁰ Ca	³⁸ Sr	⁵⁶ Ba
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²
Металлический радиус, Å	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22
Ионный радиус (КЧ 6), (Be КЧ 4), Å	0,27	0,72	1,00	1,18	1,42
Энергия ионизации I ₁ (кДж/моль)	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8
Энергия ионизации I ₂ (кДж/моль)	1757	1451	1145	1064	965
Электроотрицательность по Полингу	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89
по Оллреду-Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97
Содержание в земной коре, масс. %	2·10 ⁻⁴	2,76	4,66	0,0384	0,039

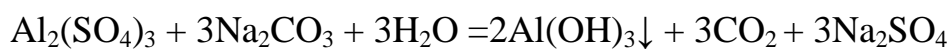
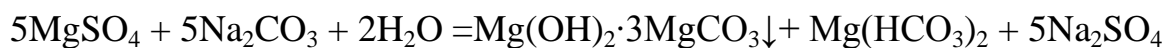
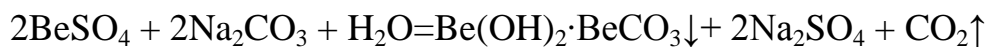


Свойства простых веществ и ионов элементов 2 группы

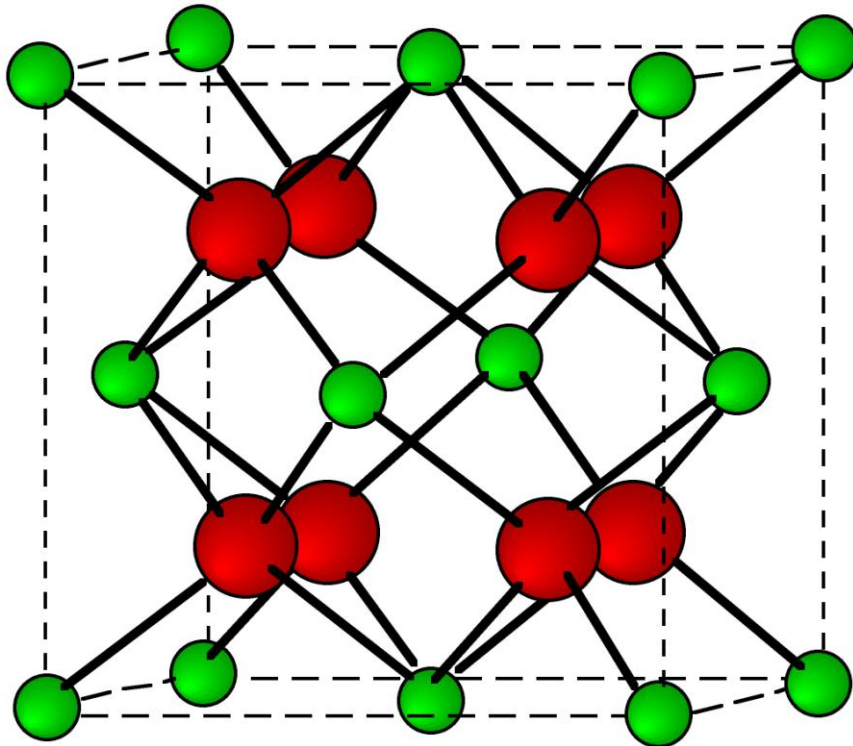
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Энергия атомизации (кДж/моль)	324	146	178	164	178
T _{пл} °С	1289	650	842	769	729
T _{кип} °С	2472	1090	1494	1382	1805
Стандартная энергия Гиббса гидратации M ²⁺ (кДж/моль)	-2410	-1836	-1517	-1390	-1256
Стандартный электродный потенциал E ⁰ (M ²⁺ (aq)/M) (В, отн. Н ⁺ /Н)	-1,97	-2,36	-2,84	-2,89	-2,92



Карбонат	Температура (°C), при которой $p(CO_2) = 1$ атм.
BeCO ₃	250
MgCO ₃	540
CaCO ₃	900
SrCO ₃	1289
BaCO ₃	1360



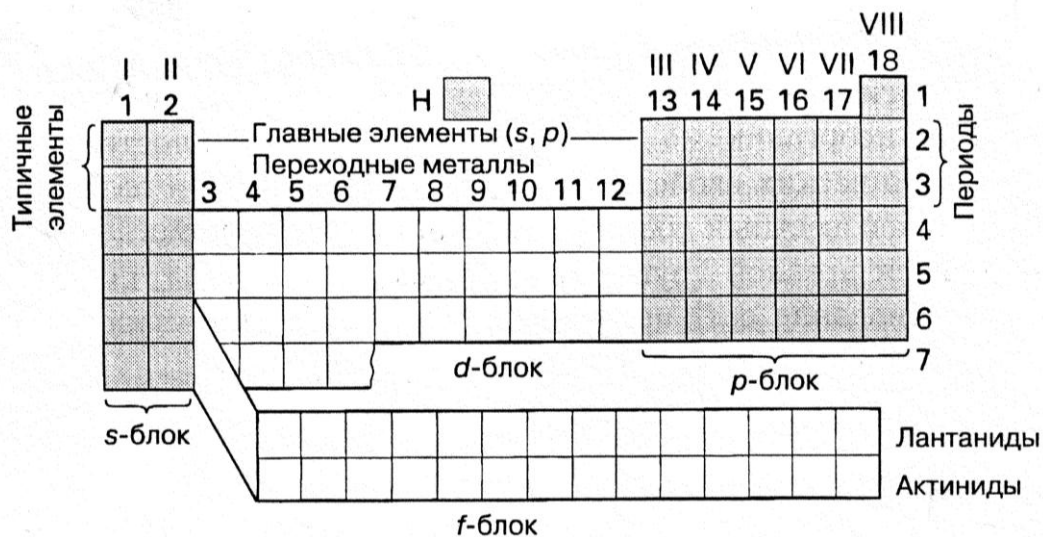
Структура CaF₂ (флюорит)



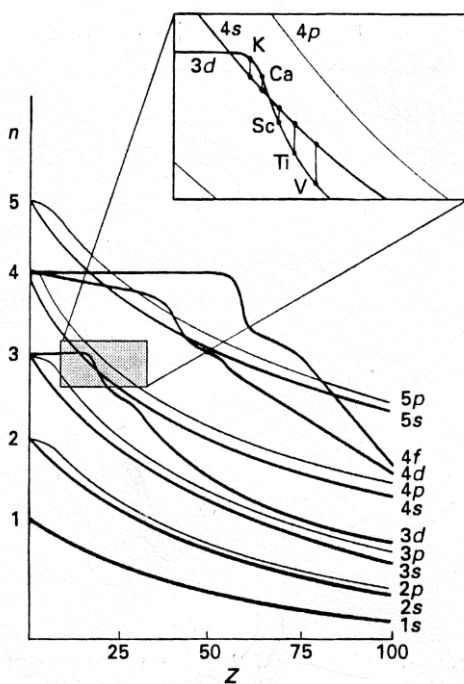
(зеленым цветом обозначены ионы Ca²⁺, красным – ионы F⁻)
элементарная ячейка кубическая, гранецентрированная, Z=4
 $n(\text{Ca}^{2+}) = 8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$
 $n(\text{F}^-) = 8 \cdot 1 = 8$
Координационное окружение Ca²⁺ - куб (КЧ=8)
Координационное окружение F⁻ - тетраэдр (КЧ=4)

Семинар «Переходные элементы, элементы 4 и 5 групп (группы титана, ванадия)»

Общая структура периодической системы



Расположение энергетических уровней многоэлектронных атомов в зависимости от номера элемента



**Изменение устойчивости и окислительных свойств
соединений 3d – элементов**

Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu



рост устойчивости соединений в степени окисления +2



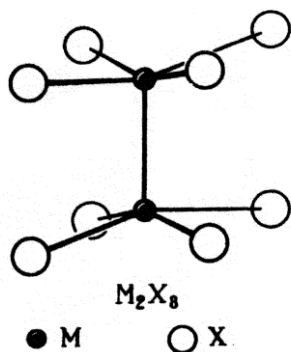
рост устойчивости соединений в высших степенях окисления



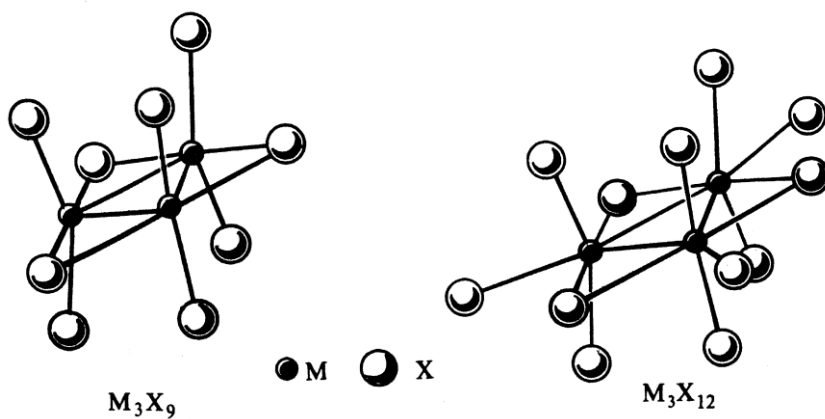
**рост окислительных свойств соединений
в высших степенях окисления**

Кластеры

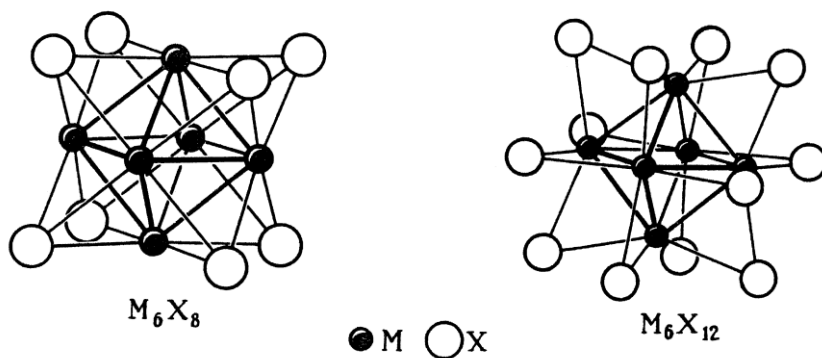
Структуры 2-, 3- и 6-ядерных кластеров в соединениях переходных элементов



а



б



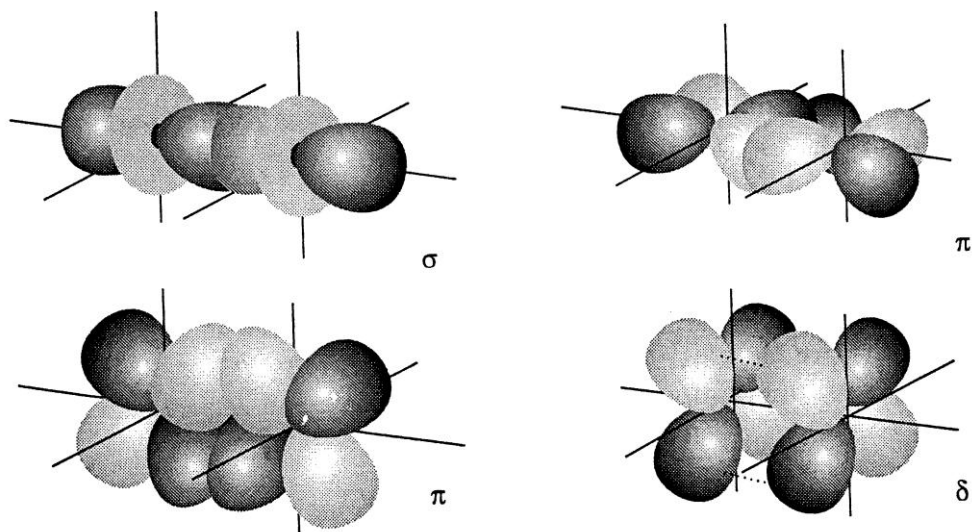
в

а - $Re_2Cl_8^{2-}$ (тип M_2X_8);

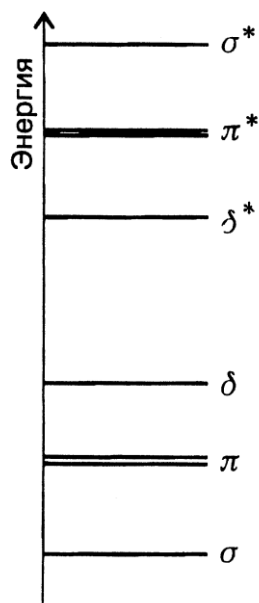
б - Re_3Cl_9 (тип M_3X_9) и $Re_3Cl_{12}^{3-}$ (тип M_3X_{12});

в - $Mo_6Cl_8^{4+}$ (тип M_6X_8) и $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ (тип M_6X_{12}).

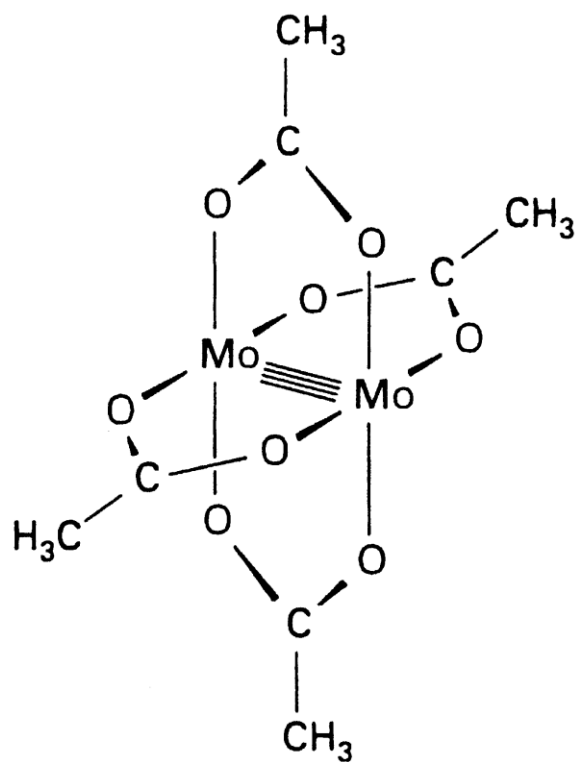
Происхождение σ -, π -, и δ -связывания между двумя атомами d-элемента, расположенными вдоль оси z



Схематическое изображение диаграммы энергетических уровней МО для связи М-М в биядерном кластере



Строение $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$



4 группа (группа титана)

Основные характеристики элементов 4-ой группы

	²²Ti	⁴⁰Zr	⁷²Hf
Электронная конфигурация	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
Металлический радиус, Å	1,47	1,60	1,59
Условный радиус Э ⁴⁺ , Å	0,61	0,72	0,71
I ₁ , эВ	6,82	6,84	7,5
Содержание в земной коре, масс. %	0,63	1,6 · 10 ⁻²	2,8 · 10 ⁻⁴

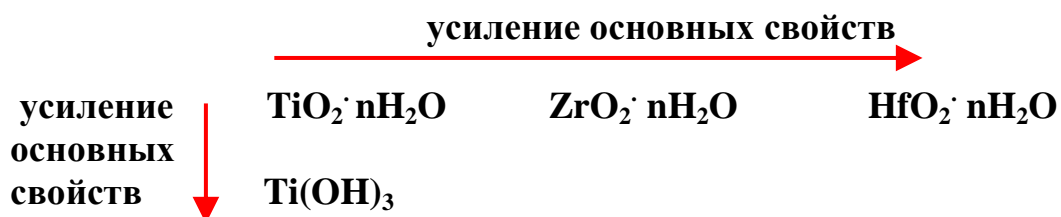
Степени окисления, координационные числа и пространственная конфигурация соединений элементов группы титана

Степень окисления	Электронная конфигурация	КЧ	Пространственная конфигурация	Примеры соединений
+2	d ²	6	октаэдр	TiO, TiF ₂ , TiCl ₂
+3	d ¹	6	октаэдр	[Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [TiF ₆] ³⁻ , Ti ₂ O ₃ , TiCl ₃
+4	d ⁰	4	тетраэдр	TiCl ₄ , Ba ₂ TiO ₄ , ZrCl ₄ (г), HfCl ₄ (г)
		6	октаэдр	[TiF ₆] ²⁻ , TiO ₂ , CaTiO ₃ , FeTiO ₃
		7	пентагональная бипирамида	[ZrF ₇] ³⁻ , [HfF ₇] ³⁻ , ZrO ₂ , HfO ₂
		8	квадратная антипризма	[ZrF ₈] ⁴⁻ , [HfF ₈] ⁴⁻ , ZrO ₂ , HfO ₂ , [Zr ₄ (OH) ₈ (H ₂ O) ₁₆] ⁸⁺

Физико-химические константы простых веществ группы титана

	Ti	Zr	Hf
Плотность (25°C), г/см ³	4,50	6,5	13,1
T _{пл} , °C	1668	1855	2230
T _{кип} , °C	3285	4200	4450
ΔH ⁰ _{возг.} , кДж/моль	471	608	703

Изменение кислотно-основных свойств элементов в группе титана



Диаграммы Латимера для титана

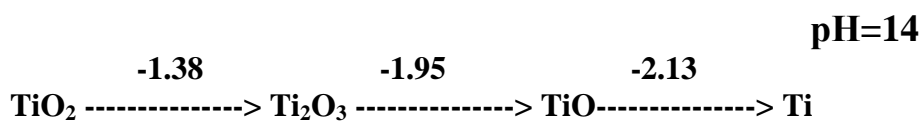
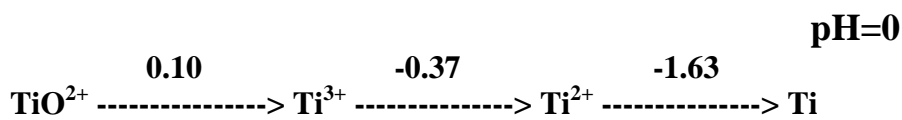
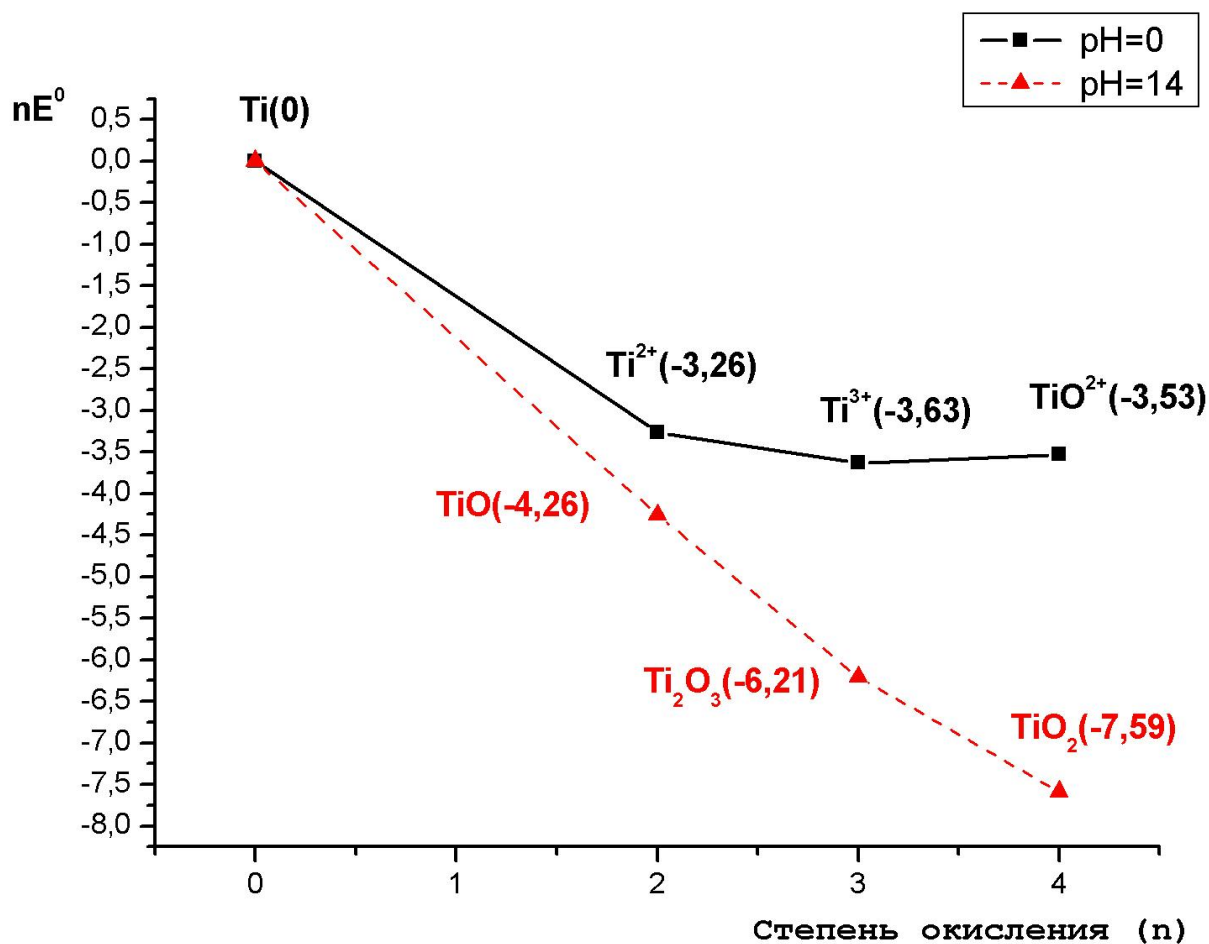
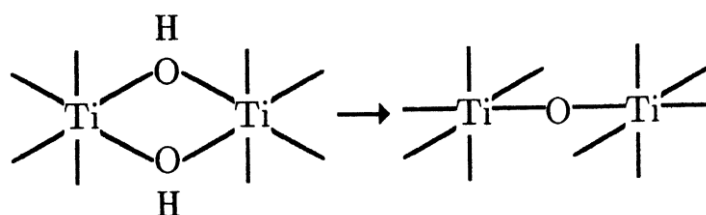


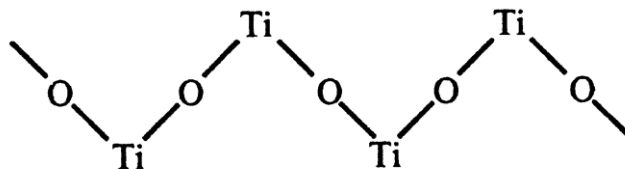
Диаграмма Фроста (nE^0 - степень окисления n) для титана
($pH = 0$ и $pH = 14$)



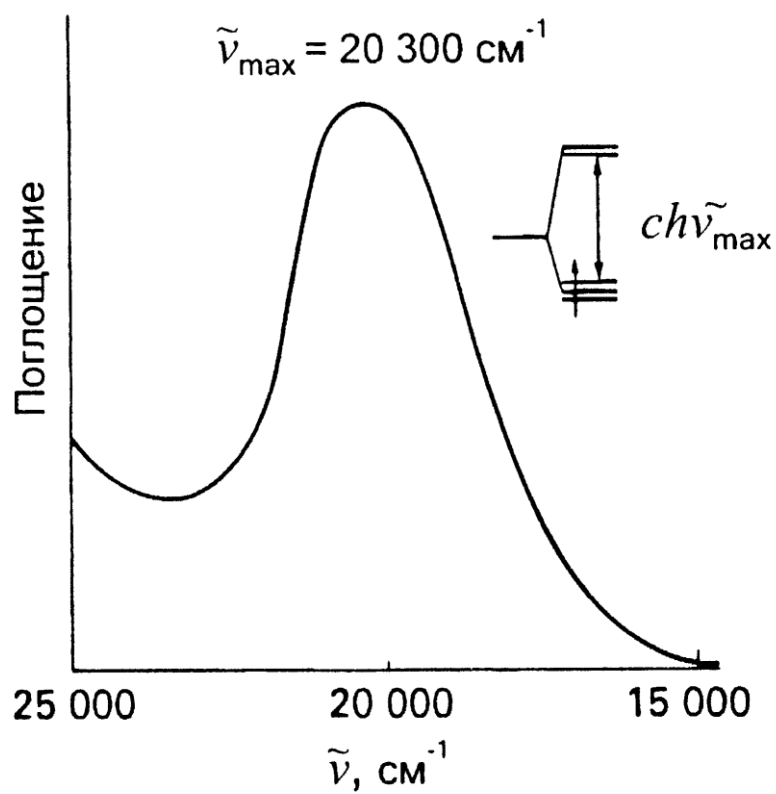
Полимерные гидроксо- и оксопроизводные Ti(IV)



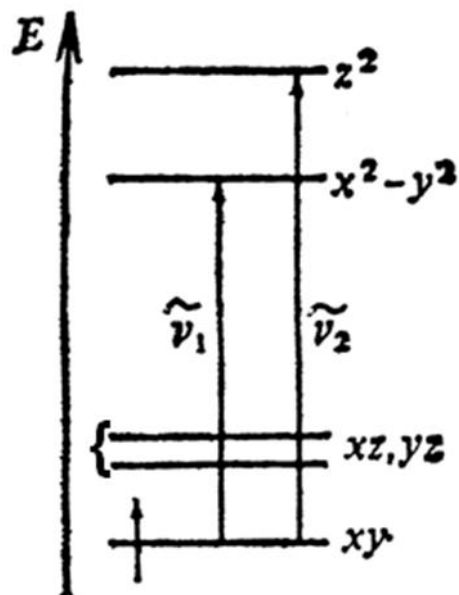
Цепи $(\text{TiO})_n^{2n+}$



Оптический спектр поглощения аквакомплекса $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
(фиолетовый)



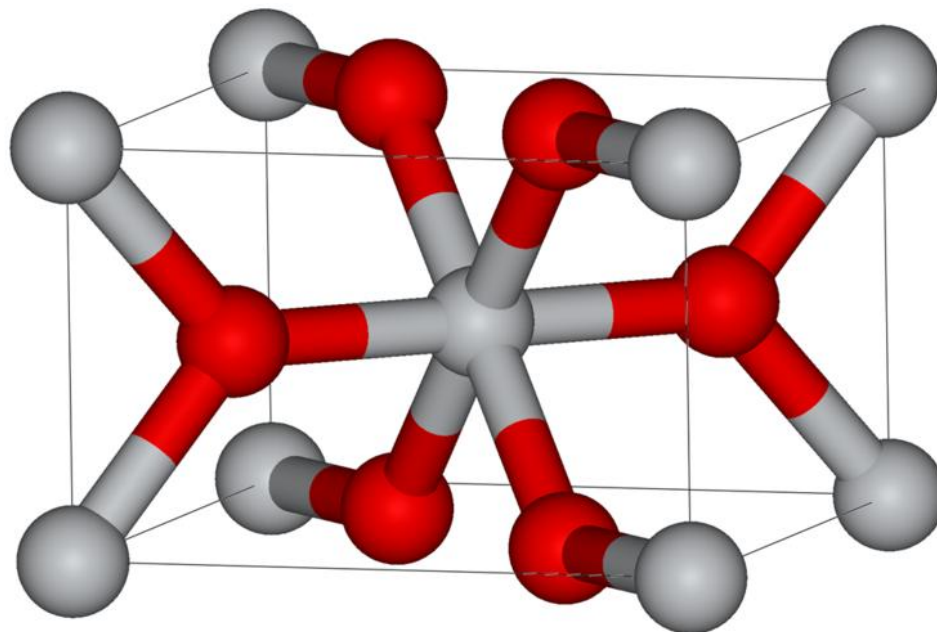
Энергетические уровни $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (стрелками показаны переходы в возбужденные состояния)



Физико-химические константы оксидов Ti(IV) и Zr(IV)

	TiO ₂	ZrO ₂
T _{пл} , °C	1870	2850
ΔH^0_{298} , кДж/моль	-994	-1100
ΔG^0_{298} , кДж/моль	-889	-1043

Структура рутила TiO_2



(серым цветом обозначены атомы титана, красным – кислорода)

элементарная ячейка тетрагональная, $Z=2$

число ионов титана в ячейке $n(\text{Ti}^{4+})=8 \cdot 1/8 + 1 = 2$

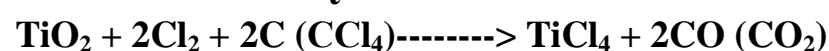
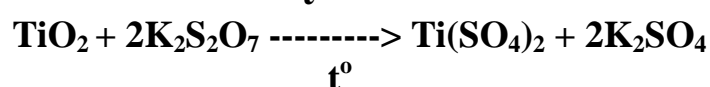
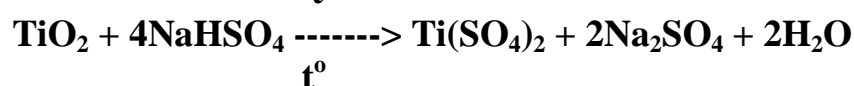
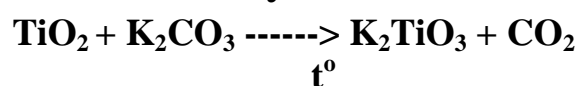
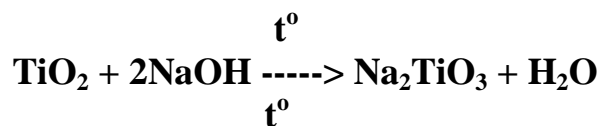
число ионов кислорода в ячейке $n(\text{O}^{2-})=4 \cdot 1/2 + 2 = 4$

координационное окружение Ti^{4+} – октаэдр (КЧ=6)

координационное окружение O^{2-} – равнобедренный треугольник (КЧ=3)

Перевод химически инертных оксидов в растворимые соединения

Сплавление:



(то же – ZrO_2)

5 группа (группа ванадия)

Основные характеристики элементов 5 группы

	23 V	41 Nb	73 Ta
Электронная конфигурация	[Ar]3d ³ 4s ²	[Kr]4d ⁴ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,34	1,46	1,46
Условный радиус Э ⁵⁺ , Å	0,54	0,64	0,64
I ₁ , эВ	6,74	6,88	7,89
Содержание в земной коре, масс. %	1,36 · 10 ⁻²	2 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻⁴

Физико-химические константы простых веществ группы ванадия

	V	Nb	Ta
Плотность, г/см ³	6,11	8,57	16,65
T _{пл} , °С	1915	2468	2980
T _{кип} , °С	3350	4758	5534
ΔH [°] _{возг} , кДж/моль	515	724	782

Степени окисления, координационные числа и пространственная конфигурация соединений элементов группы ванадия

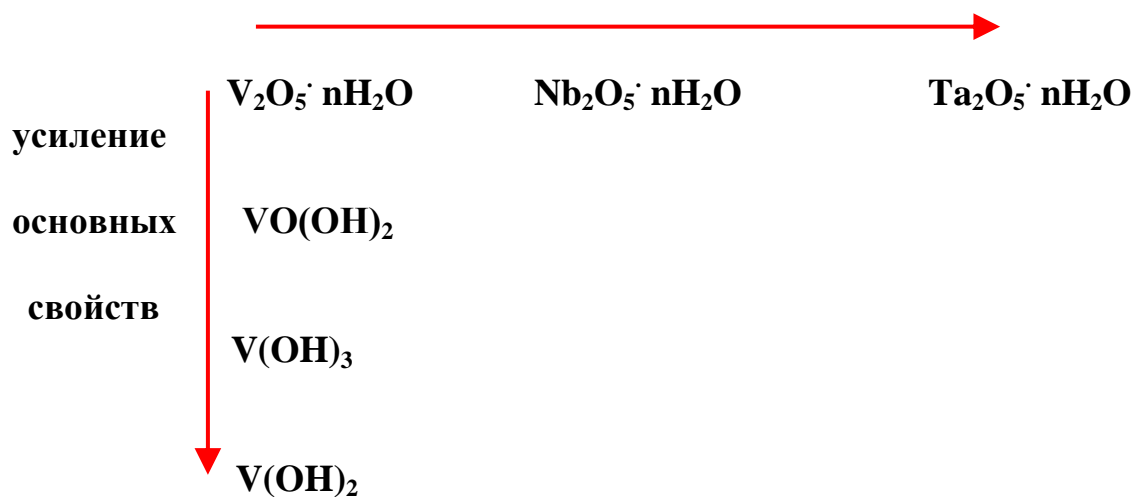
Степень окисления	Координационное число	Пространственная конфигурация	Примеры
+2	6	октаэдр	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , VO
+3	4	тетраэдр	[VCl ₄] ⁻
	6	октаэдр	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺ , [VF ₆] ³⁻ , V ₂ O ₃
+4	4	тетраэдр	VCl ₄
	6	октаэдр	[VO(H ₂ O) ₅] ²⁺ , VO ₂

+5	4	тетраэдр	VO_4^{3-} , VOCl_3
	5	тригональная бипирамида	VF_5 , NbF_5 , TaF_5
	6	октаэдр	$[\text{VF}_6]^-$, NaNbO_3 , NaTaO_3
	7	пентагональная бипирамида	$[\text{NbF}_7]^{2-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{NbOF}_6]^{3-}$
	8	квадратная антипризма	$[\text{TaF}_8]^{3-}$

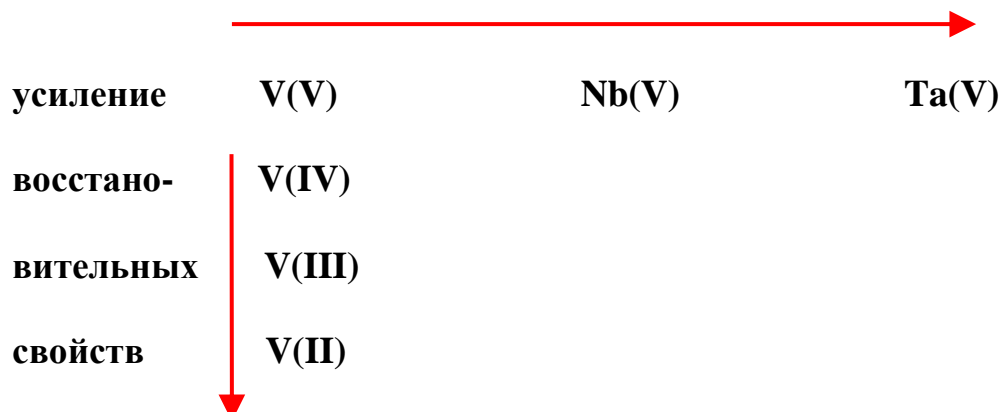
Кислотно-основные свойства и цвет гидроксидов ванадия

Гидроксид	Окраска гидроксида	Кислотно-основные свойства	Продукты взаимодействия со щелочью и кислотой
HVO_3 (метаванадиевая кислота)	 оранжево-красный	амфотерный с преобладанием кислотных свойств	ванадаты VO_3^- (мета-), VO_4^{3-} (орто-), соли ванадия VO_2^+ 
$\text{VO}(\text{OH})_2$ (гидроксид ванадила)	 желтый	амфотерный	ванадиты VO_3^{2-} , $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ соли ванадила VO^{2+} 
$\text{V}(\text{OH})_3$ (гидроксид ванадия (III))	 зеленый	основный	Не взаимодействует соли ванадия (III) 
$\text{V}(\text{OH})_2$ (гидроксид ванадия (II))	 коричневый	основный	Не взаимодействует соли ванадия (II) 

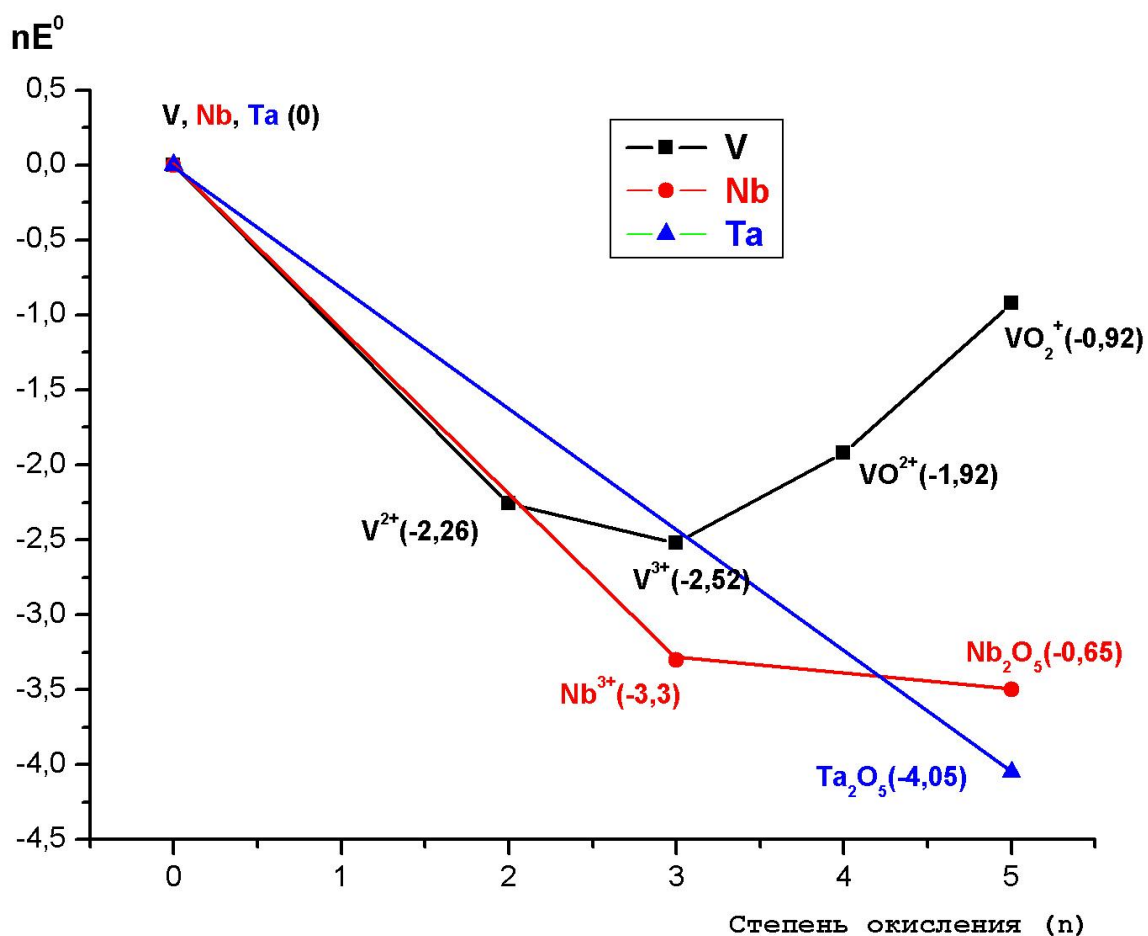
ослабление кислотных свойств



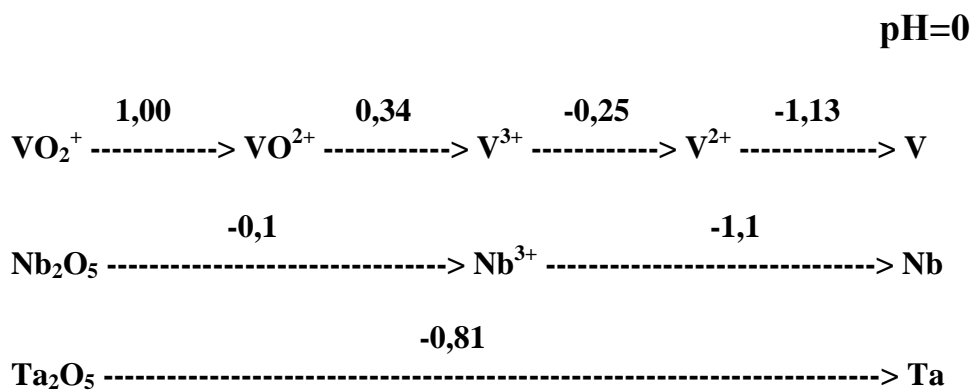
ослабление окислительной способности



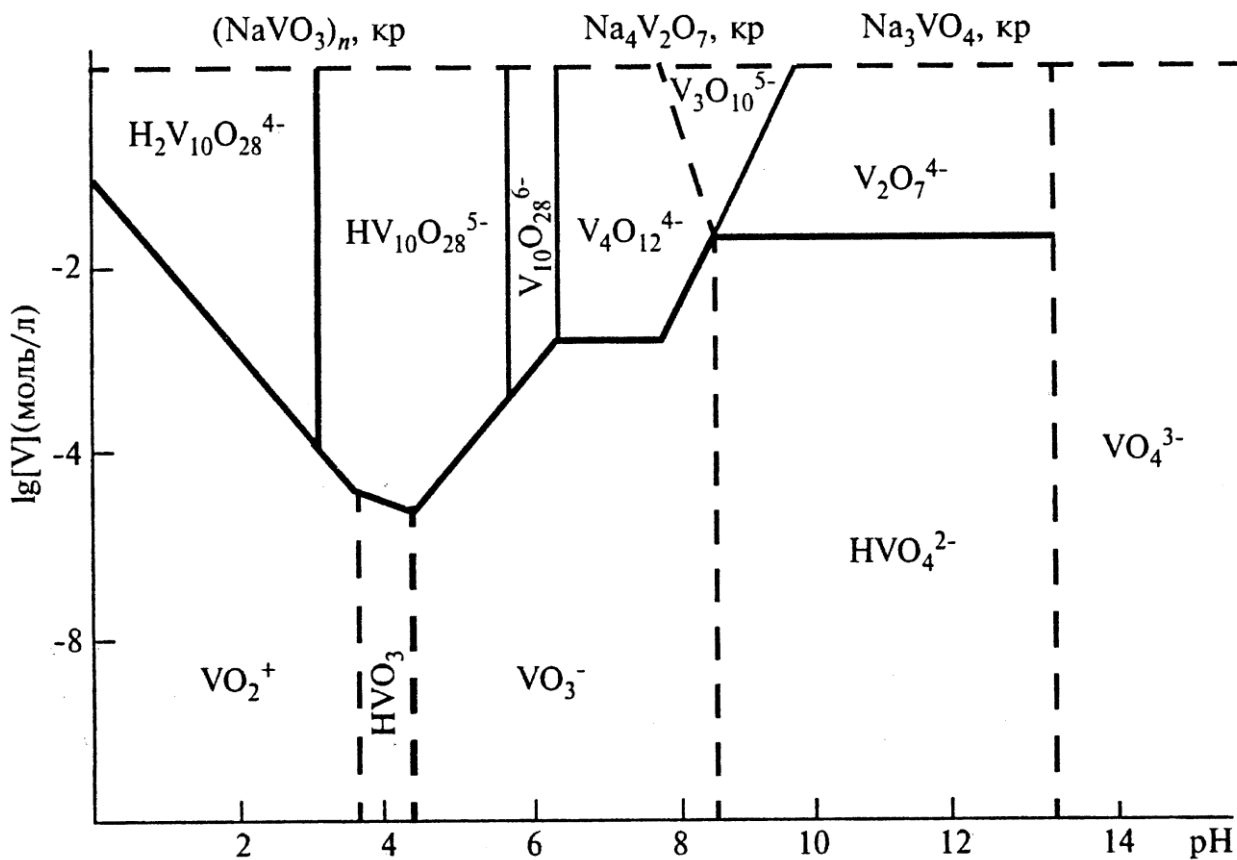
Диаграммы Фроста для ванадия, ниобия, тантала (pH=0)



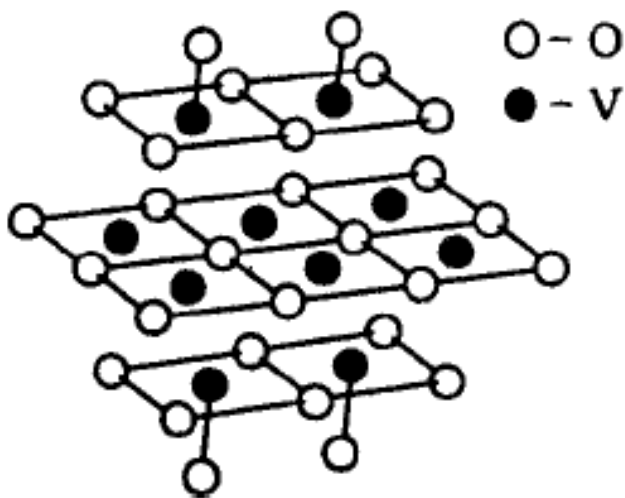
Диаграммы Латимера для ванадия, ниобия, тантала



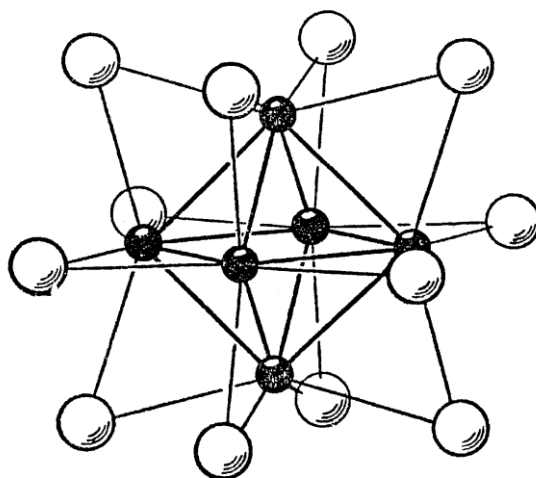
Соотношение различных форм ванадия (V) в водных растворах в зависимости от pH и концентрации ванадия



Строение $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$

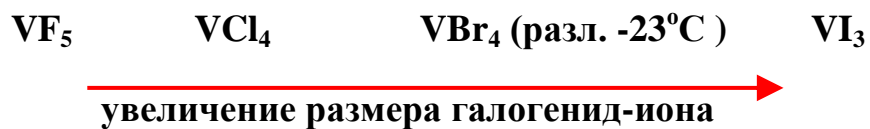
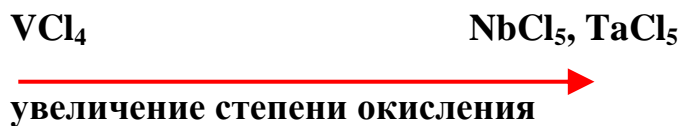


Строение комплексного иона $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$



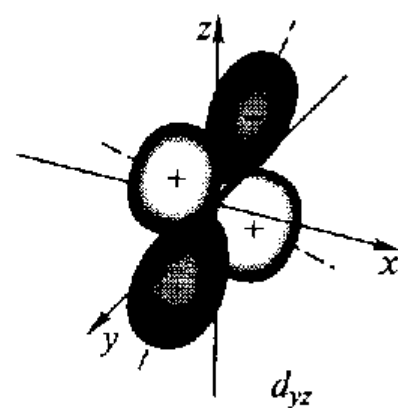
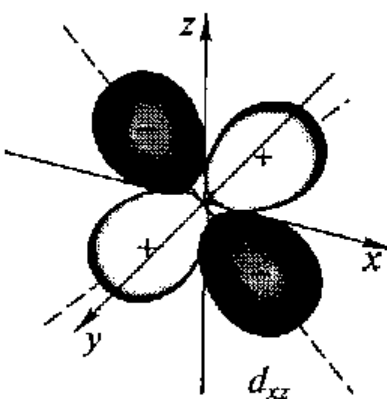
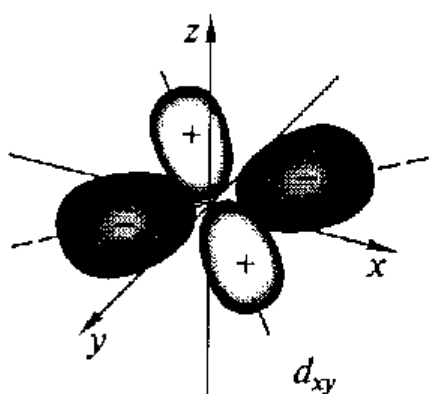
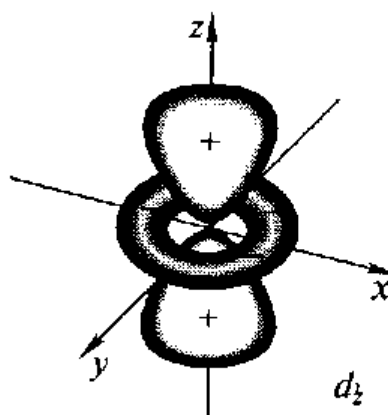
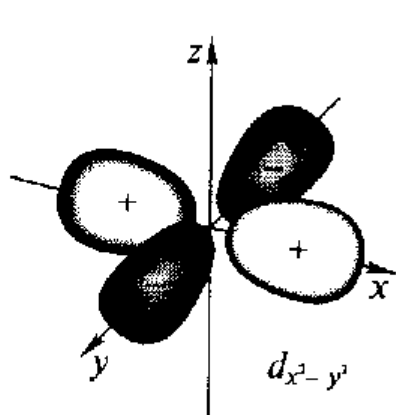
(темным обозначены атомы тантала, светлым – атомы хлора)

Зависимость устойчивости галогенидов элементов 5 группы от степени окисления и природы галогенид-иона

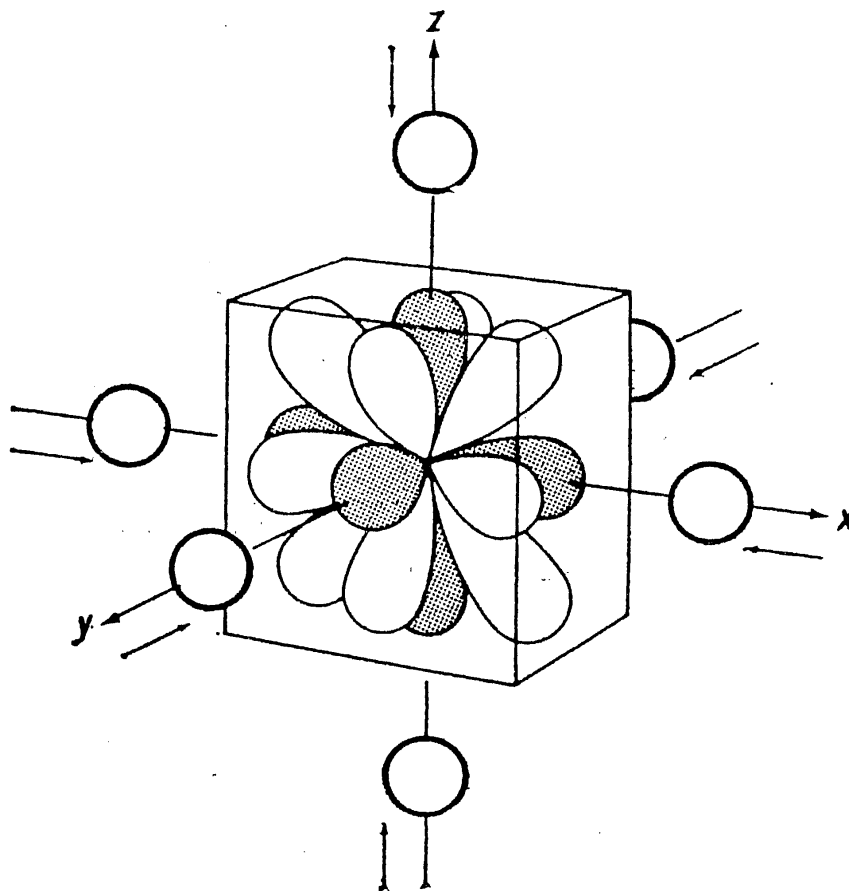


Семинар «Комплексные соединения»

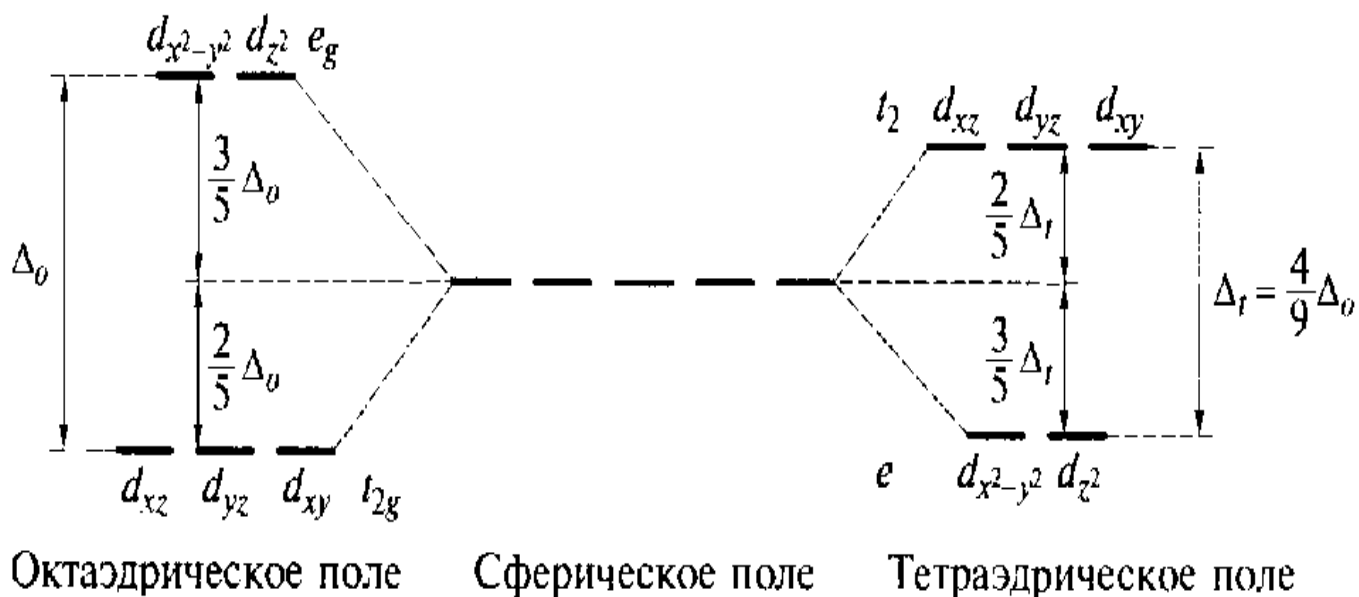
Форма d – орбиталей



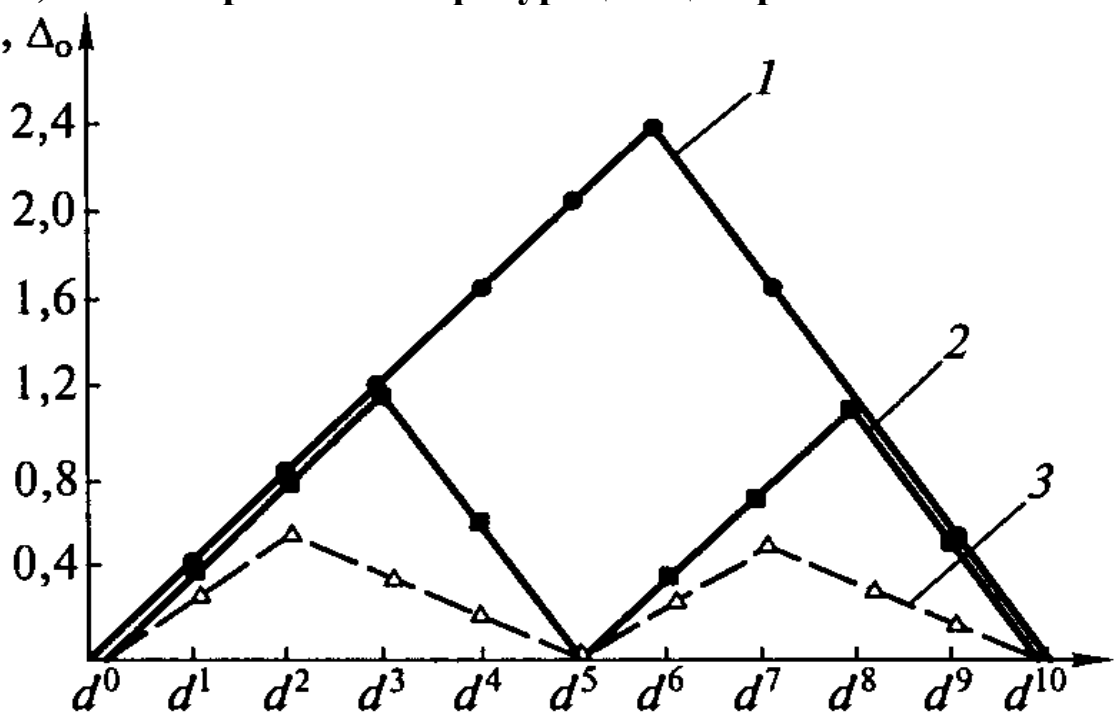
Октаэдрическое поле лигандов
 (серым цветом отмечены e_g – орбитали центрального атома)



**Энергетическая диаграмма расщепления d – подуровня
 центрального атома в октаэдрическом
 и тетраэдрическом полях лигандов**

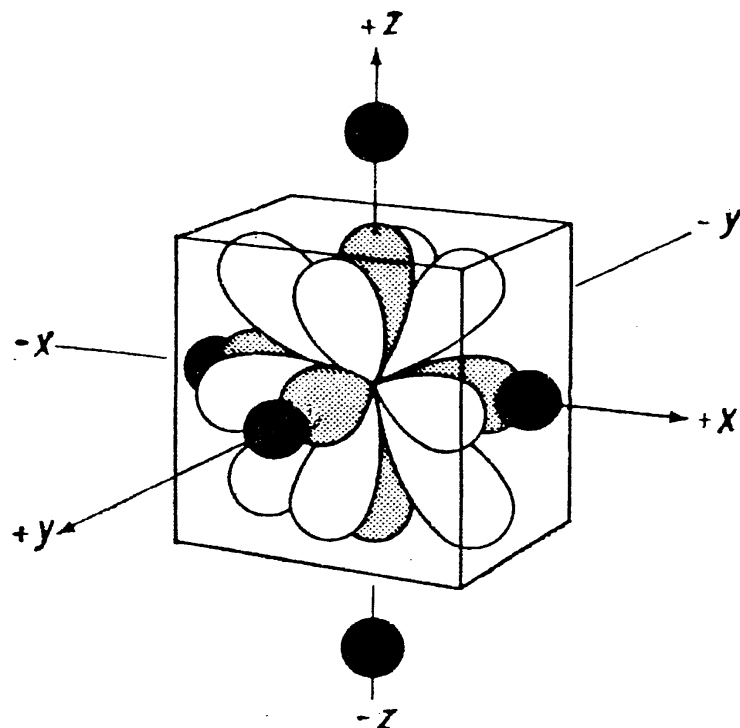


Зависимость энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) от электронной конфигурации центрального атома
ЭСКП, Δ_o

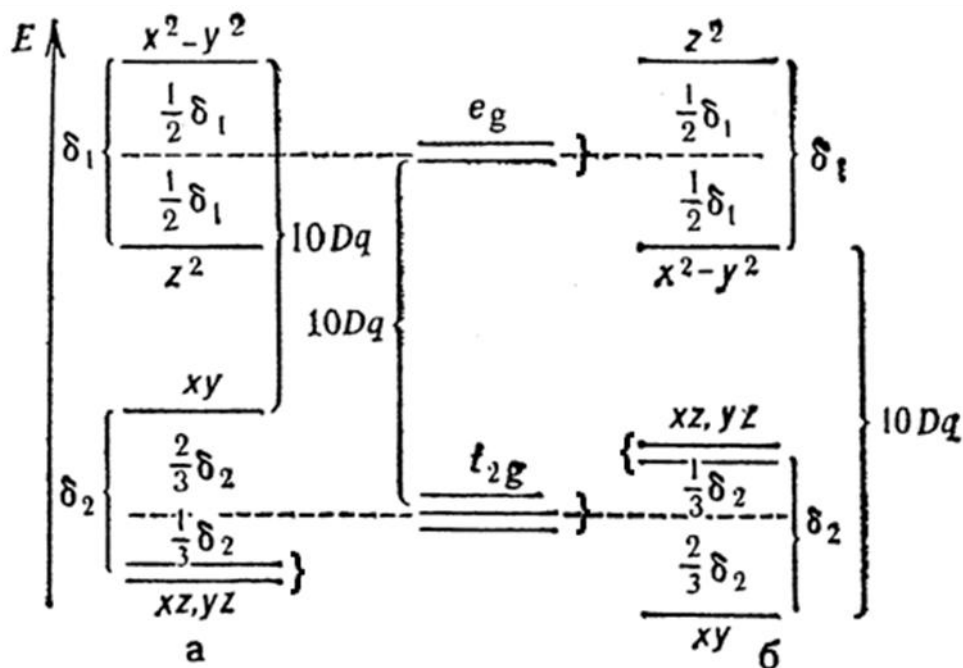


(1-сильное октаэдрическое поле (без учета энергии спаривания), 2- слабое октаэдрическое поле, 3- тетраэдрическое поле)

Геометрическое расположение лигандов при тетрагональном искажении октаэдрической симметрии (удаление лигандов по оси z)

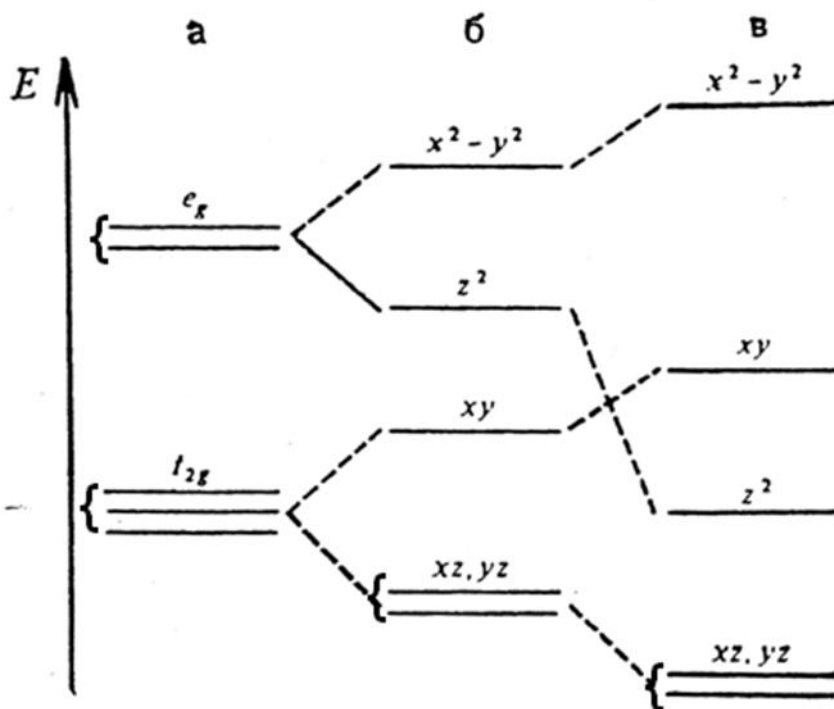


Энергетическая диаграмма расщепления d – орбиталей в тетрагонально искаженном октаэдрическом поле при удалении лигандов вдоль оси z (а) и приближении лигандов вдоль оси z (б).



$$\delta_1 \gg \delta_2$$

Энергетическая диаграмма перехода от чисто октаэдрического поля (а) к тетрагональному (б) и квадратному (в) при увеличивающемся удалении лигандов от центрального атома вдоль оси z.



Спектрохимический ряд лигандов (по увеличению энергии расщепления d-орбиталей в кристаллическом поле)

$\Gamma^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- \sim \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{ONO}^- < \text{HCOO}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} <$
 ----- σ, π -доноры -----

$< \text{NCS}^- < \text{CH}_3\text{CN} < \text{Py} \sim \text{NH}_3 \ll \text{NO}_2^- \ll \text{CN}^- < \text{CO}$
 ----- σ -доноры ----- -- σ -доноры, π -акцепторы --

**Сопоставление теорий молекулярных орбиталей (ТМО),
валентных связей (ТВС) и кристаллического поля (ТКП)
применительно к октаэдрическому комплексу d – элемента**

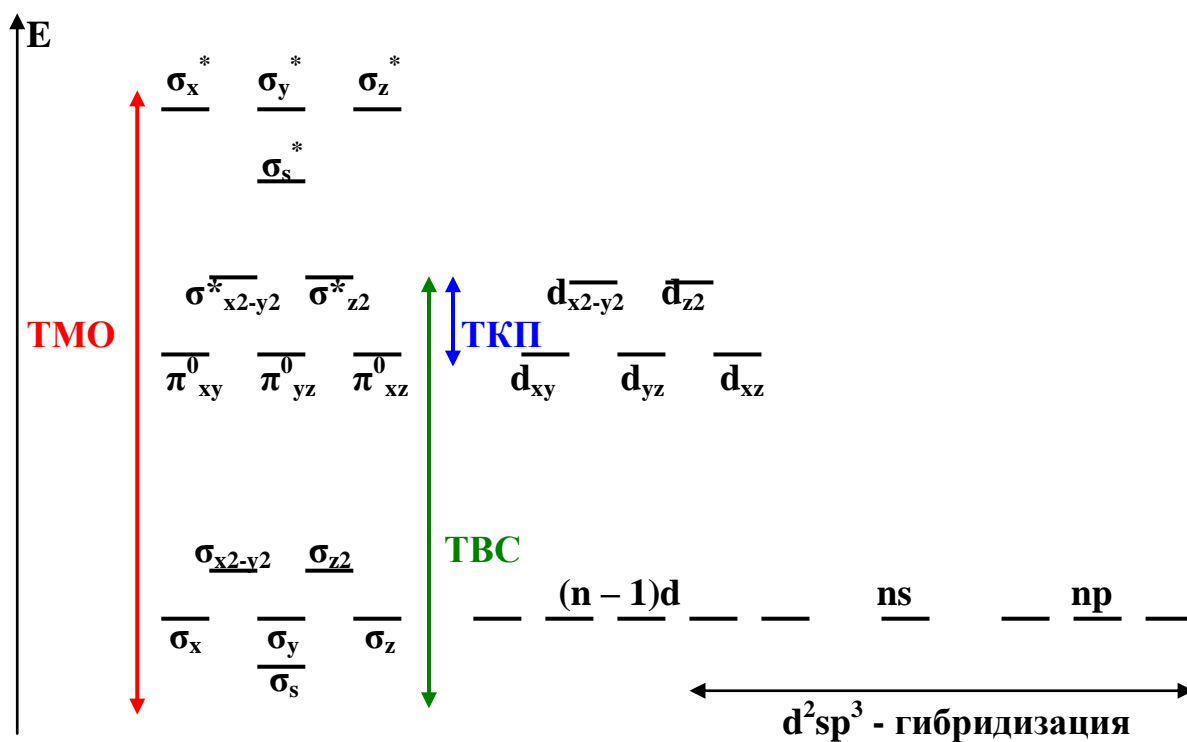
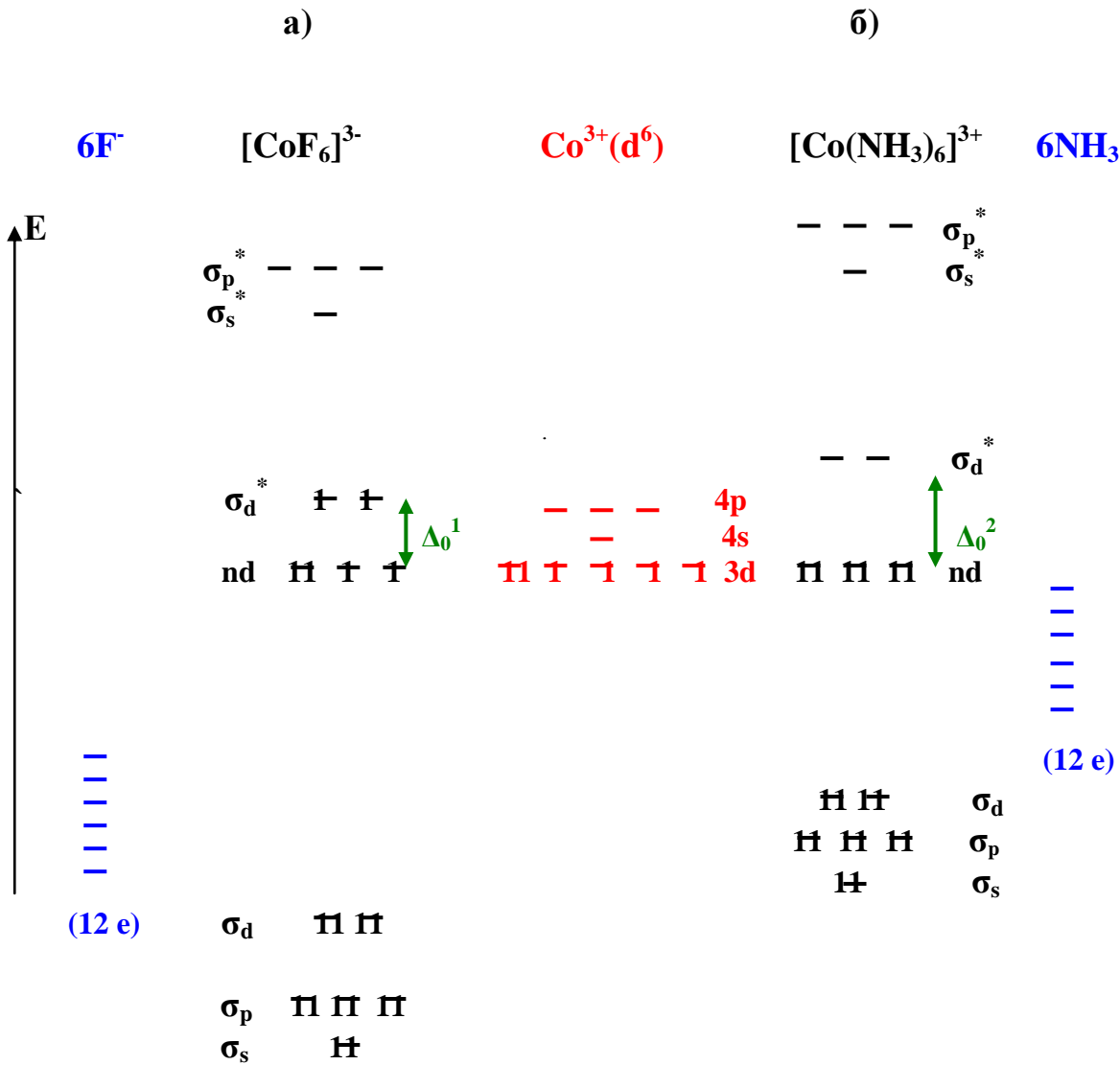


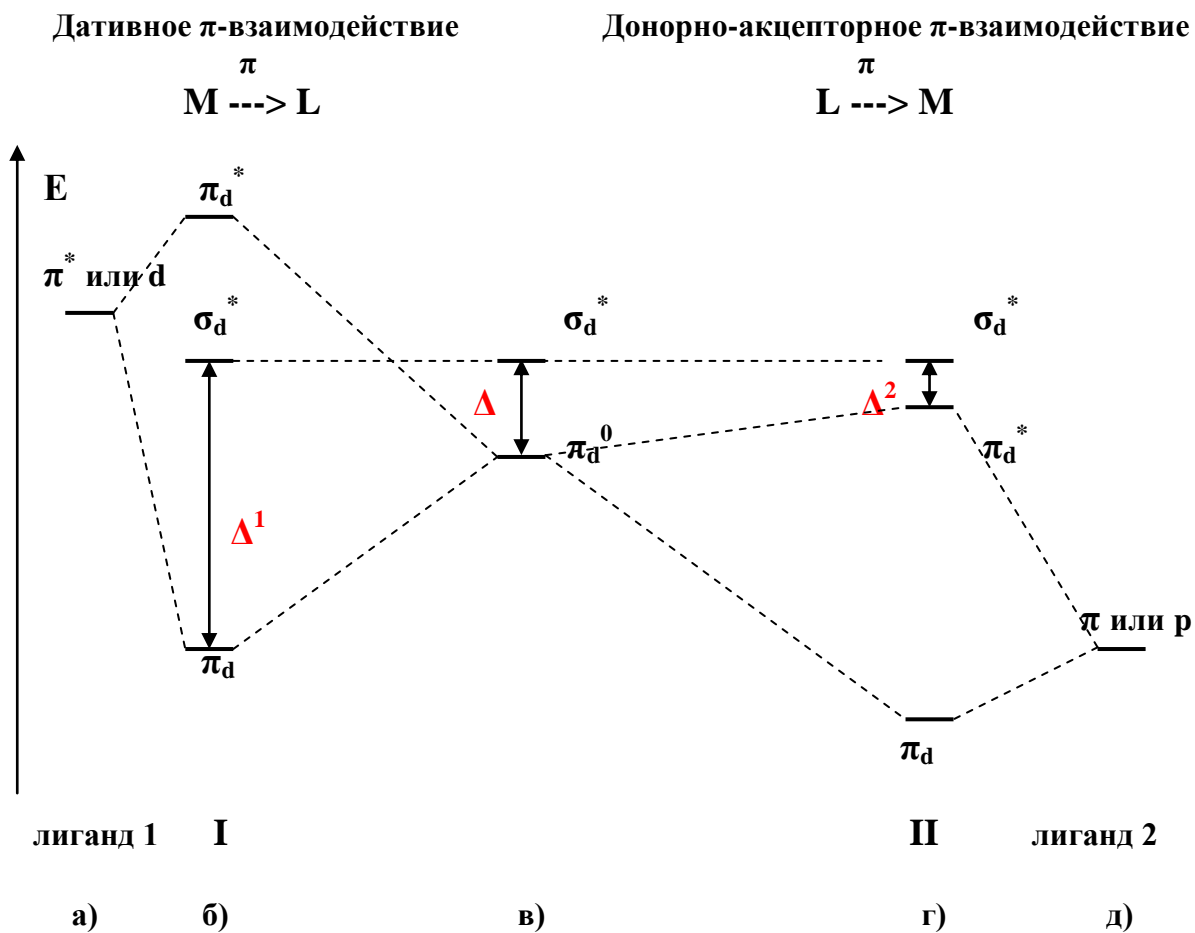
Схема распределения электронов по молекулярным орбиталям для октаэдрического высокоспинового комплекса $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (а) и октаэдрического низкоспинового комплекса $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (б)



$$\Delta_0^1 < \Delta_0^2$$

$$(\Delta_0^1 = -2,1 \text{ эВ}, \Delta_0^2 = -2,8 \text{ эВ})$$

Влияние π – связывания на величину расщепления Δ



- а) d- или π^* - орбитали лиганда 1 (лиганд 1 – например, π - акцептор CO);
- б) орбитали комплекса I с σ - и π - связями;
- в) орбитали комплекса с σ -связями (без учета π – связывания);
- г) орбитали комплекса II с σ - и π - связями;
- д) p- или π - орбитали лиганда 2 (лиганд 2– например, σ - донор F^-).

$$\Delta^1 > \Delta^2$$

Семинар «Элементы 6 группы (группа хрома)»

Основные характеристики элементов 6 группы

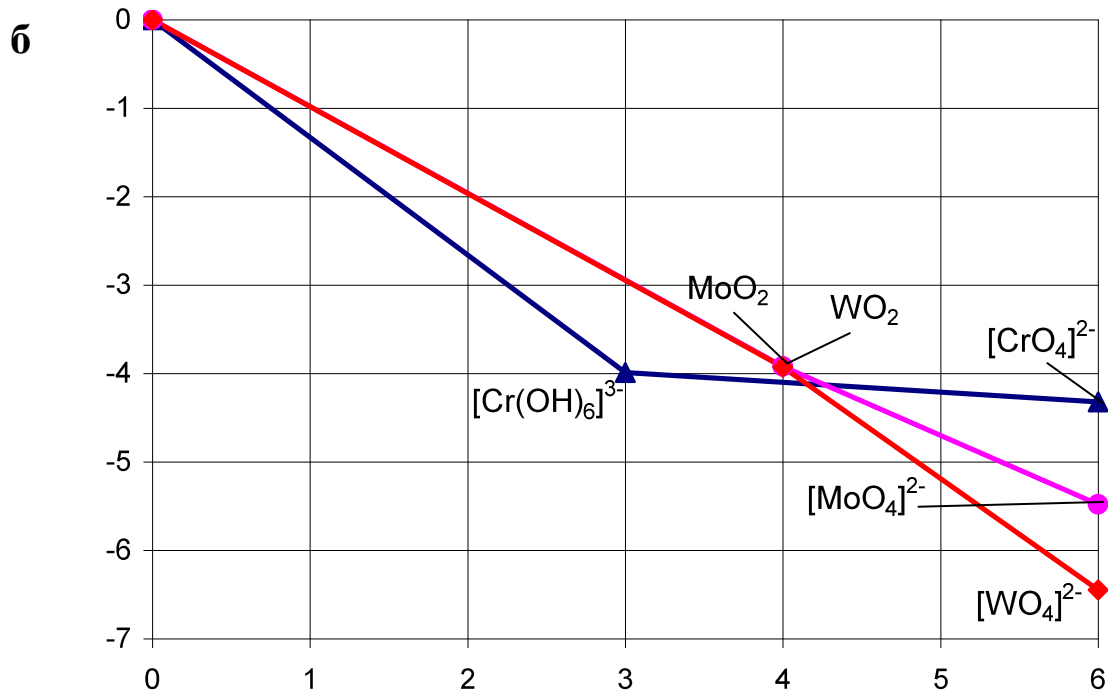
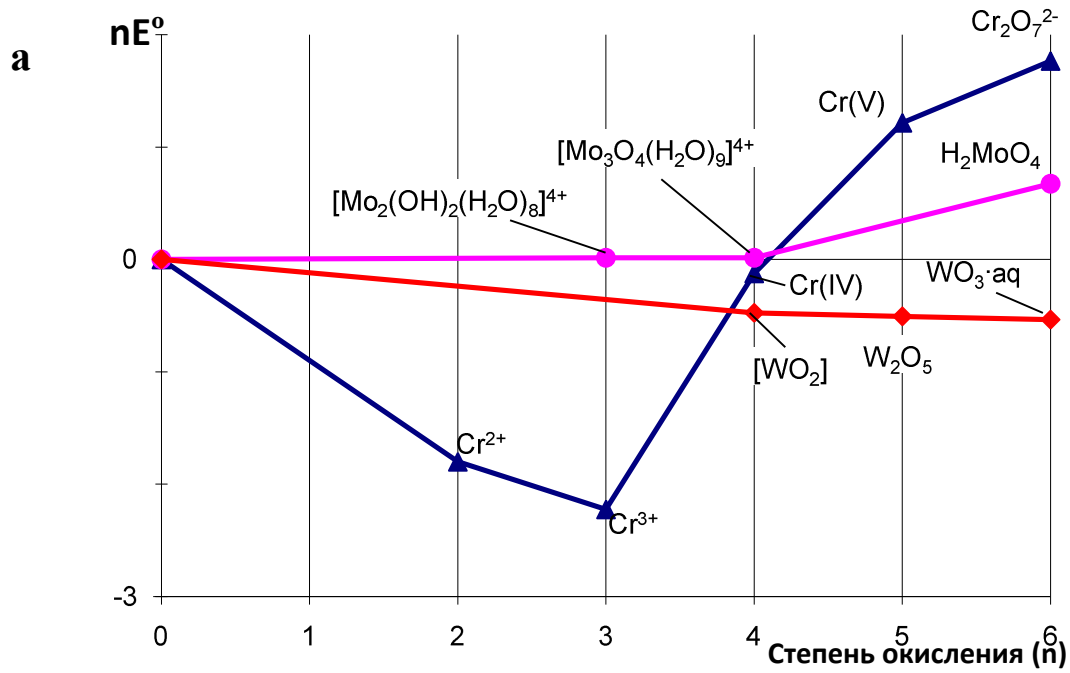
	²⁴ Cr	⁴² Mo	⁷⁴ W
Электронная конфигурация	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,28	1,39	1,39
Ионный радиус (КЧ 6), Å			
Э ²⁺	0,73(НС)/0,80(ВС)*	-	-
Э ³⁺	0,615	0,69	-
Э ⁶⁺	0,44	0,59	0,60
I ₁ , эВ	6,77	7,10	8,98
Содержание в земной коре, масс. %	1,22·10 ⁻²	1,2·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴

*НС-низкоспиновый, ВС-высокоспиновый

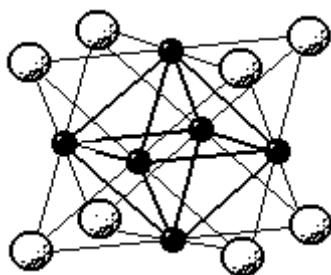
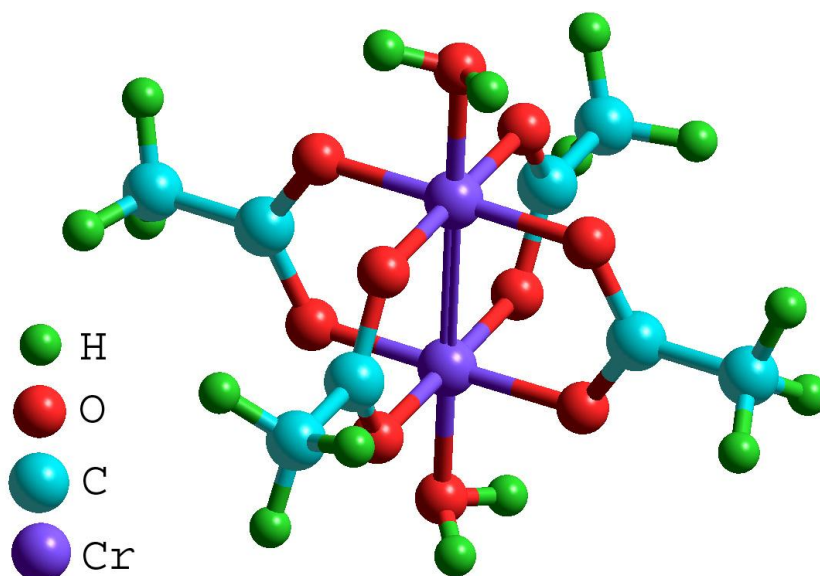
Физико-химические константы простых веществ элементов группы хрома

	Cr	Mo	W
Плотность (20°C), г/см ³	7,14	10,28	19,3
T _{пл} , °C	1900	2550	3422
T _{кип} , °C	2690	4950	5500
ΔH [°] _{возг} , кДж/моль	397	664	849

Диаграммы Фроста для хрома, молибдена и вольфрама при pH=0 (а) и pH=14 (б)

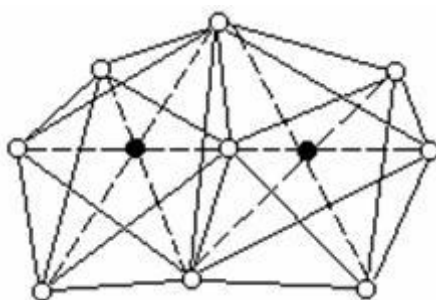


Ацетат хрома (II)



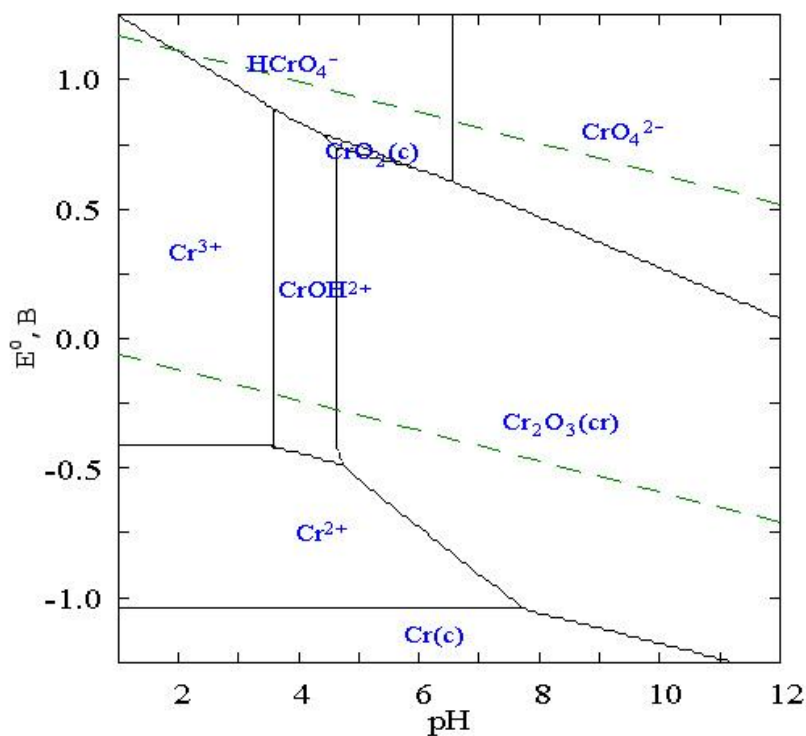
Кластер $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

(темным обозначены атомы молибдена, светлым – атомы хлора)



Кластер $[\text{W}_2\text{Cl}_9]^{3-}$

(темным обозначены атомы вольфрама, светлым – атомы хлора)



$$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-5} \text{ M} \quad t = 25^\circ \text{ C}$$

Диаграмма Пурбе для хрома

(формы существования хрома в зависимости от электродного потенциала и кислотности раствора, пунктиром показаны потенциалы окисления и восстановления воды)

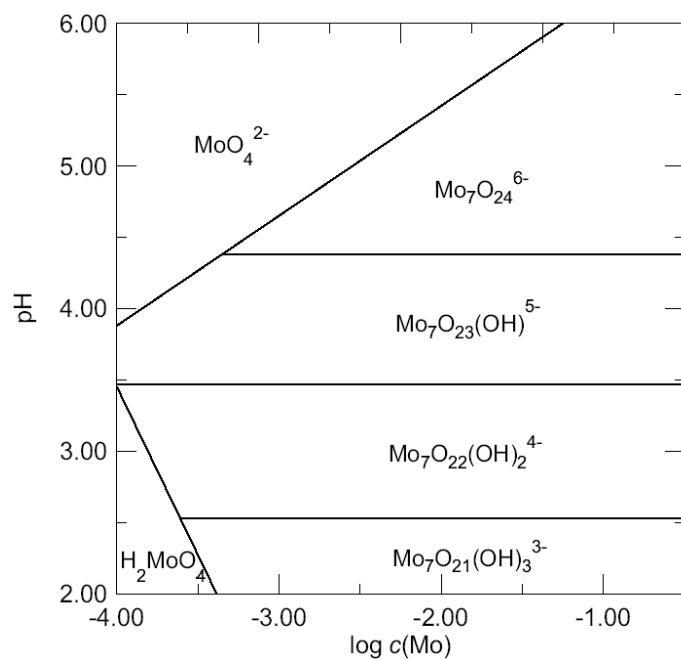
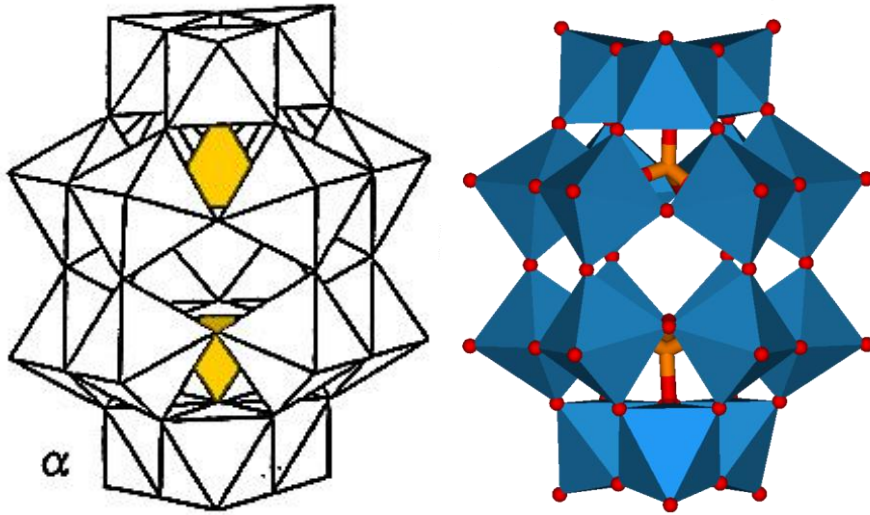
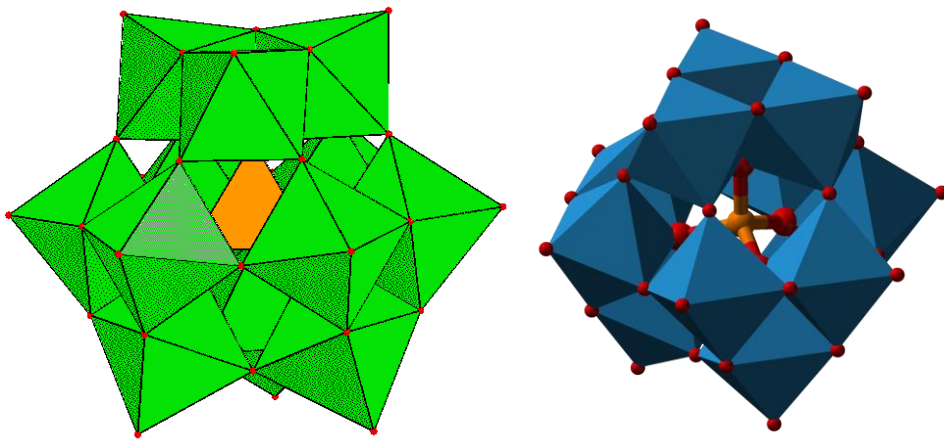


Диаграмма состояния Mo(VI) в водных растворах

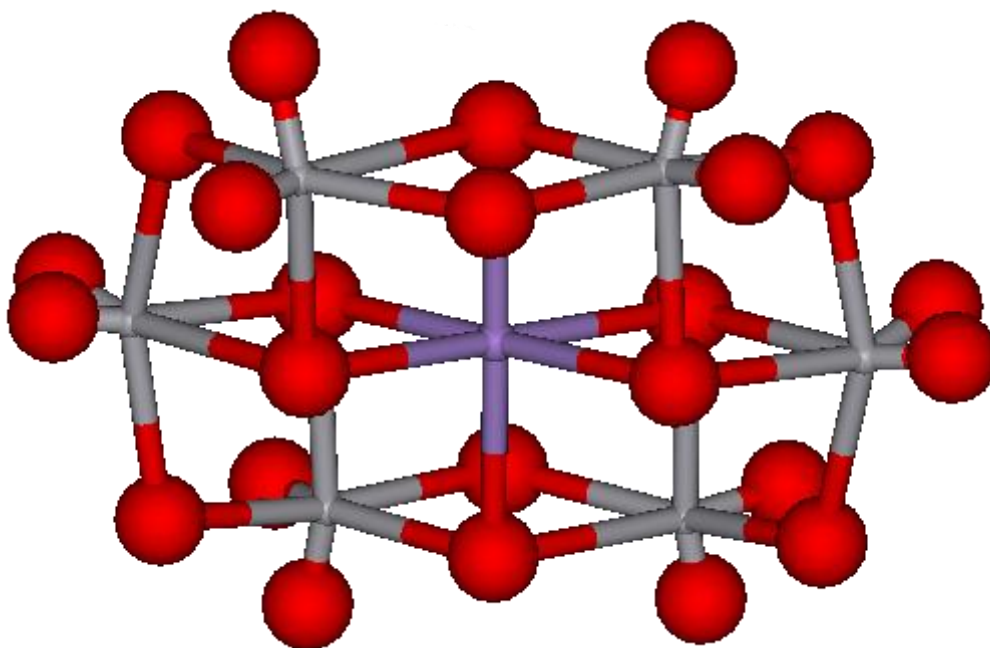
[Baes, C. F. and Mesmer, R. E., The Hydrolysis of Cations. Wiley, New York, 1976.]



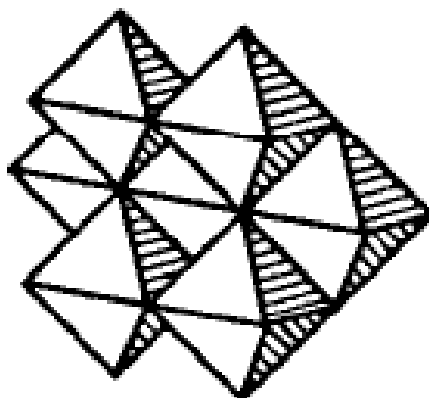
Структура Давсона $[\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}(\text{VO}_4)_2]^{6-}$



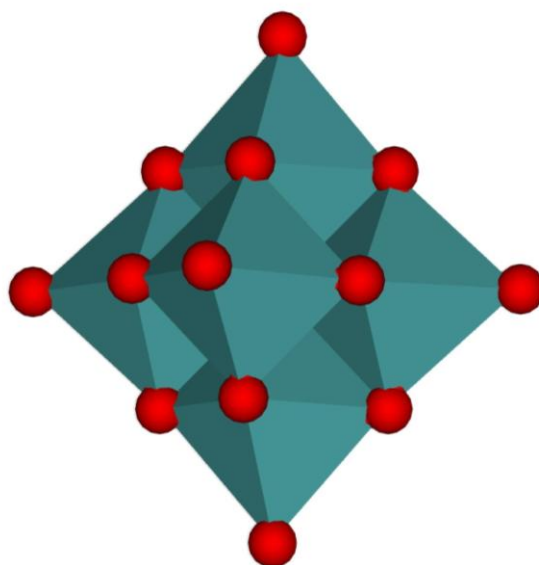
Структура Кеггина $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$



Структура Андерсона $[XM_6O_{24}]^{n-}$



Структура $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (центральный октаэдр MoO_6 окружен 6 другими и имеет с ними общие ребра)



Гексамолибдат ион $[Mo_6O_{19}]^{2-}$

Семинар «Элементы 7 группы (группа марганца)»

Основные характеристики элементов 7 группы

	25 Mn	43 Tc	75 Re
Электронная конфигурация	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Kr]4d ⁶ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,27	1,36	1,37
Ионный радиус (КЧ 6), Å			
Э ²⁺	0,67	-	-
Э ³⁺	0,58(НС)/0,645(ВС)*	-	-
Э ⁴⁺	0,53	0,645	0,63
Э ⁷⁺	0,46	0,56	0,53
I ₁ , эВ	6,77	7,10	8,98
Содержание в земной коре, масс. %	0,106	-	7 · 10 ⁻⁸

*НС-низкоспиновый, ВС-высокоспиновый

Физико-химические константы

простых веществ элементов группы марганца

	Mn	Tc	Re
Плотность (25°C), г/см ³	7,43	11,5	21,0
T _{пл} , °C	1244	2220	3180
T _{кип} , °C	2060	4567	5650
ΔH ⁰ _{возг} , кДж/моль	281	-	779

Химические свойства простых веществ

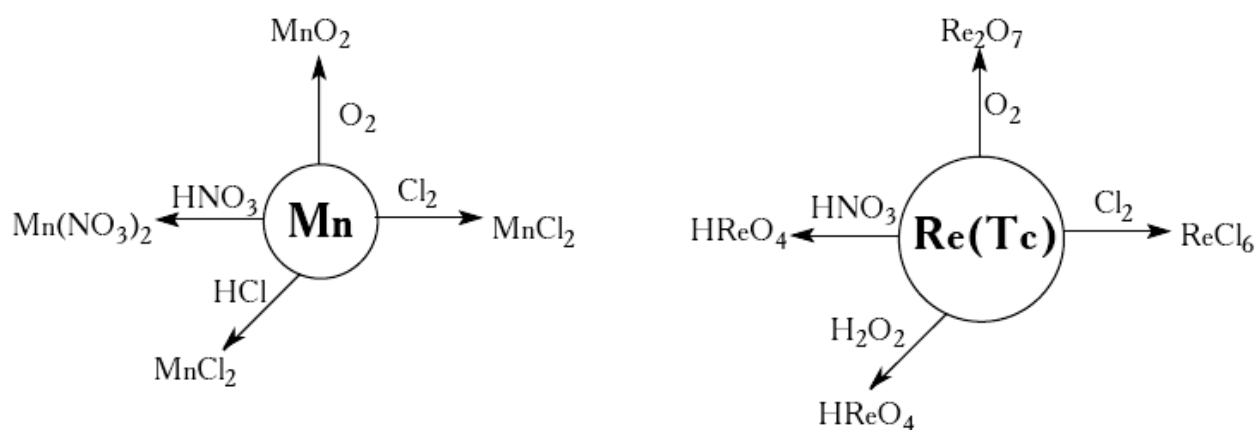


Диаграмма Фроста для марганца при pH=0 и pH=14

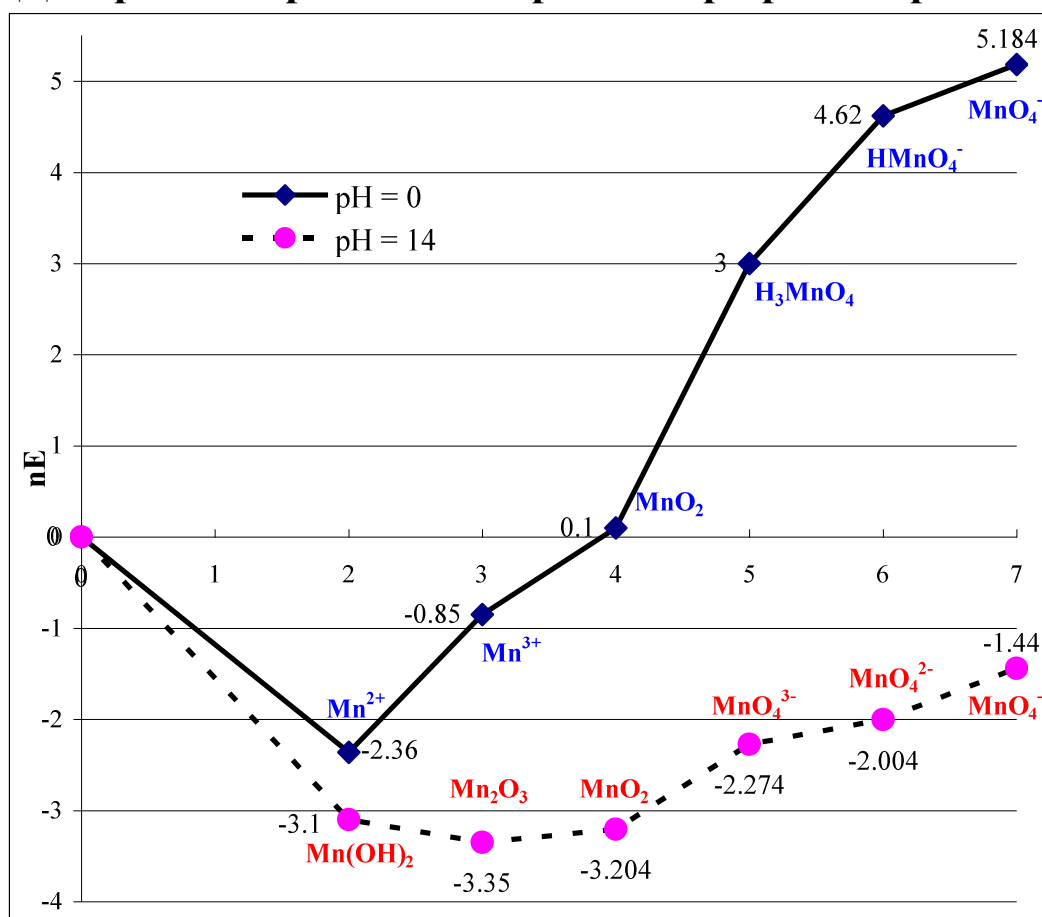


Диаграмма Пурбе для марганца

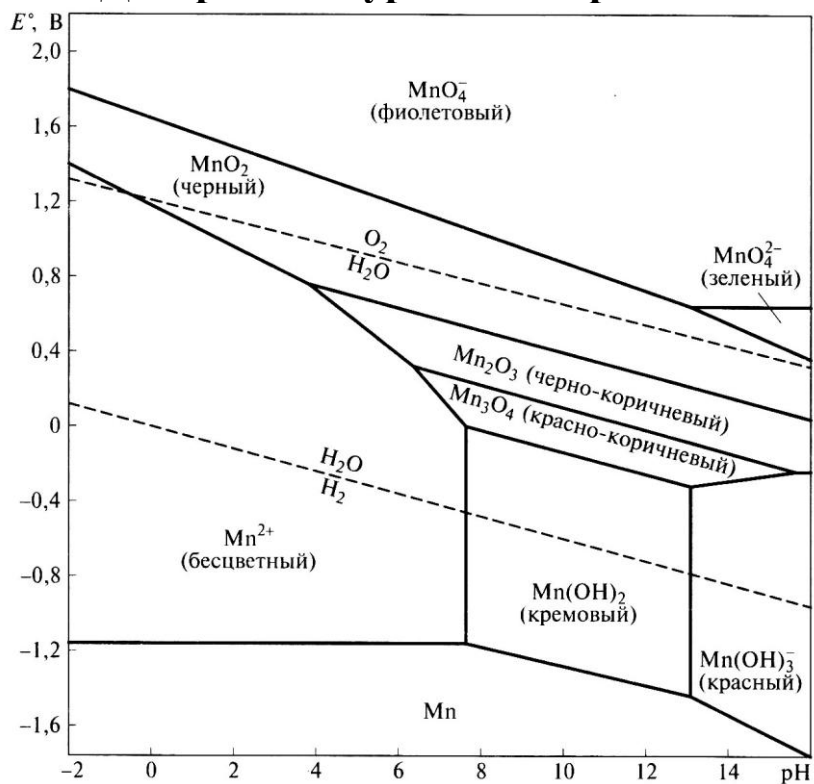
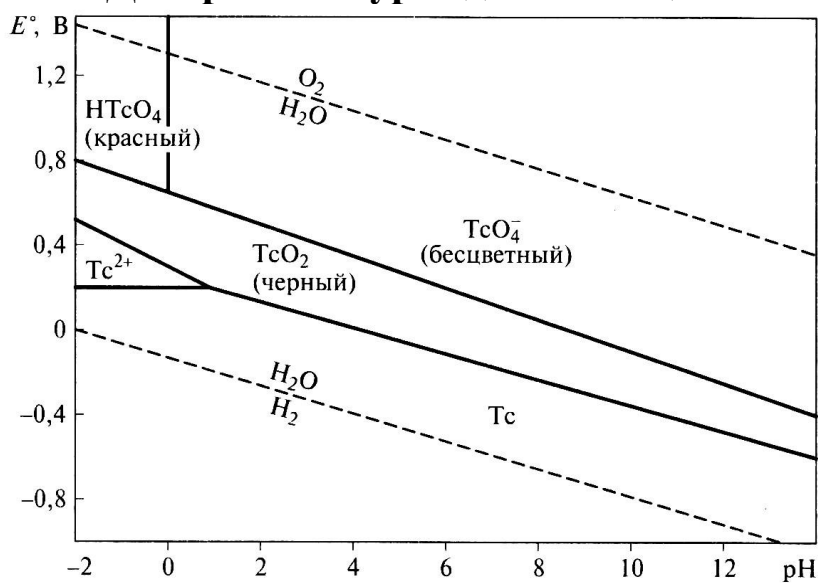
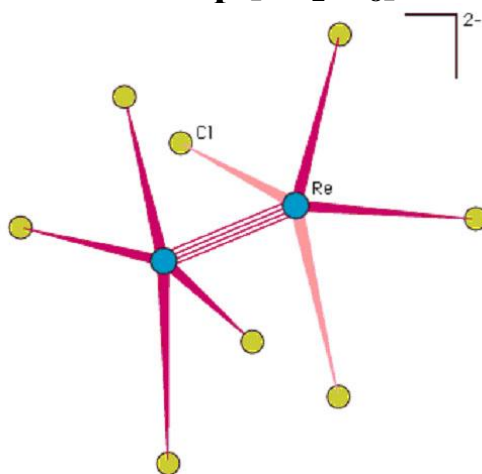


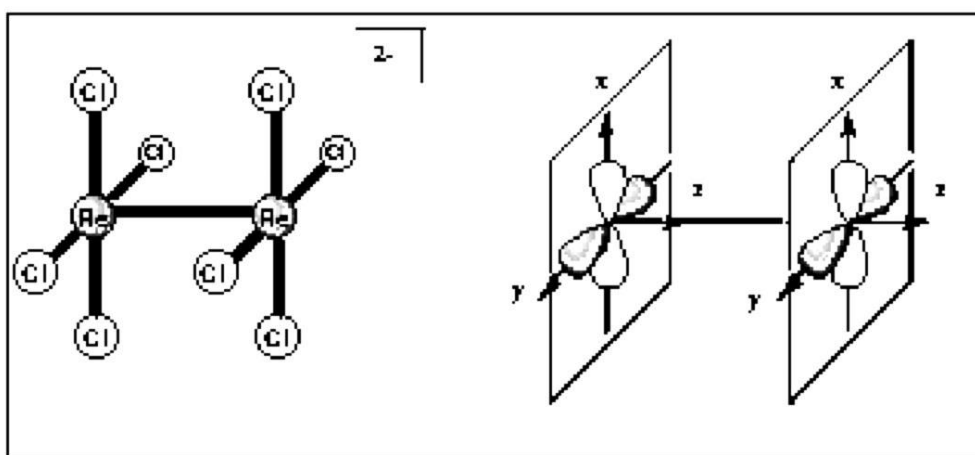
Диаграмма Пурбе для технеция



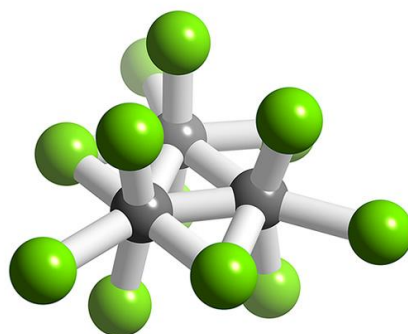
Кластер $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$



образование δ -связи за счет взаимодействия $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей

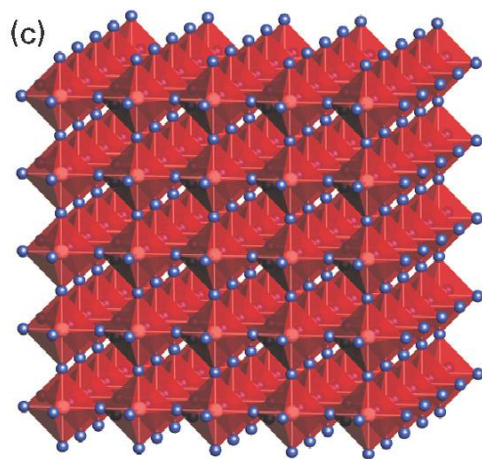
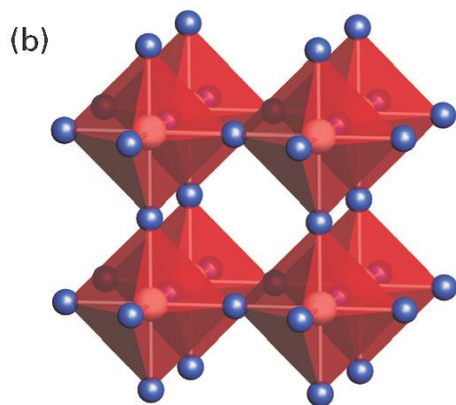
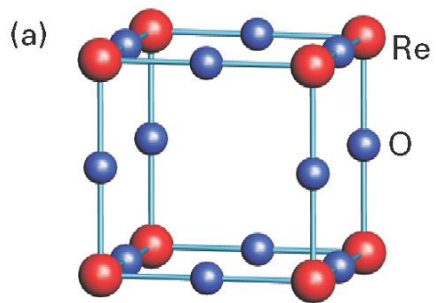


Кластер $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$

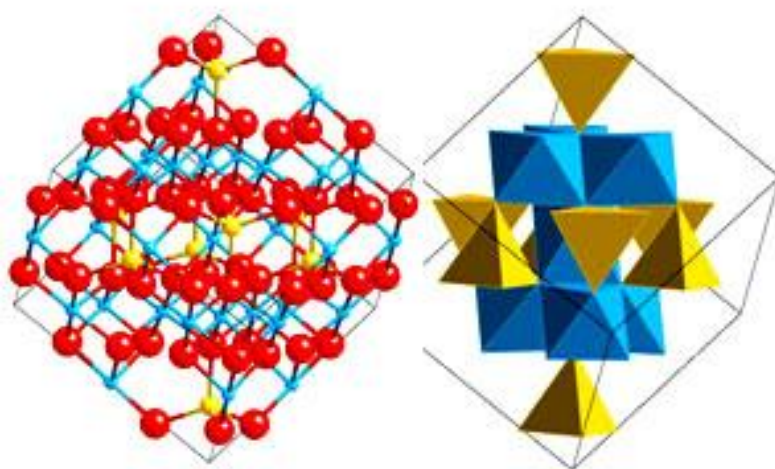
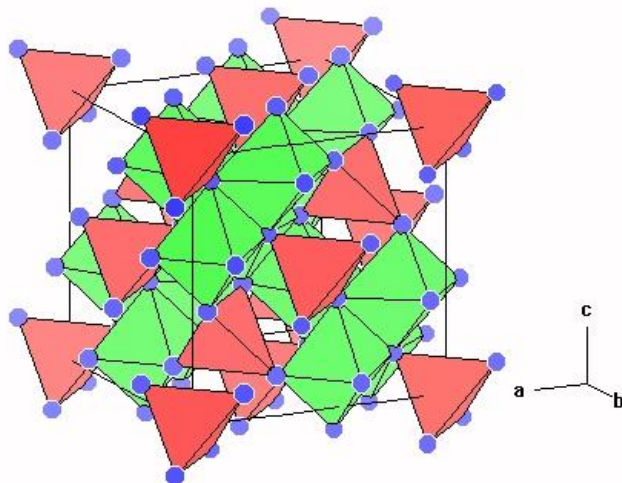


(серым обозначены атомы рения, зеленым – атомы хлора)

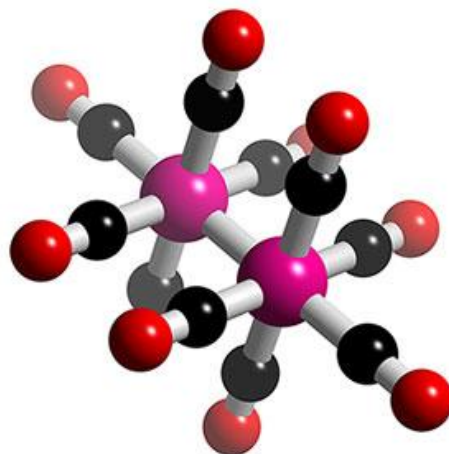
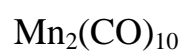
Структура ReO_3



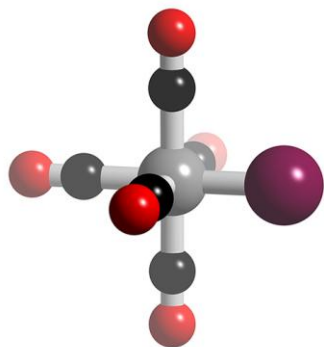
Структура шпинели (Mn_3O_4)



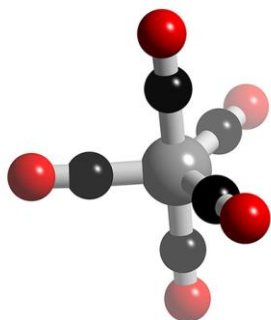
Карбонилы марганца



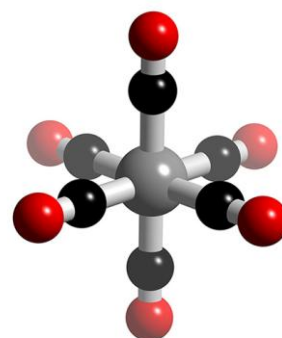
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$



$\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$



$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$



Семинар «Железо, кобальт, никель»

Основные характеристики элементов

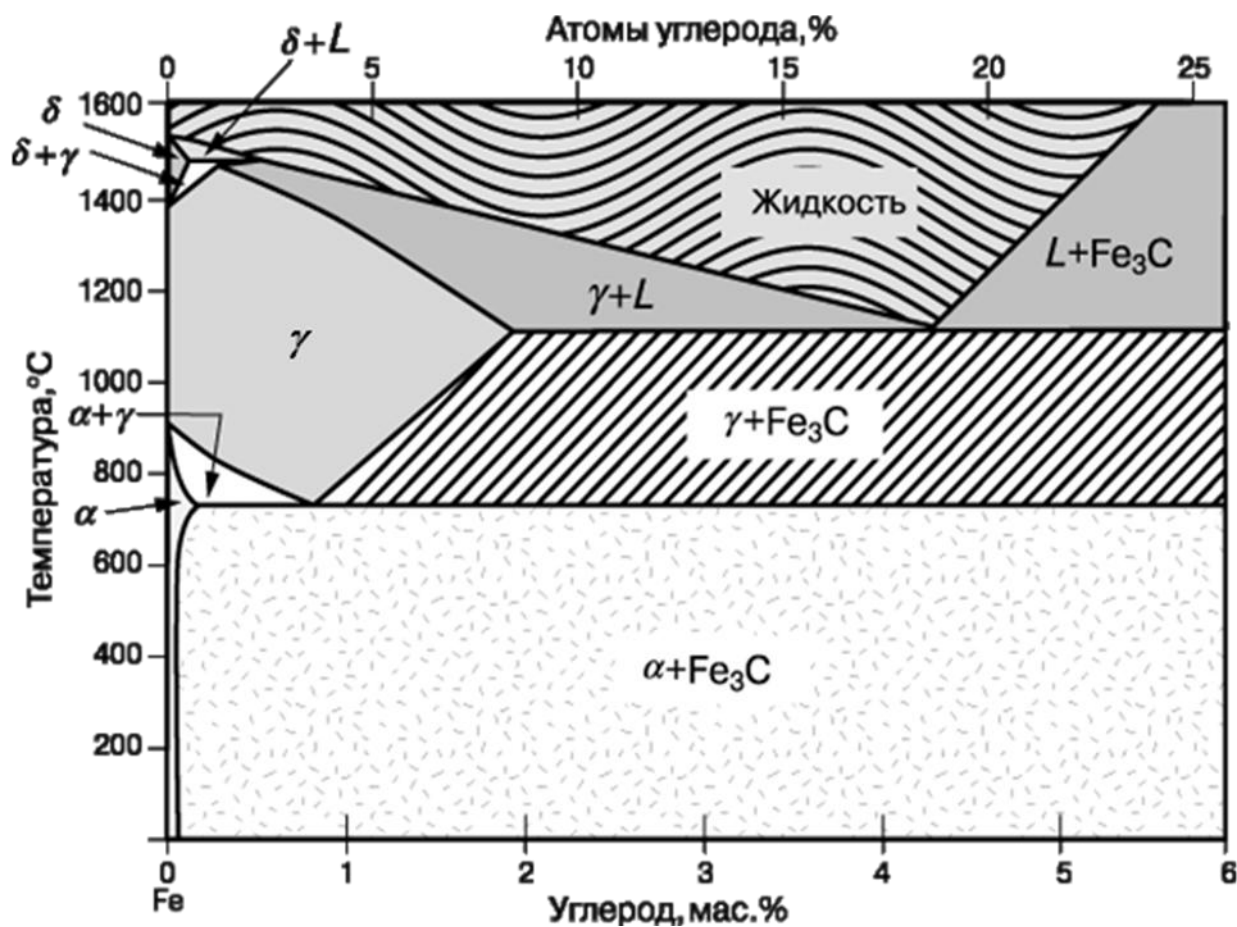
	^{26}Fe	^{27}Co	^{28}Ni
Электронная конфигурация	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,26	1,25	1,24
Ионный радиус (КЧ 6), Å			-
Э^{2+}	0,61(НС)/0,78(ВС)*	0,65(НС)/0,745(ВС)	0,69
Э^{3+}	0,55(НС)/0,645(ВС)	0,545(НС)/0,61(ВС)	0,56(НС)/0,60(ВС)
Э^{4+}	-	0,53	0,48
Э^{6+}	0,25 (КЧ 4)	-	-
I_1 , эВ	6,77	7,10	8,98
Содержание в земной коре, масс. %	4,1	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$

*НС-низкоспиновый, ВС-высокоспиновый

Физико-химические константы простых веществ элементов триады железа

	Fe	Co	Ni
Плотность (20°C), г/см ³	7,87	8,90	8,91
$T_{\text{пл}}$, °C	1535	1495	1455
$T_{\text{кип}}$, °C	2750	3100	2920
Температура Кюри, °C	769	1121	358
$\Delta H_{\text{возг}}^{\circ}$, кДж/моль	398	425	429

Диаграмма состояния «железо-углерод»



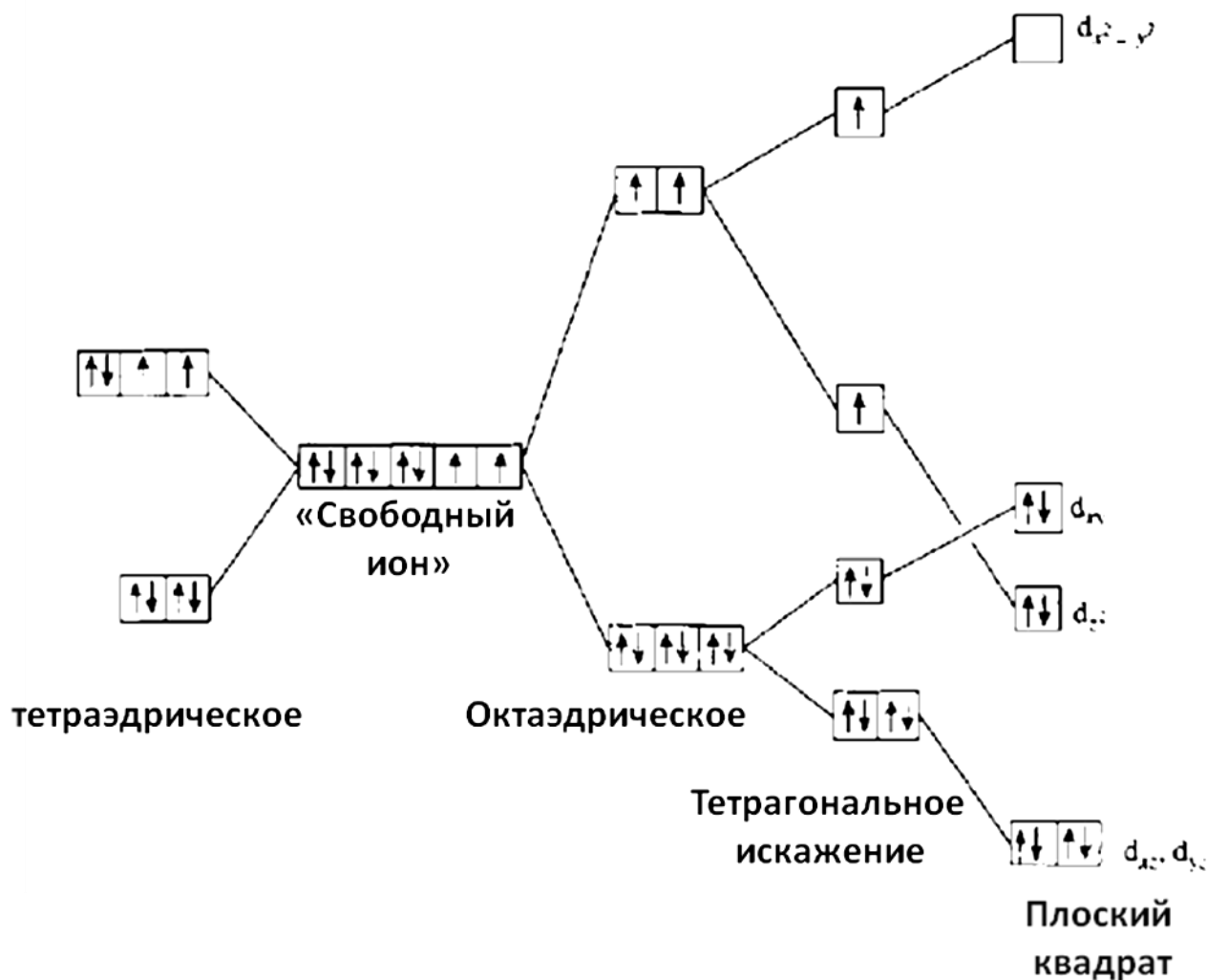
Изменение потенциала пары $Э^{3+}/Э^{2+}$ (В отн. СВЭ) в различных комплексных соединениях

	Fe	Co
$[Э(H_2O)_6]^{3+}/[Э(H_2O)_6]^{2+}$	0,77	1,92
$[Э(bipy)_3]^{3+}/[Э(bipy)_3]^{2+}$	0,96	0,31
$[Э(edta)]/[Э(edta)]^{2-}$	-0,12	0,37
$[Э(CN)_6]^{3-}/[Э(CN)_6]^{4-}$	0,36	-1,10*
$[Э(C_2O_4)_3]^{3-}/[Э(C_2O_4)_3]^{4-}$	0,02**	0,57

*потенциал пары $[Co(CN)_6]^{3-}/[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$

**потенциал пары $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}/[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$

Расщепление d-орбиталей в полях разной симметрии и образующиеся электронные конфигурации иона Ni²⁺ (d⁸)



Карбонилы железа, кобальта, никеля

Правило Сиджвика (18e⁻):

Fe(CO) ₅ (тригональная бипирамида)	3d ⁶ 4s ² + 10e ⁻ (5CO)
Ni(CO) ₄ (тетраэдр)	3d ⁸ 4s ² + 8e ⁻ (4CO)
Co ₂ (CO) ₈ (КЧ(Co) = 6)	3d ⁷ 4s ² + 8e ⁻ (4CO) + связь Co-Co

Семинар «Элементы 11 группы (группа меди)»

Основные характеристики элементов

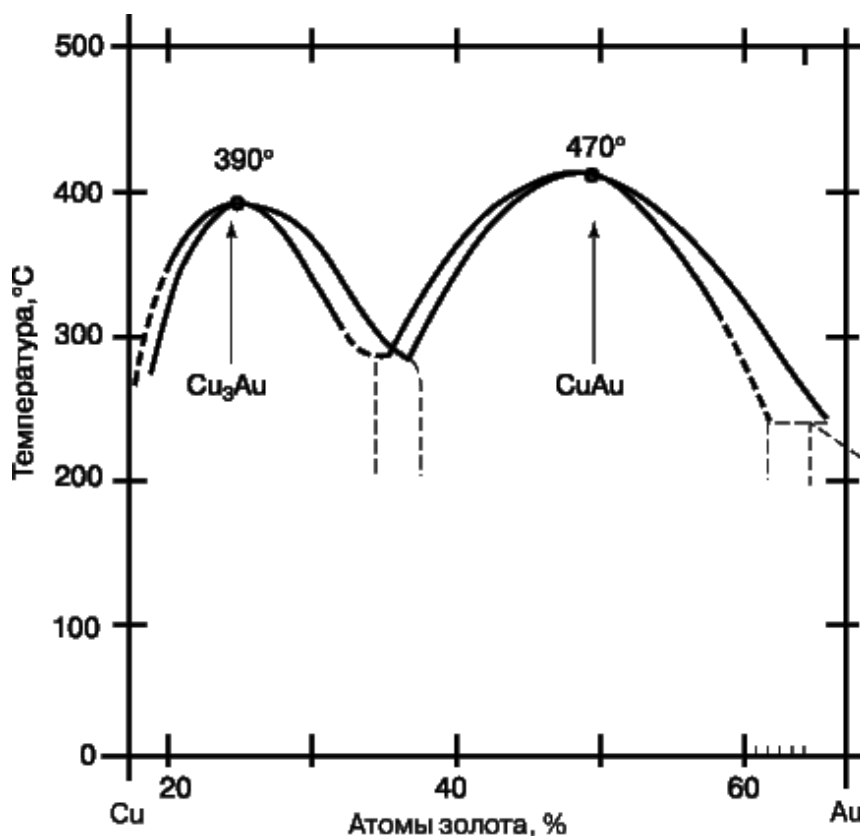
	29 Cu	47 Ag	79 Au
Электронная конфигурация	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,28	1,44	1,44
Ионный радиус (КЧ 6), Å			
Э ⁺	0,77	1,15	1,37
Э ²⁺	0,73	0,94	-
Э ³⁺	0,54	0,75	0,85
I ₁ , эВ	7,73	7,58	9,22
Содержание в земной коре, масс. %	6,8 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻⁴	4 · 10 ⁻⁵

Физико-химические константы простых веществ элементов группы меди

	Cu	Ag	Au
Плотность (20°C), г/см ³	8,95	10,49	19,32
T _{пл} , °C	1083	961	1064
T _{кип} , °C	2570	2155	2808
Модуль Юнга, ГПа*	129,8	82,7	78,5
ΔH [°] _{возг} , кДж/моль	337	284	379
Удельное электрическое сопротивление (20°C), мкОм·см	1,673	1,59	2,35

*мягкие, ковкие и пластичные металлы
(для сравнения, модуль Юнга для стали 208 ГПа)

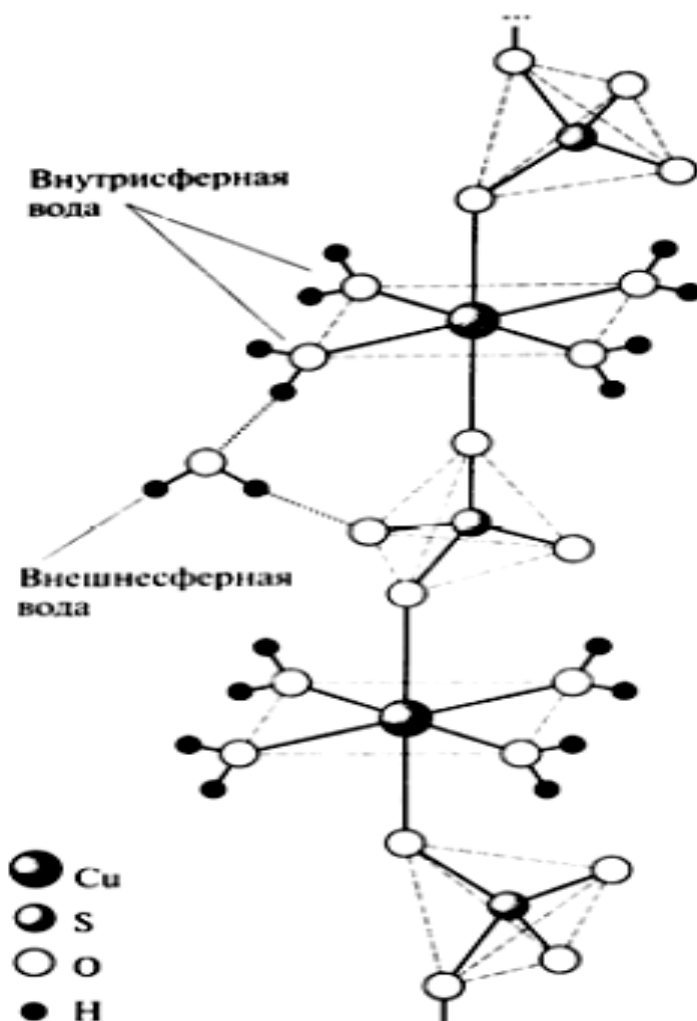
Фазовая диаграмма «медь-золото»



Структурные искажения координационного полиэдра Cu(II) (Эффект Яна-Теллера)

Соединение	Длины экваториальных связей, Å	Длины аксиальных связей, Å
CuF₂	1,93 (4 F)	2,27 (2 F)
CuCl₂	2,30 (4 Cl)	2,93 (2 Cl)
CuBr₂	2,40 (4 Br)	3,18 (2 Br)
Na₂CuBr₄	1,91 (4 Br)	2,37 (2 Br)
KCuF₃	2,07 (4 F)	1,96 (2 F)
CuCl₂·4H₂O	2,28 (2 Cl), 1,93 (2 H ₂ O)	2,95 (2 Cl)
Cu(NH₃)₄SO₄·2H₂O	2,05 (4 NH ₃)	2,59 (H ₂ O), 3,37 (H ₂ O)
[Cu(NH₃)₆]²⁺	2,07 (4 NH ₃)	2,62 (2 NH ₃)

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Семинар «Элементы 12 группы (группа цинка)»

Основные характеристики элементов

	30 Zn	48 Cd	80 Hg
Электронная конфигурация	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Металлический радиус (КЧ 12), Å	1,34	1,51	1,51
Ионный радиус (КЧ 6), Å			
Э ⁺	-	-	1,19
Э ²⁺	0,74	0,95	1,02
I ₁ , эВ	9,39	8,99	10,44
Содержание в земной коре, масс. %	7,6 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ⁻⁵	8 · 10 ⁻⁶

Физико-химические константы простых веществ элементов группы цинка

	Zn	Cd	Hg
Плотность (25°C), г/см ³	7,14	8,65	13,53
T _{пл} , °C	419,5	320,8	-38,9
T _{кип} , °C	907	765	357
ΔH ^о _{возг} , кДж/моль	129	112	61
Удельное электрическое сопротивление (20°C), мкОм·см	5,8	7,5	95,8

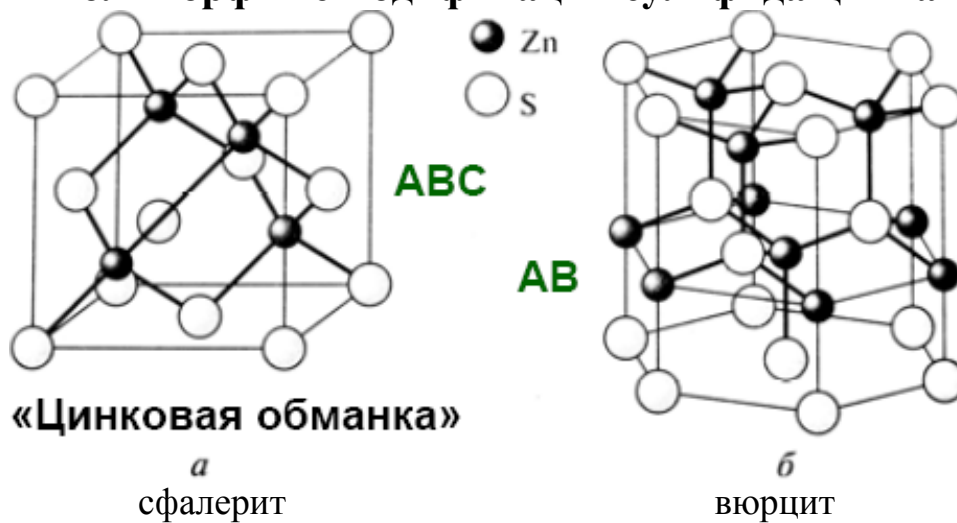
Свойства оксидов элементов группы цинка

Оксид	Окраска	T _{пл} , °C	Кристаллическая структура	Метод синтеза
ZnO	Белая	1975	Типа вюрцита	ZnCO ₃ → ZnO + CO ₂ (300°C)
CdO	Коричневая	900*	Типа NaCl	Cd(OH) ₂ → CdO + H ₂ O (180°C)
HgO	Желтая или красная	400**	Зигзагообразные цепи Hg-O··Hg-O··	2Hg + O ₂ = 2HgO HgCl ₂ + 2NaOH = HgO↓ + 2NaCl + H ₂ O

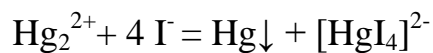
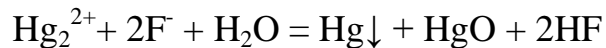
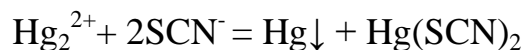
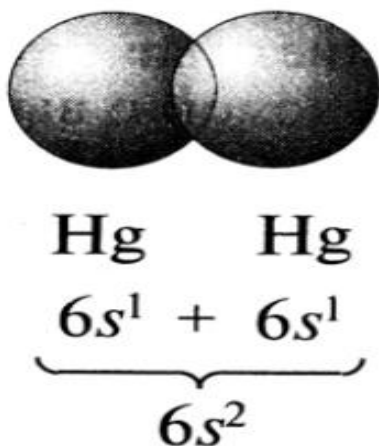
*возгоняется

**с разложением

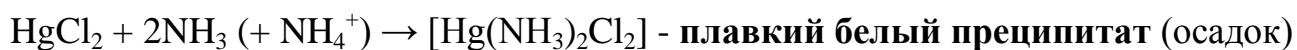
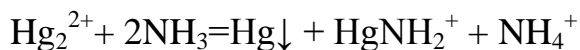
Полиморфные модификации сульфида цинка



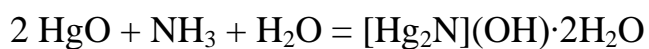
Ион Hg_2^{2+}



Соединения со связью Hg-N

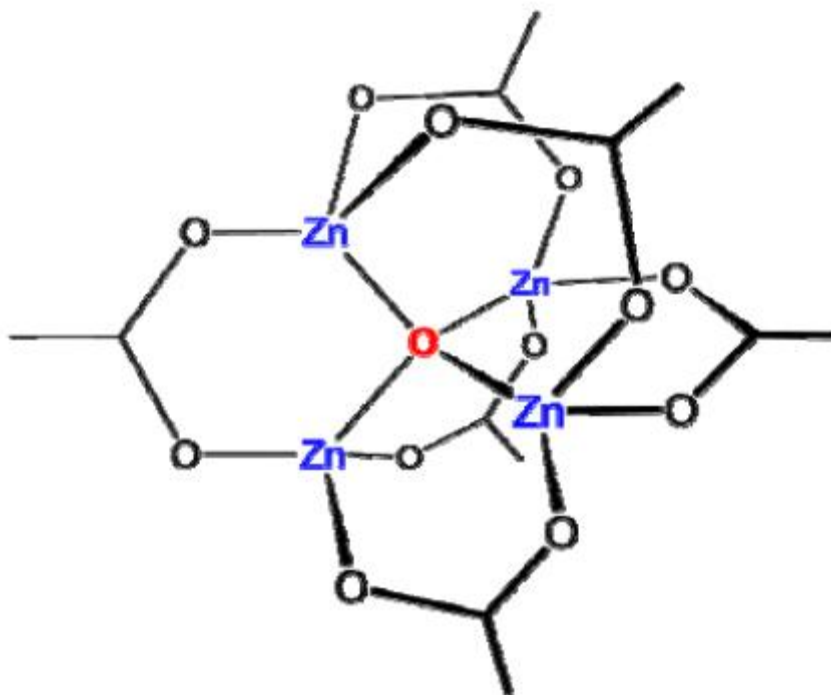


к.ч. Hg = 6 (длина связи Hg - N = 2,03 Å, Hg - Cl = 2,87 Å)



При 110°C превращается в коричневый моногидрат, основание Миллона.

Оксоацетат цинка



Изоморфен $Be_4O(OAc)_6$, но быстро гидролизуется в воде.