

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РФ ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра неорганической химии

М е т а л л ы **(d- и f- элементы)**

Методические указания для самостоятельной работы по курсу
“Неорганическая химия”

Издательство “Самарский университет”
1996

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

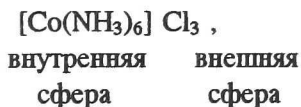
Химия комплексных (или координационных) соединений - одно из ведущих направлений современной неорганической химии. Основы химии комплексных соединений были заложены А.Вернером (1893 г.). Большой вклад в развитие этой области науки внесли российские научные школы Чугаева, Черняева и Гринберга, а также работы зарубежных ученых - Льюиса, Косселя, Сиджвика, Полинга.

Комплексными называют соединения, в узлах кристаллической решетки которых находятся комплексные ионы, способные к существованию в растворе.

Комплексным ионом (в некоторых случаях заряд комплекса может быть равен нулю) называют более или менее устойчивый, несущий заряд агрегат, образованный атомом или ионом металла, непосредственно связанным с группой нейтральных молекул или ионов. Атом или ион металла называют **комплексобразователем**, или **центральным атомом**. Атом, молекулу или ион с неподеленной парой электронов, которые поляризованы и образуют координационную связь с металлом, называют **лигандом**, или **донорной группой**.

Центральный атом с координированными лигандами образует внутреннюю координационную сферу. Ее обычно заключают в квадратные скобки. Противоионы образуют внешнюю сферу.

Примеры:



Число лигандов, определенным образом расположенных в пространстве и непосредственно связанных с центральным ионом, называют **координационным числом** этого иона. Установлено, что более 95% всех известных комплексов составляют комплексы с координационными числами 6 или 4. Однако для ряда комплексобразователей установлены координационные числа 2, 3, 5, 7 и 8.

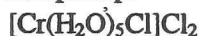
Номенклатура комплексных соединений

Общепринята рациональная номенклатура, основанная на рекомендациях Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК). При названии комплексных соединений придерживаются следующих правил.

Если соединение построено ионно, то катион называют первым независимо от того, комплексный он или нет. При названии комплексного иона вначале перечисляют лиганды, начиная с лигандов-анионов, затем называют центральный атом, указывая римской цифрой в круглых скобках его состояние окисления. Если центральный атом входит в состав катиона, то используют русское название элемента. Если комплекс представляет собой анион, то к латинскому названию центрального атома прибавляют суффикс -ат и вслед за этим суффиксом показывают степень окисления.

К лигандам-анионам добавляют окончание "о" (Cl-хлоро, SO_4^{2-} -сульфато). Для нейтральных лигандов используют их собственные названия, причем из этого правила имеются исключения: вода - *аква*, аммиак - *аммин*. Количество лигандов каждого вида обозначают, используя греческие приставки *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и *гекса-*. Если лиганды сами по себе имеют сложные названия, содержащие цифровые приставки, названия заключают в круглые скобки и их количество указывают приставками *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-*, *гексакис-*.

Например:



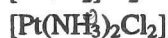
- хлоропентааквахром(III) хлорид



- калий гексахлороплатинат(IV)



- бис(этилендиамин)медь(II) хлорид



- дихлородиамминплатина(II).

Основы химической связи неорганических координационных соединений

Два фактора определяют координационную связь: высокая координация, автоматически предполагающая наличие центра координации и его окружения, и трехмерная делокализация, то есть коллективизация связей центр - окружение. Можно показать, что эти условия могут быть обеспечены благодаря участию d- или f- орбиталей центрального атома, обла-

дающих "многогантельностью" и высокой симметрией. Использование только s- и p- орбиталей не может обеспечить сочетание высокой координации и делокализации связей. Наличие центра и окружения позволяет написать общую формулу координационной системы в виде $[AL_n]^{p\pm}$, где А - центральный атом, L - лиганд, n - число лигандов, p - общий заряд комплекса.

Обсудим теории, используемые для объяснения координационной связи. В большинстве комплексов катион d-металла окружен шестью лигандами, расположенными в вершинах более или менее правильного октаэдра. Ионы переходных металлов первого ряда, имеющие от четырех до семи d-электронов, образуют комплексы двух типов: число неспаренных электронов в комплексах одного типа больше, чем в комплексах другого. Это полностью подтверждается электронными спектрами таких комплексов. Например, железо(II) (конфигурация $3d^6$) образует комплексы $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Первый содержит у каждого атома железа четыре неспаренных электрона и парамагнитен, второй вовсе не содержит неспаренных электронов и, следовательно, диамагнитен. Для объяснения различий между двумя типами комплексов были предложены три теории; в каждой из них решающее значение имеет заполнение d-орбиталей центрального иона.

Первой теорией, получившей общее признание, была теория Полинга, разработанная на основе метода валентных связей. По этой теории каждый лиганд считают донором, способным передавать пару электронов иону металла. Чтобы принять шесть электронных пар, ион металла должен располагать шестью свободными эквивалентными между собой орбиталями, направленными к вершинам октаэдра. Такой набор орбиталей можно получить из атомных орбиталей за счет гибридизации. Таким образом, согласно Полингу, ионы железа, участвующие в образовании октаэдрического комплекса $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, находятся в состоянии sp^3d^2 -гибридизации. А ионы железа, участвующие в образовании комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$, находятся в состоянии d^2sp^3 -гибридизации. Эти гибридные орбитали образуют связи с лигандами. Поэтому комплекс $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ парамагнитен (для образования координационных связей ион железа использует внешние d-орбитали), а комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ диамагнитен (для образования координационных связей ион железа использует внутренние d-орбитали). Чтобы различать два вида комплексов, были введены названия: внешнеорбитальные и внутреннеорбитальные, спин-свободные и спин-спаренные, или

высокоспиновые и низкоспиновые. В настоящее время эта теория почти полностью утратила свое значение. Наиболее серьезным ее недостатком является то, что она неспособна объяснить электронные спектры. Более удовлетворительными оказались две другие теории - кристаллического поля и поля лигандов. Первая создана Ван Флеком и является полностью электростатической теорией, вторая же представляет собой объединение электростатической теории и метода молекулярных орбиталей.

При рассмотрении этих теорий нам придется касаться ряда свойств (форма, энергия, симметрия) атомных орбиталей центрального иона и, главным образом, d-орбиталей. Поэтому приведем некоторые полезные сведения, касающиеся атомных орбиталей центрального иона в газообразном состоянии, свободного от воздействия на него лигандов. Рассмотрите (учебник) форму граничных поверхностей s-, p- и d-атомных орбиталей. s-орбиталь имеет форму шара, p-орбиталь имеет форму гантели или объемной восьмерки. Облака трех p-орбиталей взаимно перпендикулярны, они направлены вдоль осей координат, поэтому их обозначают как p_x , p_y и p_z -орбитали. d-орбиталей пять. Орбитали d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} взаимно перпендикулярны, и каждая имеет четыре чередующиеся "+" и "-" доли (знаки относятся к знаку волновой функции ψ) в соответствующих плоскостях, расположенные под углом 45° к осям координат. Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ являются тоже эквивалентными, так как орбиталь d_{z^2} можно представить в виде линейной комбинации двух орбиталей $d_{z^2-x^2}$ и $d_{z^2-y^2}$. Каждая из этих девяти орбиталей попадает в один из четырех классов симметрии (табл.1).

Таблица 1

Классы симметрии атомных орбиталей

Атомные орбитали	Классы симметрии	
	октаэдра	тетраэдра
s	A_{1g}	A_1
d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$	E_g	E
p_x , p_y , p_z	T_{1u}	T_1
d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}	T_{2g}	T_2

Эти символы взяты из теории групп и соответствуют типу симметрии, к которому принадлежат орбитали. Символом A_{1g} или A_1 обозначают един-

ственную орбиталь, которая обладает полной симметрией в отношении всех операций симметрии соответственно октаэдра и тетраэдра. E_g или E означает пару орбиталей, эквивалентных друг другу, но по-разному ориентированных в пространстве (дважды вырожденные орбитали). $T_{1u}(T_1)$ и $T_{2g}(T_2)$ - три эквивалентные, но различным образом ориентированные орбитали (трижды вырожденные орбитали). Индексы g и u указывают, обладает ли орбиталь симметрией в отношении инверсии в центре симметрии или же меняет знак при такой инверсии.

Теория кристаллического поля (ТКП) рассматривает неорганический комплекс как устойчивую многоатомную систему, в которой влияние лигандов на центральный ион является чисто электростатическим. При этом учитывается только электронная конфигурация центрального иона-комплексообразователя, тогда как лиганды условно представляются точечными отрицательными зарядами или точечными диполями, ориентированными отрицательным концом к центральному иону. Основным эффектом влияния лигандов на состояние центрального иона - расщепление его электронных уровней.

Ограничимся рассмотрением частично заполненных внутренних d -орбиталей. Для свободного иона или атома все пять d -орбиталей вырождены, то есть имеют одинаковую энергию. При наложении электрического поля, обусловленного, например, наличием лигандов, энергия d -электронов изменяется - происходит расщепление d -подуровня. Рассмотрим октаэдрическое окружение иона металла лигандами. Оси координат x , y , z проводят через каждую пару лигандов. Учитывая форму различных d -орбиталей, можно заметить (см. рисунок в учебнике), что ветви орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ вытянуты непосредственно в сторону лигандов. Ветви же орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} расположены в пространстве между лигандами. Поэтому d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ электроны испытывают большее электростатическое отталкивание от отрицательно заряженных лигандов, чем d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -электроны. С энергетической точки зрения первоначально вырожденный d -подуровень для октаэдрических комплексов расщепляется на два: d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ - орбитали (тип симметрии e_g) приобретают энергию более высокую, чем они имели, если бы не были направлены к лигандам, а d_{xy} -, d_{yz} - и d_{xz} - орбитали (тип симметрии t_{2g}) приобретают более низкую энергию. Приведем диаграмму энергетических уровней, иллюстрирующую расщепление пятикратно вырожденных d -орбиталей в октаэдрическом поле лигандов.

(рис.1,а). Расщепление кристаллическим полем, обозначаемое Δ_o , - это разность в энергии уровней t_{2g} и e_g . *(октаэдр)*

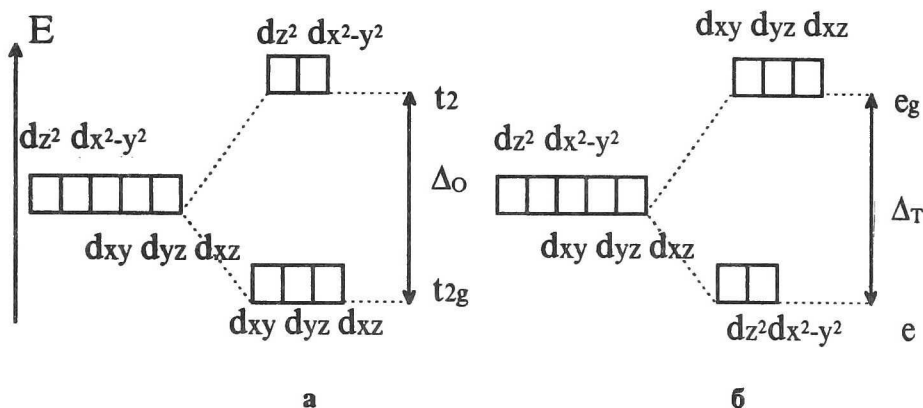


Рис.1. Расщепление энергии d - орбиталей:
 а - октаэдрическом ; б - тетраэдрическом поле лигандов

Аналогичное рассуждение можно применить и к случаю, когда электростатическое поле лигандов создается четырьмя зарядами, расположенными по вершинам тетраэдра. Для такого окружения картина расщепления будет обратной. Представим тетраэдр вписанным в куб. Оси координат направляют через центры граней куба. В этом случае (см. рисунок в учебнике) наиболее близки к лигандам d_{xy} -, d_{yz} - и d_{zx} - орбитали и, следовательно, d_{xy} -, d_{yz} - и d_{zx} - электроны испытывают большее электростатическое отталкивание, чем d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -электроны. Поэтому d_z^2 - и $d_{x^2-y^2}$ -орбитали будут обладать низкой, а d_{xy} -, d_{yz} -, d_{zx} -орбитали - более высокой энергией. Диаграмма энергетических уровней в тетраэдрическом поле лигандов приведена на рис.1,б. Энергия расщепления Δ зависит от природы лигандов, то есть является характеристикой силы поля лигандов. По мере возрастания энергии расщепления или силы поля лигандов анионы и молекулы могут быть расположены в следующий ряд:

$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < SCN^- < NH_3 < NO_2^- < CN^-$,
 который называется спектрохимическим рядом.

Рассмотрим принцип распределения электронов по орбиталям для комплексных ионов. Существует два противоположных фактора, имеющих значение при заселении d-подуровней при действии кристаллического поля. С одной стороны, это стремление электронов занять орбитали с как

можно более низкой энергией, с другой - стремление электронов находиться на различных орбиталях, обеспечивая параллельность спинов (выполняя правило Хунда). Спаривание электронов вообще энергетически невыгодно. Чтобы оно произошло, необходимо затратить энергию. Теперь предположим, что в некоторой гипотетической молекуле есть две орбитали, энергия которых отличается на величину ΔE , и два электрона, которые должны находиться на этих орбиталях. Если по одному электрону поместить на каждую орбиталь (рис.2,а), то суммарная энергия обоих электронов равна $E_0 + (E_0 + \Delta E_0) = 2E_0 + \Delta E_0$. Если оба электрона поместить на нижнюю орбиталь (рис.2,б), то полная энергия будет равна $E_0 + E_0 + P = 2E_0 + P$, где P - энергия спаривания двух электронов на одной орбитали. Таким образом, решение вопроса, будет ли система иметь конфигурацию а или б, зависит от соотношения между величинами ΔE и P . Если $\Delta E < P$, то устойчиво состояние а, если $\Delta E > P$, то устойчиво состояние б.

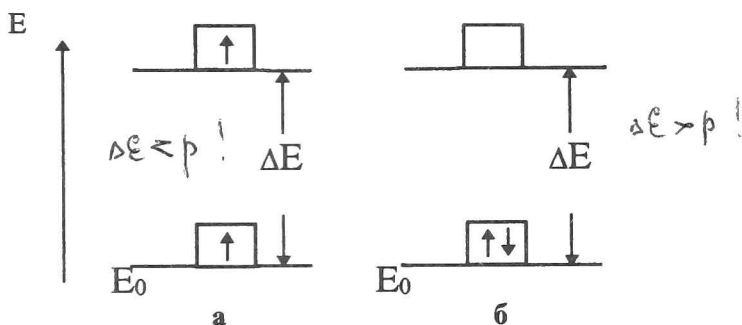


Рис.2. Возможные распределения электронов в гипотетической двухэлектронной системе

Таблица 2

Распределение d - электронов в октаэдрических комплексах

Число эл.	Слабое поле лигандов		Сильное поле лигандов	
	t_{2g}	e_g	t_{2g}	e_g
1	↑ --- ---	--- ---	↑ --- ---	--- ---
2	↑ ↑ ---	--- ---	↑ ↑ ---	--- ---
3	↑ ↑ ↑	--- ---	↑ ↑ ↑	--- ---
4	↑ ↑ ↑	↑ ---	↑↓ ↑ ↑	--- ---
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑	--- ---
6	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	--- ---
7	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ---
8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑
9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑
10	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓

Применим эти рассуждения к октаэдрическим комплексам. Один, два или три электрона можно разместить на d-орбиталях вполне однозначно (табл.2). Сохраняя параллельные спины, они займут более устойчивые орбитали t_{2g} независимо от силы кристаллического поля, которая измеряется величиной Δ_0 . Для ионов с восемью, девятью или десятью d-электронами тоже имеется только один способ выгодного заполнения ор-

биталей (табл.2). У всех остальных конфигураций ионов - d^4 , d^5 , d^6 и d^7 - есть две возможности, и вопрос о том, какая из них будет осуществляться, можно решить лишь сравнением величины Δ_0 с энергией спаривания электронов P . При этом возможно высокоспиновое и низкоспиновое состояние (табл.2). Спиновое состояние иона зависит лишь от того, что превышает: сила поля (мерой ее является энергия расщепления Δ_0) или энергия спаривания электронов P . Чем сильнее кристаллическое поле, окружающее ион с конфигурацией d^4 , d^5 , d^6 или d^7 (лигандами сильного поля являются, например, ионы CN^- , NO_2^-), тем вероятнее, что электроны размещаются на t_{2g} -орбиталях и осуществляется низкоспиновое состояние. Наоборот, в более слабом кристаллическом поле (например, в поле лигандов Cl^- , Br^- , OH^-), где $P > \Delta_0$, электроны будут распределяться по всем d -орбиталям и осуществляется высокоспиновое состояние. В табл.2 приведено распределение d -электронов центрального иона в октаэдрических комплексах сильного и слабого поля лигандов. Необходимо отметить, что ионы $4d$ - и $5d$ -элементов характеризуются большей тенденцией к спариванию спинов, чем ионы $3d$ -элементов. Это является следствием увеличения энергии расщепления Δ_0 при переходе по подгруппе периодической системы сверху вниз при одних и тех же лигандах. Поэтому комплексы $4d$ - и $5d$ -элементов почти всегда низкоспиновые. ТКП с наибольшим успехом была применена для объяснения электронных спектров и магнитных свойств комплексных соединений.

Рассмотрим строение комплексов $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ с позиций ТКП. Ион железа (II) (рис.3,а) имеет конфигурацию d^6 . Поскольку молекула воды является лигандом слабого поля, то энергия расщепления Δ_0 сравнительно невелика. Поэтому энергетически выгодной оказывается конфигурация $t_{2g}^4 e_g^2$ (рис.3,б). Напротив, цианид-ион является лигандом сильного поля, и в этом случае энергия межэлектронного взаимодействия оказывается недостаточной для того, чтобы компенсировать затраты энергии, связанные с переходом электрона с орбиталей t_{2g} на e_g . Поэтому электронной конфигурацией железа(II) в комплексном ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является t_{2g}^6 (рис.3,в).

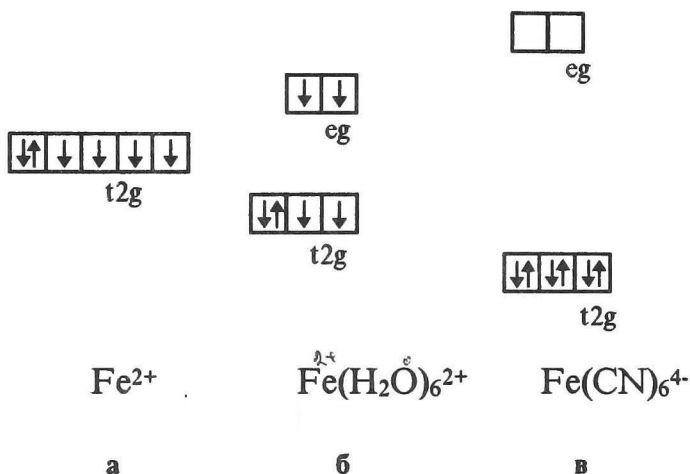


Рис.3. Распределение d - электронов железа (II) в поле различных лигандов.

В тетраэдрическом окружении ионы с конфигурациями d^3 , d^4 , d^5 и d^6 могут быть высоко- и низкоспиновыми. Низкоспиновое состояние будет существовать при условии $\Delta_T > P$. Но поскольку величина Δ_T равна приблизительно половине Δ_o ($\Delta_T = 4/9\Delta_o$, если лиганды и их расстояние от комплексообразователя одинаковы), следует ожидать, что низкоспиновые тетраэдрические комплексы ионов d^3 , d^4 , d^5 и d^6 будут встречаться крайне редко. Действительно, до сих пор не известно ни одного такого комплекса, и маловероятно, чтобы их удалось обнаружить. ТКП имеет много серьезных ограничений. Она рассматривает лиганды бесструктурно, как неизменные источники электростатического поля, и не позволяет рассмотреть достаточно полно такие комплексы, в которых существенна детальная электронная структура лигандов. Обратимся теперь к методу молекулярных орбиталей, который учитывает электронные конфигурации лигандов и изменение этих конфигураций при комплексообразовании. В сочетании с теорией кристаллического поля такой подход и составляет теорию поля лигандов.

Нахождение состояний электронов, то есть точное решение уравнения Шредингера для координационного соединения, в настоящее время не

представляется возможным ввиду возникающих на этом пути огромных математических трудностей. Практически приемлемым здесь остается одноэлектронное приближение, в котором предполагается, что каждый электрон можно рассматривать движущимся независимо в некотором среднем эффективном поле, созданном ядрами и остальными электронами. Задача нахождения молекулярных орбиталей (МО) многоатомной системы в общем виде остается довольно сложной. Для ее практического решения необходимо ввести дальнейшие упрощения, например, можно использовать приближение ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). В большинстве случаев в конкретные расчеты по методу МО ЛКАО вводят еще одно допущение, а именно: игнорируют внутренние оболочки атомов при образовании МО. При этом предполагается, что состояния внутренних электронов атома локализованы вблизи отдельных ядер, плохо перекрываются с состояниями соседних атомов и, следовательно, не участвуют непосредственно в образовании МО.

Волновая функция молекулярных орбиталей комплексных соединений запишется в виде $\psi = \psi(\Gamma) + \sum a_i \psi_i$, где $\psi(\Gamma)$ - волновая функция центрального атома, а ψ_i - волновые функции групповых орбиталей лигандов. Прежде всего необходимо определить, для каких орбиталей перекрывание возможно, а для каких это невозможно по свойствам симметрии системы. В случае октаэдрических комплексов для образования σ -связей используются шесть орбиталей иона металла - d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s , p_x , p_y и p_z . Они пригодны для образования σ -связей, так как их ветви лежат вдоль прямых, соединяющих атом металла с лигандами. Оставшиеся три орбитали - d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} — расположены таким образом, что могут принимать участие только в образовании π -связей, σ -орбитали лигандов комбинируют таким образом, чтобы сформировать "составные", каждая из которых построена с целью наиболее эффективного перекрывания с одной из орбиталей центрального атома. Эти орбитали лигандов называют групповыми орбиталями. Если лиганды имеют еще и π -орбитали, то их также можно преобразовать в групповые орбитали, способные к эффективному перекрыванию с π -орбиталями металла (d_{xy} , d_{yz} и d_{xz}). Символы, обозначающие симметрию орбиталей, указаны в табл.1. Орбитали металла объединяются с соответствующими по симметрии групповыми орбиталями лигандов. При этом из каждой пары орбиталей образуется одна связывающая и одна разрыхляющая МО. МО, принадлежащие к одному классу симметрии, эквивалентны друг другу и обладают одинаковой энергией. МО, относящиеся к разным клас-

сам симметрии, имеют и разную энергию, так как они не эквивалентны друг другу. На рис.4 приведена диаграмма энергетических уровней МО, которая получается в результате учёта всех взаимодействий σ - типа. Орбитали обозначены символами симметрии, а звездочками указаны разрыхляющие МО. Три d- орбитали металла, способные к образованию π - связей, но непригодные для образования σ - связей (T_{2g}), не изменяют свою энергию. Рассмотрим распределение электронов по МО комплекса. На МО следует поместить 12 электронов лигандов и 3d- электроны свободного иона металла. Низшие связывающие a_{1g} , t_{1u} и e_g - орбитали (их емкость равна 12) будут заняты полностью во всех случаях, так что достаточно рассмотреть, как оставшиеся электроны распределены между следующими за ними орбиталями, которыми являются t_{2g} и e_g^* . Именно этот результат был получен в ТКП, где однако не был установлен разрыхляющий характер верхнего уровня. Как при электростатическом подходе, так и при рассмотрении по методу МО важную роль играет величина расщепления между уровнями t_{2g} и e_g^* , обозначенная ранее через Δ_0 . Всё, что было сказано в ТКП относительно состояний комплексов слабых и сильных полей, сохранится и в методе МО. Конфигурация высокоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ будет отвечать $(t_{1u}^{cb})^6(a_{1g}^{cb})^2(e_g^{cb})^4(t_{2g}^{ncsb})^4(e_g^*)^2$, низкоспинового комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ - $(t_{1u}^{cb})^6(a_{1g}^{cb})^2(e_g^{cb})^4(t_{2g}^{ncsb})^6$.

СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ

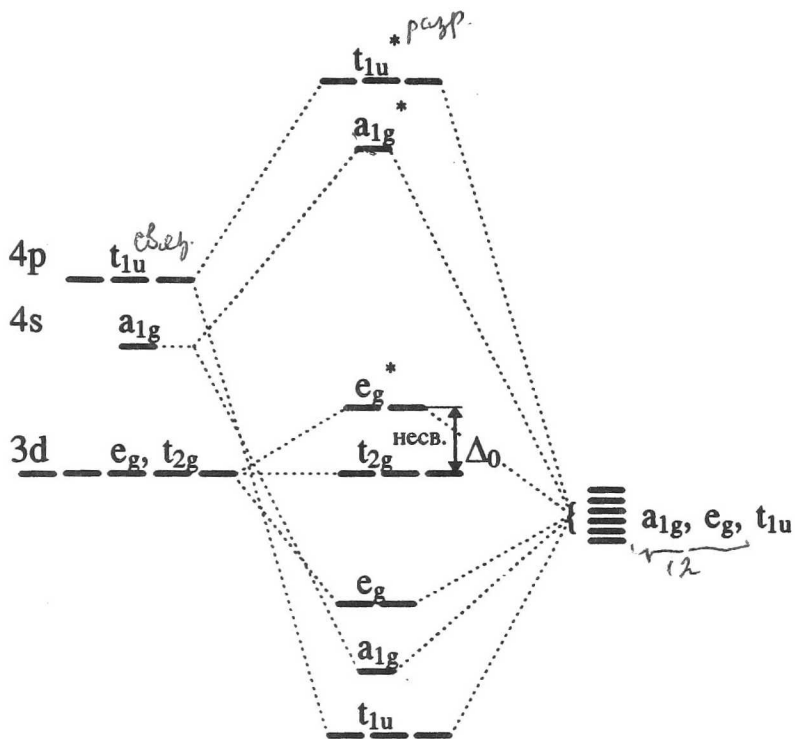
1. Рассмотрите электронное строение атомов скандия, иттрия, лантана и актиния. Какая степень окисления характерна для этих элементов?

2. Почему в природе иттрий обычно присутствует вместе с лантаноидами, тогда как скандий чаще встречается отдельно? Как получают металлы подгруппы скандия?

3. Сравните химические свойства элементов подгруппы скандия (отношение к кислороду воздуха, воде, разбавленным кислотам). Как изменяется химическая активность простых веществ в ряду Sc-Y-La-Act?

4. Охарактеризуйте состав, методы получения и химические свойства оксидов элементов подгруппы скандия? Как изменяются основные свойства в ряду этих оксидов?

5. Как изменяются основные свойства гидроксидов в ряду Sc-Y-La-Act?



Атомные
орбитали
металла

МО

Групповые
орбитали
лигандов

Рис.4. Диаграмма энергетических уровней МО октаэдрического комплекса

6. Какая из солей $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$ или ScCl_3 сильнее гидролизуется? Как изменяется склонность хлоридов MCl_3 к гидролизу по ряду Sc-Y-La-Ac?

7. Охарактеризуйте свойства простых и комплексных галогенидов элементов подгруппы скандия. Какой из элементов рассматриваемой подгруппы образует комплексы гораздо легче, чем его аналоги?

8. Как используется способность карбонатов, нитратов, сульфатов элементов подгруппы скандия образовывать двойные соли соответственно с карбонатами, нитратами и сульфатами щелочных металлов и аммония?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Для элементов подгруппы скандия характерной степенью окисления является:

а) +2; б) +3; в) +4; г) +5; д) +6.

2. Активность металлов возрастает в ряду:

а) Sc-Y-La-Ac; б) Ac-La-Y-Sc; в) La-Ac-Y-Sc;
г) Y-Sc-La-Ac; д) La-Y-Ac-Sc.

3. Амфотерным характером обладают:

а) $\text{Sc}(\text{OH})_3$; б) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$; в) $\text{Y}(\text{OH})_3$; г) $\text{La}(\text{OH})_3$; д) $\text{Ac}(\text{OH})_3$.

4. Наиболее сильными основными свойствами обладают:

а) $\text{Sc}(\text{OH})_3$; б) $\text{Y}(\text{OH})_3$; в) $\text{La}(\text{OH})_3$; г) $\text{Ac}(\text{OH})_3$.

5. Более глубоко гидролиз протекает в водном растворе

а) ScCl_3 ; б) YCl_3 ; в) LaCl_3 ; г) AcCl_3 .

6. Наиболее устойчивые комплексные соединения образуют:

а) Sc; б) Y; в) La; г) Ac.

7. Из солей элементов подгруппы скандия хорошо растворимы в воде:

а) оксалаты; б) карбонаты; в) фосфаты; г) фториды; д) сульфаты.

8. Из солей элементов подгруппы скандия плохо растворимы в воде:

а) нитраты; б) фториды; в) хлориды; г) бромиды; д) иодиды.

9. Какое утверждение ошибочно:

При переходе от скандия к иттрию и лантану:

а) устойчивые координационные числа увеличиваются;

б) монотонно увеличиваются атомные и ионные радиусы;

в) уменьшается энергия ионизации атомов;

г) усиливаются металлические свойства элементов;

д) химическая активность элементов уменьшается?

10. Какое утверждение **ошибочно**:

- а) в ряду активности металлов элементы подгруппы скандия находятся перед водородом;
- б) в свободном состоянии скандий, иттрий и лантан получают электролизом водных растворов их солей;
- в) при переходе от скандия к актинию наблюдается усиление основных свойств гидроксидов $M(OH)_3$;
- г) ScF_3 обладает способностью к образованию комплексных фторидов;
- д) по химической активности скандий и его аналоги уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам?

11. Какое утверждение **ошибочно**:

- а) скандий является первым d-элементом в четвертом периоде;
- б) Sc и его аналоги проявляют единственную степень окисления +3;
- в) в отличие от алюминия скандий не обладает амфотерными свойствами;
- г) элементы подгруппы скандия не образуют отдельных минералов;
- д) скандий и его аналоги легко взаимодействуют с разбавленными кислотами?

ЛАНТАНОИДЫ

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов семейства лантаноидов. Что определяет количество элементов, образующих группу лантаноидов? Укажите характерную степень окисления. Свяжите наличие аномальных степеней окисления на единицу больше и меньше характерной с электронным строением атомов.

2. Рассмотрите изменение в группе лантаноидов некоторых свойств: типов кристаллической решетки, температур плавления, плотности, электропроводности.

3. Укажите кларки и рассмотрите характер распространения лантаноидов в земной коре. Какой из этих элементов имеет только радиоактивные изотопы?

4. Чем объясняется периодичность в изменении некоторых (каких?) свойств внутри семейства лантаноидов?

5. Почему ионы лантана, церия, гадолиния, иттербия и лютеция в растворе бесцветны, а остальные имеют более или менее интенсивную окраску?

6. Что называется лантаноидным сжатием, и какое влияние оно оказывает на свойства других элементов?

7. Сопоставьте изменение радиусов атомов и изменение:

- а) величин потенциалов ионизации;
- б) кислотно-основных свойств в ряду соединений лантаноидов;
- в) растворимости солей лантаноидов;
- г) устойчивости их комплексных соединений.

8. Какое место занимают лантаноиды в ряду напряжений? Рассмотрите их отношение к воде, растворам минеральных кислот. Напишите уравнения реакций. Чем объясняется их устойчивость к действию плавиковой и фосфорной кислот?

9. Охарактеризуйте способы получения и изменение физико-химических свойств в ряду оксидов и гидроксидов лантаноидов.

10. Рассмотрите химию солей лантаноидов. Приведите схему гидролиза иона лантаноида(III). Как изменяется склонность солей к гидролизу по ряду семейства? Как используется способность лантаноидов к образованию двойных солей для предварительного разделения на цериевую и иттриевую группы?

11. Охарактеризуйте возможные координационные числа и отношение лантаноидов к комплексообразованию. Назовите комплексы (их состав и строение), используемые для разделения лантаноидов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Из всех лантаноидов встречается в природе в ничтожных количествах как продукт самопроизвольного деления ядер урана только:

- а) Sm; б) Eu; в) Pm; г) Tb; д) Lu.

2. Из указанных лантаноидов единственная степень окисления +3 характерна для:

- а) Nd, Pm, Gd, Ho, Er, Lu; б) Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy; в) Nd, Gd, Tb;
- г) Pr, Ho, Tb; д) Yb.

3. Из указанных лантаноидов наряду со степенью окисления +3 характерна степень окисления +2 для:

- а) Sm, Eu и Yb; б) Ce, Pr и Tb; в) Pm;
г) Gd, Dy и Ho; д) Nd, Er и Lu.

4. Из указанных лантаноидов наряду со степенью окисления +3 характерна степень окисления +4 для:

- а) Ce, Pr и Tb; б) Sm, Eu и Yb; в) Nd, Er и Lu;
г) Gd, Ho и Tm; д) Pm.

5. Из указанных лантаноидов окисляется на воздухе с образованием оксида MO_2 только:

- а) Nd; б) Ce; в) Sm; г) Gd; д) Lu.

6. Аквакомплексы и кристаллогидраты солей лантаноидов бесцветны, если содержащиеся в их составе ионы M^{3+} имеют электронную конфигурацию:

- а) $4f^2$, $4f^6$ или $4f^{12}$; б) $4f^{10}$; в) $4f^0$, $4f^7$ или $4f^{14}$;
г) $4f^3$ или $4f^8$; д) $4f^4$ или $4f^9$.

7. Наиболее сильными основными свойствами обладает $M(OH)_3$, где $M =$:

- а) Dy; б) Lu; в) Sm; г) Nd; д) Ce.

8. Из указанных солей лантаноидов хорошо растворимы в воде только:

- а) карбонаты; б) оксалаты; в) сульфаты; г) фториды; д) фосфаты.

9. Из указанных солей лантаноидов плохо растворимы в воде и разбавленных кислотах только:

- а) хлориды; б) сульфаты; в) нитраты; г) фториды; д) ацетаты.

10. Из соединений, содержащих лантаноиды в нижеуказанных степенях окисления, окислительные свойства проявляют только соединения:

- а) Pr(IV); б) Eu(II); в) Gd(III); г) Ho(III); д) Lu(III).

11. Из соединений, содержащих лантаноиды в нижеуказанных степенях окисления, восстановительные свойства проявляют только соединения:

- а) Ce(IV); б) Eu(II); в) Gd(III); г) Er(III); д) Lu(III).

12. Какое утверждение ошибочно:

В ряду лантаноидов с увеличением порядкового номера:

- а) уменьшаются атомные радиусы;
б) увеличивается потенциал ионизации $M \rightarrow M^{3+} + 3e$;
в) ослабевают основные свойства гидроксидов;
г) ослабевают основные свойства оксидов;
д) увеличиваются координационные числа атомов в соединениях?

13. Какое утверждение ошибочно:

С увеличением порядкового номера лантаноида от Се к Lu в случае гидроксидов $M(OH)_3$ наблюдается:

- а) ослабление основных свойств;
- б) уменьшение растворимости в воде;
- в) уменьшение поляризующего действия катионов M^{3+} ;
- г) уменьшение термической устойчивости гидроксида;
- д) усиление кислотных свойств?

14. Какое утверждение ошибочно:

- а) для иттербия и европия наряду со степенью окисления +3 характерна и степень окисления +4;
- б) при нагревании лантаноиды вытесняют водород из воды;
- в) по химической активности лантаноиды уступают лишь щелочным и щелочноземельным металлам;
- г) при нагревании на воздухе лантаноиды сгорают с образованием оксидов;
- д) в свободном состоянии лантаноиды получают восстановлением их фторидов или хлоридов кальцием?

15. Какое утверждение ошибочно:

- а) прометий - радиоактивный элемент, который не встречается в Земной коре и получен искусственным путем;
- б) все лантаноиды парамагнитны;
- в) характерная для лантаноидов степень окисления +3 основана на возбужденных состояниях $5d^1 6s^2$ или $5d^2 6s^1$, возникающих при переходе одного электрона с уровня 4f на уровень 5d;
- г) с увеличением порядкового номера лантаноидов их ионные радиусы увеличиваются;
- д) лантаноиды легко растворяются в соляной, серной и азотной кислотах?

16. Какое утверждение ошибочно:

- а) лантаноиды являются рассеянными элементами;
- б) электронную конфигурацию атомов лантаноидов в общем виде можно выразить формулой $4f^{2-14} 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$;
- в) аномальные степени окисления +2 и +4 преимущественно проявляют те лантаноиды, которые приобретают при этом электронную конфигурацию $4f^0$, $4f^7$ или $4f^{14}$;
- г) для оксидов лантаноидов характерны кислотные свойства;

д) в ряду активности металлов лантаноиды стоят до водорода?

ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов подгруппы титана. Как изменяется устойчивость высшей степени окисления в ряду титан-цирконий-гафний?

2. Почему обычный способ выделения чистых металлов восстановлением углем из их оксидов в случае титана, циркония и гафния непригоден? Можно ли применять способ восстановления водородом? Как получают титан, цирконий и гафний в виде простых веществ?

3. Какие координационные числа характерны для элементов подгруппы титана? Приведите примеры комплексных соединений.

4. Чем объясняется большое сходство химических свойств циркония и гафния и их соединений?

5. Охарактеризуйте соединения элементов подгруппы титана с азотом, углеродом и водородом. При каких условиях они образуются?

6. Опишите фазы, существующие в системе титан-кислород (при температуре 1200⁰С). Что называется областью гомогенности соединения?

7. Что явилось основой для построения теории соединений переменного состава?

8. Учитывая природу оксида титана(II) как соединения переменного состава, для TiO стехиометрического состава можно привести формулу $Ti_{0.85}\square_{0.15}^{Ti}O_{0.85}\square_{0.15}^{O}$, где \square^{Ti} и \square^{O} символизируют вакантные позиции в титановой и кислородной субрешетках.

Опишите подобной формулой оксид титана(II), если:

а) количество кислорода меньше количества, отвечающего формуле TiO.

б) когда количество кислорода больше отвечающего формуле TiO.

9. Каково строение фаз, образующих гомологический ряд Ti_nO_{2n-1} (n=4-10)?

10. Охарактеризуйте отношение титана, циркония и гафния к кислотам и щелочам. Приведите уравнения реакций.

11. Почему добавление плавиковой кислоты к азотной способствует растворению металлов подгруппы титана?

12. Охарактеризуйте получение и свойства диоксидов элементов подгруппы титана, их отношение к воде, кислотам и щелочам. Каким путем можно перевести ЭО_2 в растворимое состояние?
13. Рассмотрите строение и химические свойства α - и β -титановых кислот. Приведите уравнения реакций их получения.
14. Какова причина "старения" осадка титановой кислоты $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$? Что называют процессом оляции? Приведите схему процесса оляции титановой кислоты.
15. Чем объясняется существование двух типов солей элементов подгруппы титана: 1-элемент может входить в состав аниона MO_4^{4-} , образуя титанаты, цирконаты, гафнаты, и 2-элемент может входить в состав катиона MO^{2+} , образуя соли титанила, цирконила, гафнила?
16. Какой из двух гидроксидов будет проявлять более основные свойства: $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или $\text{Zr}(\text{OH})_4$; $\text{Ti}(\text{OH})_4$ или $\text{Ti}(\text{OH})_3$? Ответ поясните.
17. Почему нормальные соли $\text{Ti}(\text{IV})$ невозможно выделить из водных растворов?
18. Напишите уравнения реакций гидролиза $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ на холоде и при нагревании.
19. Напишите уравнение реакции взаимодействия между раствором $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ и сернистым аммонием.
20. Опишите пероксосоединения титана, циркония и гафния. Как они получают? Каков состав пероксотитанил-иона? Какую окраску он имеет в водном растворе? Напишите графические формулы всех возможных пероксотитановых кислот.
21. Приведите реакции получения галогенидов элементов (IV) подгруппы титана. Как изменяется характер связи в ряду $\text{TiF}_4\text{-ZrF}_4\text{-HfF}_4$? Как изменяются температуры плавления в ряду однотипных галогенидов?
22. Расположите галогениды титана(IV) в порядке убывающей практической значимости.
23. Как изменяется склонность к гидролизу в ряду $\text{TiF}_4\text{-ZrF}_4\text{-HfF}_4$ ($\text{F}=\text{Cl, Br, I}$)? Напишите уравнения реакции гидролиза тетрагидридов титана и циркония. В каком случае гидролиз идет глубже и почему?
24. В чем можно растворить TiF_4 , ZrF_4 и HfF_4 ?
25. Охарактеризуйте хлоро- и фторокомплексы элементов подгруппы титана.
26. Как получают производные титана(II)? Какими окислительно-восстановительными свойствами они обладают?

27. Как получают производные титана(III)? Какими окислительно-восстановительными свойствами они обладают?

28. Какую окраску в водном растворе имеют ионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?

29. Как изменяются основные свойства в ряду $\text{Ti}(\text{OH})_4 - \text{Ti}(\text{OH})_3 - \text{Ti}(\text{OH})_2$?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Из указанных соединений не является природным минералом:

а) TiO_2 ; б) CaTiO_3 ; в) FeTiO_3 ; г) ZrSiO_4 ; д) TiCl_4 .

2. Титан, цирконий и гафний не растворяются только в концентрированных растворах:

а) HF ; б) $\text{HF} + \text{HNO}_3$; в) KOH ; г) H_2SO_4 ; д) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$.

3. В отличие от циркония и гафния титан при нагревании растворяется также и в:

а) HCl ; б) HF ; в) H_2SO_4 ; г) $\text{HF} + \text{HNO}_3$; д) $\text{HCl} + \text{HNO}_3$.

4. Для получения металлического титана непригодна только реакция:

а) $\text{TiCl}_4 + \text{Mg} \xrightarrow{t^\circ}$; б) $\text{TiCl}_4 + \text{Na} \xrightarrow{t^\circ}$; в) $\text{TiI}_4 \xrightarrow{t^\circ}$;

г) $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{Na} \xrightarrow{t^\circ}$; д) $\text{TiO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t^\circ}$.

5. Металлический цирконий получают при восстановлении его соединений с помощью:

а) Mg ; б) Pb ; в) C ; г) HF ; д) $\text{Zn} + \text{HCl}$.

6. Для титана наиболее устойчива степень окисления:

а) 4; б) 3; в) 2; г) 1; д) -4.

7. Из элементов подгруппы титана соединения со степенью окисления металла +3 наиболее легко образует:

а) Ti ; б) Zr ; в) Hf ; г) Zr и Hf ; д) Ti и Hf .

8. Степень окисления +2 отчетливо проявляется только у

а) Ti ; б) Zr ; в) Hf ; г) Zr и Hf ; д) Ti и Hf .

9. Из указанных соединений восстановительными свойствами обладает

а) TiO_2 ; б) CaTiO_3 ; в) K_2TiCl_6 ; г) TiCl_4 ; д) TiCl_3 .

10. Для титана(IV) наиболее характерно координационное число:

а) 4; б) 5; в) 6; г) 7; д) 8.

11. Для циркония и гафния(IV) характерны координационные числа:

а) 3 и 4; б) 4; в) 6; г) 4 и 6; д) 7 и 8.

12. Диоксиды титана, циркония и гафния при комнатной температуре легко растворяются в:

- а) H_2O ; б) KOH ; в) HF ; г) HCl ; д) HNO_3 .

13. Получить TiCl_4 невозможно только по реакции:

- а) $\text{TiO}_2 + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{t}$; б) $\text{Ti} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{t}$; в) $\text{TiC} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{t}$; г) $\text{TiO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$

14. Соединение MCl_3 образует при растворении в горячей HCl :

- а) Ti ; б) Zr ; в) Hf ; г) Zr и Hf ; д) Ti и Hf .

15. Из указанных хлоридов наиболее легко гидролизуются:

- а) TiCl_2 ; б) TiCl_3 ; в) TiCl_4 г) ZrCl_4 д) HfCl_4 .

16. Из всех галогенидов циркония в воде не растворим только:

- а) фторид; б) хлорид; в) бромид; г) иодид.

17. Какое утверждение ошибочно:

а) при переходе от титата к цирконию атомные и ионные радиусы увеличиваются;

б) для элементов подгруппы титана наиболее характерна степень окисления +4;

в) гидриды, нитриды и оксиды элементов подгруппы титана являются соединениями переменного состава;

г) диоксид титана химически довольно инертен;

д) для соединений Ti(IV) возможны реакции диспропорционирования?

18. Какое утверждение ошибочно:

а) из-за лантаноидного сжатия цирконий и гафний имеют почти одинаковые размеры атомов и ионов;

б) в системе титан-кислород существует гомологический ряд оксидов $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, где n меняется от 4 до 10;

в) карбиды и нитриды титана и его аналогов - очень тугоплавкие, химически инертные кристаллические вещества;

г) для титана, циркония и гафния характерно образование анионных комплексов, например K_2ZrCl_6 ;

д) производные Ti(III) обладают окислительными свойствами?

19. Какое утверждение ошибочно:

а) цирконий и гафний образуют многочисленные соединения, в которых они находятся в степени окисления +3 и +2;

б) TiO_2 в воде не растворяется;

в) гидроксиды элементов подгруппы титана представляют собой студенистые осадки переменного состава $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

г) растворимые в воде соединения Ti(IV) сильно гидролизуются;

д) соединения $Ti(III)$ диспропорционируют по схеме $2TiX_3 = TiX_4 + TiX_2$ или $4TiX_3 = 3TiX_4 + Ti$?

20. Какое утверждение ошибочно:

- а) металлический титан обладает высокой коррозионной стойкостью;
- б) получить металлический титан восстановлением TiO_2 углеродом невозможно из-за образования устойчивых карбидов титана;
- в) ионы Ti^{4+} не существуют, а в соединениях $Ti(IV)$ связи имеют ковалентный характер;
- г) $TiCl_4$ в водных растворах легко гидролизуеться;
- д) из-за лантаноидного сжатия цирконий и гафний имеют почти одинаковые размеры атомов и ионов?

21. Какое утверждение ошибочно:

- а) титан в природе встречается только в виде кислородсодержащих соединений;
- б) соединения $Ti(II)$ и $Ti(III)$ в растворах легко окисляются до соединений $Ti(IV)$;
- в) "старение" осадка титановой кислоты $TiO_2 \cdot xH_2O$ связано с полимеризацией, сопровождаемой отщеплением воды;
- г) хорошая растворимость титана, циркония и гафния в HF связана с образованием устойчивых фторидных комплексов;
- д) диоксиды титана, циркония и гафния хорошо растворяются в воде?

ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов подгруппы ванадия, характерные и возможные степени окисления элементов.

2. Чем обусловлено большое содержание ванадия в минералах железа, а ниобия и тантала - в минералах титана? Назовите промышленно важные минералы ванадия, ниобия и тантала.

3. Что является причиной химической близости ниобия и тантала?

4. Как изменяется химическая активность по ряду ванадий-ниобий-тантал? Каким путем можно перевести ванадий, ниобий и тантал в раствор? Напишите уравнения реакций.

5. Охарактеризуйте природу и состав бинарных соединений подгруппы ванадия с кислородом, азотом и углеродом. Какими полезными физическими свойствами они обладают?

6. Рассмотрите способы получения высших оксидов элементов подгруппы ванадия, изменение их кислотных и некоторых физических свойств. Каким путем эти соединения можно перевести в растворимое состояние?

7. Как изменяется состав ванадат-ионов в зависимости от pH среды? Укажите составы кристаллических ванадатов, выделяющихся из а) щелочных растворов; б) кислых растворов.

8. Укажите составы кристаллических ниобатов и танталатов, получающихся: а) сухим путем; б) из растворов.

9. Укажите состав высших фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов ванадия, ниобия и тантала. Как их получают? Напишите уравнение реакции взаимодействия хлорида ниобия(V) с водой.

10. Чем объясняется отсутствие простого стехиометрического состава у низших галогенидов ниобия и тантала? Как их получают?

11. Приведите реакции получения комплексных галогенидов и оксогалогенидов. Какие координационные числа проявляют элементы подгруппы ванадия в комплексных соединениях?

12. Напишите уравнения реакций $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow ?$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow ?$. Можно ли использовать эти реакции как качественные на присутствие элемента в растворе? Как изменяется устойчивость пероксосоединений по ряду V-Nb-Ta?

13. Назовите все известные оксиды ванадия и соответствующие им гидраты. Как их получают? Рассмотрите как в ряду гидратов оксидов изменяются: а) окраска; б) кислотно-основные свойства; в) окислительно-восстановительные свойства.

14. Производные каких элементов подгруппы ванадия вступают в реакцию $\text{Na}\text{Э}\text{O}_3 + \text{Zn} + \text{HCl} \rightarrow ?$. Напишите уравнения реакций. Для какого элемента подгруппы ванадия наиболее устойчивы соединения с низкими степенями окисления?

15. Напишите уравнения реакций $\text{NaVO}_3 + \text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$; $\text{NaVO}_3 + \text{SnCl}_2 + \text{HCl} \rightarrow ?$ и $\text{NaVO}_3 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$. Как изменяется окраска растворов?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Ванадий, ниобий и тантал кристаллизуются в объемноцентрированной кубической решетке, поэтому координационное число атома в металле равно:

- а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

2. Соединения со степенью окисления +4 наиболее характерны для химии:

- а) V; б) Nb; в) Ta; г) Nb и Ta; д) V и Nb.

3. Для ванадия наиболее характерна степень окисления:

- а) +5; б) +4; в) +3; г) +2; д) +3 и +2.

4. Для атомов ванадия(V) в соединениях наиболее характерны координационные числа:

- а) 3 и 4; б) 3 и 5; в) 3 и 6; г) 4 и 5; д) 4 и 6.

5. Получить металлы в свободном состоянии невозможно только по реакции:

- а) $\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}^{\text{t}}$; б) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al} \rightarrow$; в) $\text{K}_2\text{NbF}_7 + \text{Na} \rightarrow$; г) $\text{TaCl}_5 + \text{H}_2 \rightarrow$; д) электролиз фторидов.

6. Металлический ниобий и тантал растворяются только в:

- а) HCl; б) HF+HNO₃; в) KOH; г) H₂SO₄; д) HF+HCl.

7. Из указанных соединений не существует только:

- а) TaCl₅; б) NbCl₅; в) VCl₄; в) VCl₅; д) VF₅.

8. Оксид ванадия(V) не образуется лишь при реакции:

- а) $\text{V} + \text{O}_2 \rightarrow \text{V}^{\text{t}}$; б) $\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}^{\text{t}}$; в) $\text{V} + \text{O}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{V}^{\text{t}}$; г) $\text{NaVO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; д) $\text{VOCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$.

9. V₂O₅ легко растворяется в

- а) KOH; б) H₂O; в) CH₃COOH; г) разб. HNO₃; д) разб. HCl.

10. Наиболее сильно кислотные свойства выражены у оксида:

- а) VO; б) VO₂; в) V₂O₅; г) Nb₂O₅; д) Ta₂O₅.

11. Наиболее сильно основные свойства выражены у оксида

- а) VO; б) V₂O₃; в) VO₂; г) V₂O₅; д) Ta₂O₅.

12. Какое утверждение ошибочно:

В ряду V-Nb-Ta:

- а) увеличивается значение первого потенциала ионизации;
б) увеличивается химическая активность металла;
в) убывают кислотные свойства высших оксидов;
г) увеличивается устойчивость высшей степени окисления;

д) увеличивается устойчивость пероксидов?

13. Какое утверждение ошибочно:

- а) металлические ниобий и тантал устойчивы к коррозии;
- б) из элементов подгруппы ванадия химически самым активным является тантал;
- в) известен гомологический ряд оксидов ванадия V_nO_{2n-1} с $n=4-8$;
- г) с азотом ванадий образует нестехиометрические соединения переменного состава;
- д) танталат калия $KTaO_3$ можно получить при сплавлении Ta_2O_5 с K_2CO_3 ?

14. Какое утверждение ошибочно:

- а) в природе элементы подгруппы ванадия встречаются в виде соединений с кислородом;
- б) для ниобия и тантала характерна только высшая степень окисления +5;
- в) сходство химических свойств ниобия и тантала вызвано лантаноидным сжатием;
- г) ионы VO_4^{3-} существуют только в сильнокислых растворах;
- д) галогениды ниобия и тантала в низших степенях окисления относятся к кластерным соединениям?

15. Какое утверждение ошибочно:

- а) близость свойств ниобия и тантала обуславливает их совместное нахождение в природе;
- б) для ниобия и тантала координационные числа в комплексных соединениях равны 6 или 7, иногда достигают 8;
- в) ванадий растворяется в фтороводородной кислоте;
- г) кислотные свойства оксидов ванадия усиливаются по мере увеличения степени окисления металла;
- д) так как ванадий, ниобий и тантал не взаимодействуют с кислородом даже при нагревании, оксиды E_2O_5 получают только косвенным путем;

ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ

1. Рассмотрите электронное строение атомов хрома, молибдена и вольфрама. Укажите характерные степени окисления этих элементов.

2. Приведите формулы наиболее важных из минералов хрома, молибдена и вольфрама.

3. Благодаря каким свойствам вольфрам находит применение при изготовлении нитей накаливания в электрических лампочках?

4. Каким путем получают хром, молибден и вольфрам в свободном состоянии? Приведите уравнения реакций. Можно ли в качестве восстановителя оксидов использовать углерод?

5. Как изменяется активность металлов подгруппы хрома? Рассмотрите корреляцию между изменением атомных и ионных радиусов и величинами ионизационных потенциалов.

6. Молибден и вольфрам по свойствам ближе друг к другу, чем к хрому. Чем это объясняется?

7. Охарактеризуйте отношение элементов подгруппы хрома к растворам кислот и щелочей. Приведите уравнения реакций.

8. Укажите состав оксидов элементов подгруппы хрома, образуемых непосредственным взаимодействием элементов. Наблюдается ли здесь корреляция со значениями характерных степеней окисления?

9. Охарактеризуйте фазы, обнаруженные в системах хром-кислород, молибден-кислород и вольфрам-кислород.

10. Укажите способы получения оксидов элементов(VI) подгруппы хрома. Как изменяются в ряду CrO_3 - MoO_3 - WO_3 окраска, термическая устойчивость, температуры плавления, кислотно-основной характер, окислительные свойства? Какой из приведенных оксидов хорошо растворим в воде?

11. Укажите способы получения хромовой, молибденовой и вольфрамовой кислот. Какая из кислот является наиболее сильной, какая - наиболее устойчивой и какая - сильным окислителем?

12. Назовите известные способы получения простых хроматов, молибдатов и вольфраматов. Как изменяется склонность к гидролизу в этом ряду солей?

13. Какое влияние окажет добавление ионов: а) Ba^{2+} ; б) Pb^{2+} ; в) OH^- ; г) H^+ на равновесие $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{CrO}_4^{2-} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$?

14. Что собой представляет “хромовая смесь”? Для каких целей ее используют в лабораторной практике?

15. Для каких элементов подгруппы хрома наиболее характерно образование изополисоединений, акваполисоединений, гетерополисоединений?

16. Дайте определение изополисоединениям и акваполисоединениям. Каким путем можно получить дихромат, димолибдат и дивольфрамат натрия? Что происходит с димолибдатом и дивольфраматом при действии воды? Укажите состав и способы получения парамолибдатов и паравольфраматов, метамолибдатов и метавольфраматов. Как они отличаются по растворимости в воде?

17. Приведите формулы гетерополисоединений молибдена и вольфрама. Назовите типичные комплексообразователи и лиганды, входящие в их состав. Напишите реакции получения $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ и $(\text{NH}_4)_5[\text{V}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$.

18. Проследите развитие представлений о строении гетерополисоединений молибдена и вольфрама (теория Миолати и Розенгейма, строение по Кептину, строение по Спицыну).

19. Что такое вольфрамовые бронзы? Как их получают и какими свойствами они обладают?

20. Рассмотрите строение, способы получения и отношение к воде оксогалогенпроизводных хрома, молибдена и вольфрама состава MO_3X ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), MO_2X_2 и MOX_4 ($\text{X}=\text{F}$ или Cl). Какие из указанных типов характерны для: а) хрома; б) молибдена и вольфрама?

21. Напишите уравнения реакций гидролиза: а) KCrO_3Cl ; б) CrO_2Cl_2 . Как изменяется склонность к гидролизу в ряду $\text{CrO}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{MoO}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{WO}_2\text{X}_2$?

22. Какой состав имеют устойчивые сульфиды молибдена и вольфрама? Как получить тиомолибдат (тиовольфрамат) аммония? Как степень насыщения сероводородом раствора влияет на состав тиосолей? Что происходит при подкислении тиомолибдатов (тиовольфраматов)?

23. Какие пероксосоединения образует хром? Напишите графические формулы этих соединений и уравнения реакций их получения.

24. Какие пероксосоединения образуют молибден и вольфрам? Напишите графические формулы этих соединений и уравнения реакций их получения.

25. Сравните окислительные свойства производных $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$ и $\text{W}(\text{VI})$.

26. Укажите продукты восстановления Cr(VI) в: а) кислой среде; б) нейтральной среде; в) щелочной среде. Приведите уравнения реакций.
27. Различаются ли продукты, образующиеся при пропускании сероводорода через подкисленный раствор молибдата и через его аммиачный раствор? Напишите уравнения реакций.
28. Каков состав “молибденовой (вольфрамовой) сини”?
29. Укажите способы переведения Cr_2O_3 в раствор.
30. Каково отношение Cr(OH)_3 и Cr(OH)_2 к растворам кислот и щелочей?
31. Укажите способы получения и свойства солей хрома(III).
32. Какова причина невозможности получения Cr_2S_3 и $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ по обменной реакции в растворе?
33. Предложите методику получения хромокалиевых квасцов из дихромата калия.
34. К какому типу соединений относятся низшие галогениды молибдена и вольфрама? Укажите их состав.
35. Охарактеризуйте способы получения и свойства производных Cr(II) .
36. Рассмотрите изменение кислотно-основных свойств в ряду Cr(OH)_2 - Cr(OH)_3 - $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
37. Какое координационное число характерно для комплексных соединений: а) Cr(III) ; б) Cr(II) ?
38. Рассмотрите электронное строение октаэдрического комплекса $[\text{CrL}_6]^{3+}$ с позиций: а) метода валентных связей (ВС); б) теории кристаллического поля (ТКП); в) метода молекулярных орбиталей (МО).
39. Сравните электронные конфигурации иона хрома в комплексных соединениях $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ с позиций ТКП, учитывая положение лигандов в спектрохимическом ряду.
40. В аквакомплексах Cr(II) или Cr(III) следует ожидать искажения октаэдрической структуры за счет эффекта Яна-Теллера? Ответ поясните.
41. Рассмотрите с позиций метода ВС природу связей M-CO в карбонилах хрома, молибдена и вольфрама. Каковы их магнитные свойства?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

- Молибден в природе встречается в виде:
а) MoS_2 ; б) K_2MoS_4 ; в) Na_2MoO_4 ; г) MoCl_5 ; д) MoO_2Cl_2 .
- Хром в природе встречается в виде:
а) CrCl_3 ; б) FeCr_2O_4 ; в) CrO_3 ; г) CrCl_2 ; д) CrO_2Cl_2 .
- Из всех известных металлов самым тугоплавким является:
а) Ti; б) V; в) Cr; г) Mo; д) W.
- Хром, молибден и вольфрам кристаллизуются в объемноцентрированной кубической решетке, поэтому координационное число атомов в металле равно:
а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.
- Для хрома наиболее устойчива степень окисления:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5; д) 6.
- Для молибдена и вольфрама наиболее устойчива степень окисления:
а) 2; б) 3; в) 4; г) 5; д) 6.
- Для Cr(III) в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число:
а) 4; б) 5; в) 6; г) 8; д) 5 и 6.
- Для Cr(II) в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число:
а) 4; б) 5; в) 6; г) 8; д) 5 и 6.
- В кислородных соединениях для атомов хрома, молибдена и вольфрама наиболее типичны координационные числа:
а) 3 и 4; б) 4 и 5; в) 4 и 6; г) 5 и 6; д) 6 и 8.
- Устойчивость высшей степени окисления (VI) возрастает по ряду:
а) Cr-Mo-W; б) W-Mo-Cr; в) Cr-W-Mo; г) W-Cr-Mo; д) Mo-W-Cr.
- В разбавленной соляной и серной кислотах растворяется:
а) Cr; б) Mo; в) W; г) Mo, W; д) Cr, Mo.
- При окислении кислородом воздуха оксид состава M_2O_3 образует:
а) W; б) Mo; в) Cr; г) Cr, Mo; д) Mo, W.
- Кислотный характер оксидов MO_3 уменьшается в ряду:
а) Cr-Mo-W; б) W-Mo-Cr; в) Mo-Cr-W; г) Mo-W-Cr; д) W-Cr-Mo.
- Наиболее сильно основные свойства выражены у:
а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) H_2CrO_4 ; г) H_2MoO_4 ; д) H_2WO_4 .
- Наиболее сильно кислотные свойства выражены у:
а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) H_2CrO_4 ; г) H_2MoO_4 ; д) H_2WO_4 .

16. Наиболее сильно окислительные свойства выражены у:

- а) CrCl_2 ; б) CrCl_3 ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$; д) $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$.

17. При длительном пропускании сероводорода в аммиачный раствор молибдата аммония образуется:

- а) MoS_3 ; б) MoS_2 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; г) MoO_3 ; д) Mo_5O_{14} .

18. Пропускание сероводорода в подкисленный нагретый раствор молибдата аммония приводит к образованию:

- а) MoS_3 ; б) MoS_2 ; в) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; г) MoO_3 ; д) Mo_5O_{14} .

19. При подкислении раствора $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ в осадок выпадает:

- а) H_2WS_4 ; б) WS_3 ; в) WS_2 ; г) H_2WO_4 ; д) WO_3 .

20. Cr(VI) в нейтральной среде восстанавливается сероводородом с образованием:

- а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; г) Cr мет.; д) Cr_2O_3 .

21. Cr(VI) в кислой среде восстанавливается этиловым спиртом с образованием:

- а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; г) Cr мет.; д) Cr_2O_3 .

22. Cr(VI) в сильнощелочной среде восстанавливается сернистым газом с образованием:

- а) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$; г) Cr мет.; д) Cr_2O_3 .

23. В хроматах и дихроматах атомы хрома находятся в состоянии гибридизации:

- а) sp^2 ; б) sp^3 ; в) dsp^2 ; г) sp^3d ; д) sp^3d^2 .

24. Ярко выраженными восстановительными свойствами из указанных соединений обладает только:

- а) CrCl_2 ; б) CrCl_3 ; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) K_2MoO_4 ; д) K_2WO_4 .

25. Из элементов подгруппы хрома квасцы образует только:

- а) Cr и Mo ; б) Mo и W ; в) Cr ; г) Mo ; д) W .

26. Какой гидрат оксида проявляет наиболее ярко выраженные амфотерные свойства:

- а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; г) $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; д) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

27. Гидролиз какой из приведенных солей идет более глубоко:

- а) CrCl_2 ; б) CrCl_3 ; в) NaCrO_2 ; г) Na_2CrO_4 ; д) $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

28. В результате какой реакции Cr_2O_3 переводится в растворимое соединение:

- а) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow$ сплавление; б) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ раствор;

- в) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$ раствор; г) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ раствор; д) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow ?$

29. Какую реакцию можно использовать для получения хромита?

- а) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ ^{сплавл.}; б) $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$ ^{раств.}; в) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$ ^{раств.};
г) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow$ ^{сплавл.}; д) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ ^{сплавл.?}

30. К двухъядерным кластерам относятся только ионы:

- а) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; б) $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$; в) $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$; г) $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$; д) $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$.

31. Соединением кластерного типа, содержащим ионы $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$, является только:

- а) MoCl_2 ; б) MoCl_3 ; в) MoCl_4 ; г) MoCl_5 ; д) MoO_2Cl_2 .

32. Какое утверждение ошибочно:

В ряду Cr-Mo-W:

- а) увеличивается энергия ионизации атомов;
б) увеличивается температура плавления элементов;
в) увеличивается химическая активность элементов;
г) увеличивается устойчивость степени окисления +6;
д) увеличивается термическая устойчивость оксидов ЭО₃?

33. Какое утверждение ошибочно:

а) поскольку в ряду Cr-Mo-W устойчивость состояния Э(VI) растет, окислительная способность резко падает при переходе от хроматов к молибдатам и вольфраматам;

б) оксиды Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26} являются членами гомологического ряда $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$;

в) карбиды молибдена и вольфрама - очень твердые и тугоплавкие соединения;

г) при взаимодействии вольфрама с хлором при нагревании образуется WCl_6 ;

д) при подщелачивании раствора хромата калия он превращается в дихромат?

34. Какое утверждение ошибочно:

а) в ряду производных Cr(II) - Cr(III) - Cr(VI) возрастают окислительные свойства;

б) соль KCrO_2 в водном растворе подвергается полному гидролизу;

в) для метамолибдатов и метавольфраматов отношение $\text{M}_2\text{O}:\text{ЭO}_3$ ($\text{Э}=\text{Mo}$ или W) равно 1:4;

г) хлорохромат калия KCrO_3Cl получают нагреванием раствора дихромата калия с избытком соляной кислоты;

д) в $\text{Mo}(\text{CO})_6$ атомы молибдена имеют степень окисления +6?

35. Какое утверждение ошибочно:

а) металлический вольфрам получают обычно восстановлением его оксида WO_3 водородом;

б) изополисоединения молибдена и вольфрама типа M_2O_7 ($O=Mo$ или W) разлагаются водой с образованием акваполисоединений;

в) водные растворы хлорида хрома(II) окрашены в голубой цвет из-за наличия аквакомплексов $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$;

г) действием газообразного хлороводорода на сухой CrO_3 получают хлорид хромилла CrO_2Cl_2 ;

д) оксиды хрома, молибдена и вольфрама состава MO_3 труднорастворимы в воде?

36. Какое утверждение ошибочно:

а) молибден и вольфрам имеют близкие ионные радиусы из-за “лантаноидного сжатия”;

б) “молибденовая синь” представляет собой оксиды и гидраты оксидов молибдена промежуточной степени окисления между +5 и +6;

в) $H_5[B(W_3O_{10})_4]$ относится к гетерополисоединениям;

г) для паравольфраматов отношение $M_2O:WO_3$ отвечает 5:12;

д) ионы $Cr_2O_7^{2-}$ в кислой среде окисляются до $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ при действии сероводорода?

37. Какое утверждение ошибочно:

а) металлический хром получают обычно восстановлением Cr_2O_3 алюминием или кремнием;

б) в вольфраматокремниевой кислоте $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ координационное число атома кремния равно 4, атома вольфрама - 6;

в) при взаимодействии молибдена с хлором при нагревании образуется $MoCl_5$;

г) ион $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ является высокоспиновым комплексом вследствие того, что вода - лиганд слабого поля;

д) хром сгорает в кислороде с образованием CrO_3 ?

МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ

1. Рассмотрите электронное строение атомов марганца, технеция и рения. Укажите характерные степени окисления этих элементов.

2. Опишите историю открытия элементов подгруппы марганца.

3. В виде каких минералов встречаются в природе элементы подгруппы марганца?

4. Напишите уравнения реакций получения металлического марганца и рения.

5. Как изменяется химическая активность в ряду Mn-Tc-Re? Какое место в ряду активности металлов они занимают?

6. Охарактеризуйте отношение марганца, технеция и рения к разбавленным и концентрированным кислотам, к щелочам. Напишите уравнения реакций.

7. Укажите состав оксидов, фторидов и хлоридов марганца, технеция и рения, образующихся при непосредственном взаимодействии элементов.

8. Назовите известные оксиды марганца, технеция и рения. Какие оксиды наиболее устойчивы? Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов?

9. Как изменяется характер диссоциации в водных растворах гидратов оксидов марганца с увеличением степени окисления? Ответ поясните.

10. Почему гидроксид марганца(II) на воздухе быстро темнеет?

11. Составьте уравнения реакций диспропорционирования в растворах ионов Mn(III), Mn(IV) и MnO_4^{2-} . Чем объясняется их неустойчивость? Как можно повысить устойчивость растворов манганатов?

12. Укажите способы получения манганатов. Какими окислительно-восстановительными свойствами они обладают? Приведите уравнения реакций.

13. Как можно получить марганцовый ангидрид? Охарактеризуйте его свойства и сравните со свойствами технециевого и рениевого ангидридов.

14. Сравните устойчивость, кислотные и окислительные свойства H_2O_4 ($\ominus = Mn, Tc, Re$).

15. Напишите уравнения взаимодействия перманганата калия с сульфидом калия в: а) кислой, б) нейтральной, в) щелочной среде. Почему окислительные свойства перманганата различны в кислой и щелочной средах?

16. Укажите соединения марганца, которые могут проявлять: а) только окислительные свойства, б) окислительные и восстановительные свойства.

17. Какие координационные числа проявляет Mn(II) в комплексных соединениях? Какое из них наиболее характерно?

18. Приведите с позиции ТКП электронные конфигурации октаэдрических аква-, фторо-, родано-, цианокомплексов марганца(II). Какие из этих комплексов высоко-, а какие низкоспиновые?

19. Каковы состав и свойства карбониллов марганца, технеция и рения? Изобразите их графические формулы. Какова степень окисления металла в этих комплексных соединениях?

20. Объясните строение и магнитные свойства иона $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, молекул Re_3Cl_9 . Какие орбитали рения ответственны за образование химических связей в этих соединениях? Какова кратность связи Re-Re? Какие соединения называют кластерными?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Металлический рений кристаллизуется в гексагональной плотнейшей упаковке атомов, поэтому его координационное число равно:

а) 4; б) 6; в) 8; г) 9; д) 12.

2. Наиболее характерной степенью окисления марганца является:

а) 2; б) 3; в) 4; г) 6; д) 7.

3. Для технеция и рения наиболее характерны степени окисления

а) 2; б) 3; в) 4; г) 6; д) 7.

4. Для какого (каких) элементов наиболее характерна степень окисления +7:

а) Mn; б) Tc, Re; в) Mn, Tc, Re; г) Mn, Tc; д) Mn, Re?

5. Химическая активность элементов понижается в ряду:

а) Mn-Tc-Re; б) Re-Tc-Mn; в) Mn-Re-Tc; г) Tc-Mn-Re; д) Tc-Re-Mn.

6. Металлический марганец при комнатной температуре взаимодействует с растворами:

а) разб. HCl; б) конц. HNO_3 ; в) H_2O ; г) NaOH; д) NH_4OH .

7. Металлический рений при комнатной температуре взаимодействует с растворами:

а) H_2O ; б) разб. HCl; в) конц. HNO_3 ; г) NaOH; д) NH_4OH .

8. Какой оксид (или оксиды) марганца растворим в воде?

а) MnO; б) Mn_3O_4 ; в) Mn_2O_3 ; г) MnO_2 ; д) Mn_2O_7 .

9. Какой оксид марганца образуется при прокаливании (1000°C) MnO_2 на воздухе:

а) MnO; б) Mn_3O_4 ; в) Mn_2O_3 ; г) MnO_2 ; д) Mn_2O_7 .

10. Какой из приведенных оксидов обладает только кислотными свойствами:

а) MnO; б) Mn_3O_4 ; в) Mn_2O_3 ; г) MnO_2 ; д) Mn_2O_7 ?

11. Основные свойства наиболее ярко выражены у оксида
 а) MnO ; б) Mn_3O_4 ; в) Mn_2O_3 ; г) MnO_2 ; д) Mn_2O_7 .
12. В какой степени окисления должен находиться марганец, чтобы его гидрат оксида обладал ярко выраженными амфотерными свойствами:
 а) +2; б) +4; в) +6; г) +7; д) +2 и +7.
13. В какой степени окисления должен находиться марганец, чтобы его гидрат оксида обладал наиболее сильными основными свойствами:
 а) +2; б) +3; в) +4; г) +6; д) +7?
14. В кислых растворах диспропорционируют только частицы:
 а) Mn^{2+} ; б) MnO_2 ; в) MnO_4^{2-} ; г) MnO_4^- .
15. Ионы MnO_4^- имеют тетраэдрическое строение, что соответствует ...? гибридизации атома марганца.
 а) sp^2 ; б) sp^3 ; в) dsp^2 ; г) sp^3d ; д) sp^3d^2 .
16. Только окислительными свойствами обладает ион:
 а) Mn^{2+} ; б) Mn^{3+} ; в) MnO_3^{2-} ; г) MnO_4^{2-} ; д) MnO_4^- .
17. Добавление какого вещества повышает устойчивость манганата калия в водном растворе?
 а) H_2O ; б) CO_2 ; в) разб. HCl ; г) KOH ; д) NH_4OH .
18. При сплавлении оксида марганца (IV) со щелочью и нитратом калия образуется:
 а) K_2MnO_3 ; б) K_4MnO_4 ; в) K_2MnO_4 ; г) $KMnO_4$.
19. Какую степень окисления принимает марганец при восстановлении перманганатов в нейтральной или слабощелочной среде:
 а) +2; б) +3; в) +4; г) +6; д) +7?
20. В какой среде проводилось восстановление перманганата калия, если раствор обесцветился:
 а) кислой; б) нейтральной; в) слабощелочной; г) щелочной?
21. В какой среде проводилось восстановление перманганата калия, если раствор приобрел зеленую окраску:
 а) сильнокислой; б) слабокислой; в) нейтральной
 г) слабощелочной; д) сильнощелочной?
22. Какая из указанных солей марганца сильнее других подвергается гидролизу:
 а) $MnCl_2$; б) $MnSO_4$; в) K_2MnO_4 ; г) $KMnO_4$.
23. В комплексных соединениях для атомов марганца (II) наиболее характерно координационное число:
 а) 3; б) 4; в) 5; г) 6; д) 8.

24. В комплексном ионе MnCl_4^{2-} атом марганца находится в состоянии гибридизации:

- а) dsp^2 ; б) sp^3 ; в) sp^3d ; г) sp^3d^2 ; д) d^2sp^3 .

25. В ионах $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ атомы марганца находятся в состоянии гибридизации:

- а) sp^2 ; б) sp^3 ; в) dsp^2 ; г) sp^3d ; д) sp^3d^2 .

26. В $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ атом марганца имеет координационное число:

- а) 2; б) 4; в) 5; г) 6; д) 10.

27. Соединением кластерного типа, содержащим группировку Re_3Cl_9 , является только:

- а) ReOCl_4 ; б) $\text{Na}_2\text{ReCl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; в) ReCl_6 ; г) ReCl_4 ; д) ReCl_3 .

28. Какое утверждение ошибочно:

а) рений не образует собственных минералов, а сопутствует молибдену;
б) поскольку в ряду $\text{Mn}-\text{Tc}-\text{Re}$ устойчивость состояния $\text{Mn}(\text{VII})$ растет, окислительная способность резко падает при переходе от перманганатов к пертехнатам и перренатам;

в) водные растворы солей марганца(II) окрашены в розовый цвет из-за наличия аквакомплексов $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$;

г) низшие галогениды технеция и рения являются кластерными соединениями;

д) перманганаты - сильные восстановители.

29. Какое утверждение ошибочно:

а) технеций - первый, искусственно полученный элемент;
б) состояние окисления (VI) для марганца и его аналогов неустойчиво;

в) $\text{Mn}(\text{OH})_4$ амфотерен;

г) в кластерном ионе $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ между атомами рения осуществляется четверная связь;

д) марганец сгорает в кислороде с образованием Mn_2O_7 .

30. Какое утверждение ошибочно:

а) металлический марганец можно получать электролизом водного раствора сульфата марганца;

б) в кислой, нейтральной и слабощелочной среде ион MnO_4^{2-} легко диспропорционирует с образованием производных $\text{Mn}(\text{VII})$ и $\text{Mn}(\text{IV})$;

в) твердый трихлорид рения содержит кластеры из трех атомов рения;

г) водный раствор сульфата марганца(II) имеет кислую среду;

д) для марганца(II) не характерно комплексобразование.

ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

1. На какие группы разделяют элементы VIII-й группы периодической системы? С чем связано такое разделение?
2. Рассмотрите электронное строение атомов железа, кобальта и никеля. Чем объясняется большое сходство этих соседних по периоду элементов?
3. В чем заключается явление ферромагнетизма? Укажите температуры Кюри для железа, кобальта и никеля. Могут ли другие элементы обладать ферромагнетизмом? При каких условиях?
4. Опишите техническое получение и металлургию железа. Перечислите состав, методы получения чугуна и стали. Как получают химически чистые железо, кобальт и никель?
5. Укажите наиболее устойчивую и возможные другие степени окисления для элементов группы железа. Назовите характерные координационные числа железа, кобальта и никеля в их комплексных соединениях.
6. Охарактеризуйте положение железа, кобальта и никеля в ряду активности металлов, их отношение к растворам кислот и щелочей различных концентраций. Напишите уравнения реакций.
7. Как ведут себя металлы группы железа во влажном воздухе? Какой из этих металлов применяют в качестве защитного покрытия? Какие процессы происходят при ржавлении железа? Расположите металлы в ряд по уменьшению химической активности.
8. Напишите формулы всех известных оксидов железа, кобальта и никеля. Как их получают?
9. Какова природа характерного для всех оксидов железа отклонения от стехиометрического состава? Почему легко осуществляется взаимное превращение оксидов железа?
10. Напишите уравнения реакций получения гидроксидов Э(II) (Э = Fe, Co, Ni). Как и за счет каких процессов изменяется цвет оксида, представляющего собой в первый момент $\text{Fe}(\text{OH})_2$? Что представляет собой синий осадок, выпадающий в первый момент при действии на соль кобальта(II) раствором NaOH? Как окрашены гидроксиды Э(II)?
11. Какие кислотно-основные свойства проявляют гидроксиды Э(II)?

12. Охарактеризуйте галогениды Э(II) (Э=Fe, Co, Ni). Что представляют собой продукты непосредственного взаимодействия хлора или фтора с металлическим железом? Как можно получить хлорид или фторид железа(II)? Напишите уравнения реакций.

13. С какими процессами связано быстрое потемнение на воздухе многих соединений Fe(II)? Почему при приготовлении стандартных растворов железа(II) обычно используют соль Мора (каков ее состав и строение?), а не $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

14. Какие частицы можно выделить в качестве структурной единицы в соединениях: $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$?

15. Напишите уравнения реакций взаимодействия раствора соли железа(II) с: а) хлором; б) пероксидом водорода; в) дихроматом калия? Какие окислительно-восстановительные свойства характерны для производных Fe(II)?

16. Охарактеризуйте свойства оксидов Э(III) (Э=Fe, Co, Ni). Напишите уравнения реакций их взаимодействия с кислотами.

17. Приведите уравнения реакций получения Э(OH)₃ (Э=Fe, Co, Ni). Почему процесс растворения их в кислотах протекает неодинаково? Напишите уравнения реакций.

18. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие амфотерные свойства гидроксида железа(III). Составьте уравнения гидролиза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$.

19. Напишите уравнения реакций взаимодействия раствора соли железа(III) с: а) иодидом калия; б) сероводородом; в) цинком и соляной кислотой. Какие окислительно-восстановительные свойства характерны для производных железа (III)?

20. С помощью каких реакций можно получить производные железа(VI)? В растворе с какой средой могут существовать феррат-ионы? Напишите уравнение реакции взаимодействия феррата калия с водой.

21. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующие сильные окислительные свойства феррат-иона.

22. Сравните устойчивость аммиакатов Fe(II), Co(II) и Ni(II), а также аммиакатов Fe(III), Co(III). Как их получают?

23. Какое основание более сильное: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и почему?

24. Комплексные соединения кобальта(III) более устойчивы, чем кобальта(II). Так, переход $K_4[Co(CN)_6] \rightarrow K_3[Co(CN)_6]$ осуществляется очень легко даже при отсутствии окислителей. Почему?

25. Существует ли различие в составе и строении турнбулевой сини и берлинской лазури?

26. Рассмотрите строение, магнитные свойства комплексных ионов а) $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; б) $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ с позиций теории кристаллического поля.

27. Приведите примеры комплексных соединений элементов группы железа с координационным числом 4. Дайте им названия. Чем объясняется то, что из всех переходных металлов кобальт (II) образует наибольшее число тетраэдрических комплексов?

28. Чем можно объяснить различие в составе простейших карбониллов железа, кобальта и никеля?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. При комнатной температуре железо кристаллизуется в ОЦК решетке, поэтому координационное число атомов железа в металле равно а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

2. Металлический кобальт кристаллизуется в решетке с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов, поэтому координационное число атомов никеля в металле равно

а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

3. Никель кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке, поэтому координационное число атомов никеля в металле равно

а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

4. Для элементов группы железа наиболее устойчивой степенью окисления является

а) +2; б) +3; в) +6; г) 0

5. Для атомов железа и кобальта (II) наиболее характерно в комплексных соединениях координационное число

а) 2; б) 4; в) 6; г) 8; д) 10.

6. Не образует оксид состава M_3O_4 только

а) Co; б) Ni; в) Fe; г) Pb; д) Mn.

7. Кислородом воздуха быстро окисляется только
а) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) $\text{Co}(\text{OH})_3$; в) $\text{Ni}(\text{OH})_3$; г) $\text{Fe}(\text{OH})_2$; д) $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
8. Прямым взаимодействием элементов нельзя получить только
а) Fe_2O_3 ; б) FeCl_3 ; в) FeCl_2 ; г) CoCl_2 ; д) NiCl_2 .
9. Переход $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{Fe}(\text{III})$ происходит только в кислой среде при действии
а) K_2SO_3 ; б) MnSO_4 ; в) KI ; г) Br_2 ; д) H_2S .
10. K_2FeO_4 получается только при взаимодействии
а) $\text{FeCl}_3 + \text{Br}_2 + \text{KOH} \rightarrow$; б) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$; в) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} \rightarrow$;
г) $\text{FeCl}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$; д) $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow$?
11. Какое утверждение ошибочно:
а) магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 являются одними из важнейших природных руд железа;
б) кобальт обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре;
в) металлическое железо растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода;
г) гидроксид кобальта (III) обладает амфотерными свойствами;
д) соединения железа (II) используют в качестве окислителей;
12. Какое утверждение ошибочно:
а) считается, что ядро Земли состоит главным образом из железа и никеля;
б) в ряду $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ химическая активность металлов уменьшается;
в) оксиды FeO , CoO и NiO проявляют основные свойства и нерастворимы ни в воде, ни в щелочах;
г) соли железа (II) медленно окисляются кислородом воздуха до ферратов;
д) следует ожидать, что октаэдрические комплексы железа (II) с галогенид-ионами в качестве лигандов будут высокоспиновыми.
13. Какое утверждение ошибочно:
а) кобальт и никель встречаются в природе в виде сульфидов и арсенидов;
б) наличие ферромагнитных свойств у железа, кобальта и никеля обусловлено особенностями их доменной структуры;
в) устойчивость соединений со степенью окисления +3 увеличивается от железа к никелю;
г) сильные щелочи не действуют на железо, кобальт и никель;

д) в тетраэдрическом комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ энергия орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ иона кобальта ниже энергии остальных трех d-орбиталей.

14. Какое утверждение ошибочно:

а) железо - один из наиболее распространенных элементов в земной коре;

б) для никеля наиболее устойчива степень окисления +3.

в) в ряду активности металлов железо, кобальт и никель находятся до водорода.

г) концентрированная серная и азотная кислоты пассивируют металлический кобальт;

д) следует ожидать, что комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ будет диамагнитным.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

1. Рассмотрите электронное строение элементов семейства платиновых. Проследите изменение характерной степени окисления: а) в горизонтальных рядах; б) в вертикальных столбцах.

2. Укажите кларки элементов подгруппы платины и характер их распределения в земной коре.

3. Благодаря каким замечательным свойствам платина находит широкое применение?

4. Рассмотрите изменение некоторых физических свойств в группе платиновых металлов: температур плавления, плотности, типов кристаллической решетки.

5. Сопоставьте способы перевода платиновых металлов в растворимое состояние с изменением их химической активности. Напишите уравнения реакций.

6. Как изменяется сродство к кислороду и сродство к сере в горизонтальных рядах элементов подгруппы платины? Каково отношение платиновых металлов к галогенам, водороду, азоту, углероду?

7. Рассмотрите химию Ru (4 и 6) и Os (4 и 6).

8. Охарактеризуйте способы получения и устойчивость RuO_4 и OsO_4 . Напишите уравнения реакций взаимодействия этих оксидов а) с соляной кислотой; б) с раствором гидроксида натрия. На какие свойства указывают эти реакции?

9. Какого состава оксиды образуются при нагревании родия и иридия в токе кислорода? Как можно получить оксид иридия (III)?

10. Укажите характерные координационные числа и уравнения реакций получения комплексных соединений Rh(III) и Ir(III).

11. Рассмотрите химию иридия(IV).

12. Охарактеризуйте способы получения и свойства оксидов и гидроксидов палладия и платины.

13. Приведите уравнения реакций получения цис- и транс-изомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Чем объясняется существование геометрических изомеров у этого комплекса и их отсутствие, например, у комплекса $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{Br}_2]$?

14. Учитывая положение лигандов в ряду трансвлияния, определите, какой геометрический изомер получится в результате реакции
а) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + \text{Cl}^- \rightarrow$; б) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^- + \text{NO}_2^- \rightarrow$.

15. Учитывая положение лигандов в ряду трансвлияния, определите, какой геометрический изомер получится при действии аммиака на
а) $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$; б) $[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$.

16. Расположите вещества по увеличивающейся электропроводности их разбавленных водных растворов одинаковой молярности:

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$.

17. Охарактеризуйте химию комплексных соединений палладия и платины.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Рутений и осмий кристаллизуются в решетке с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов, поэтому координационное число атомов в металле равно:

а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

2. Родий, иридий, палладий и платина кристаллизуются в границентрированной кубической решетке, поэтому координационное число в металле равно:

а) 4; б) 6; в) 8; г) 10; д) 12.

3. Из платиновых металлов степень окисления +8 наиболее легко осуществляется для:

а) Ru; б) Rh; в) Pd; г) Os; д) Ir.

4. Для рутения (родия, палладия или осмия) наиболее характерна степень окисления
а) +2; б) +3; в) +4; г) +6; д) +8.
5. Для иридия наиболее характерны степени окисления
а) +2 и +3; б) +3 и +4; в) +2 и +4; г) +6; д) +8.
6. Из указанных металлов наиболее реакционноспособными являются
а) Ru и Rh; б) Os и Ir; в) Ru и Os; г) Rh и Ir; д) Pd и Pt.
7. Из платиновых металлов в азотной кислоте легко растворяется только
а) Ru; б) Rh; в) Pd; г) Os; д) Ir.
8. В царской водке легко растворяется только
а) Ru; б) Rh; в) Os; г) Ir; д) Pt.
9. Из указанных металлов не растворяются ни в одной из кислот только
а) Os и Ru; б) Pd и Pt; в) Rh и Ir; г) Pd; д) Pt.
10. Оксиды состава MO_4 , обладающие кислотными свойствами, образуют только
а) Ru и Os; б) Rh и Ir; в) Pd и Pt; г) Ir; д) Pt.
11. Сильным окислителем из указанных оксидов является
а) PdO ; б) Rh_2O_3 ; в) Ir_2O_3 ; г) PtO_2 ; д) RuO_4 .
12. Из указанных соединений окислительные свойства проявляет только
а) $PtCl_2$; б) PtF_6 ; в) $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$; г) $Ru(CO)_5$; д) IrF_3 .
13. Какое утверждение ошибочно:
а) платиновые металлы относятся к числу редких элементов;
б) близость атомных радиусов платиновых металлов (от 1.34 до 1.38 Å) обуславливает близость их свойств;
в) при нагревании платина взаимодействует со многими неметаллами;
г) платиновые металлы легче всего перевести в раствор при помощи щелочной окислительной плавки со смесью $NaOH$ и Na_2O_2 , $NaNO_3$ или $KClO_3$;
д) тетраоксиды рутения и осмия являются сильными восстановителями;
14. Какое утверждение ошибочно:
а) в природе платиновые металлы встречаются в основном в самородном состоянии;

б) потенциалы ионизации платиновых металлов близки между собой вследствие близости их атомных радиусов;

в) для платиновых металлов характерно образование комплексных соединений;

г) для родия в соединениях наиболее характерна степень окисления +6;

д) вследствие большого сродства к электрону PtF_6 в состоянии окислить молекулярный кислород и ксенон.

15. Какое утверждение ошибочно:

а) платина - наиболее распространенный из платиновых металлов;

б) все платиновые металлы за исключением палладия при взаимодействии со фтором образуют гексафториды;

в) комплекс $[PtCl_2(NH_3)_2]$ имеет квадратное строение и поэтому обладает цис- и транс-изомерией;

г) все платиновые металлы легко растворяются в царской водке;

д) тетраоксид осмия является кислотным оксидом и поэтому растворим в щелочах.

16. Какое утверждение ошибочно:

а) из всех известных элементов осмий обладает наибольшей плотностью;

б) платина взаимодействует с фтором, серой, селеном, свинцом, поэтому эти вещества нельзя нагревать в платиновой посуде;

в) платиновые металлы являются катализаторами многих химических реакций;

г) платину можно осадить из раствора в виде $(NH_4)_2PtCl_5$;

д) оксиды платиновых металлов получают только косвенным путем, так как все платиновые металлы не взаимодействуют с кислородом.

МЕДЬ, СЕРЕБРО, ЗОЛОТО

1. Рассмотрите особенности электронного строения атомов элементов подгруппы меди. Какая степень окисления характерна для меди, серебра, золота? Объясните, почему элементы подгруппы меди могут проявлять степень окисления выше, чем номер группы.

2. Чем объясняется высокая тепло- и электропроводность меди, серебра и золота? Где находят применение эти металлы? Какие су-

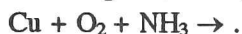
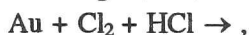
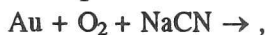
ществуют способы выделения меди, серебра и золота в виде простых веществ?

3. Чем объясняется позеленение медных и почернение серебряных изделий на воздухе? Напишите уравнения реакций.

4. Какие координационные числа характерны для ионов-комплексобразователей M^+ , M^{2+} и M^{3+} элементов подгруппы меди?

5. Как изменяется активность элементов по ряду Cu–Ag–Au? Опишите отношение меди, серебра, золота к кислороду, сере и галогенам.

6. Какое место в ряду активности металлов занимают элементы подгруппы меди? Действием каких кислот можно перевести медь, серебро, золото в раствор? Напишите уравнения реакций. Где используется способ переведения в раствор металлов подгруппы меди за счет комплексобразования? Напишите уравнения реакций



7. Опишите способы получения оксидов Э(I) подгруппы меди. Почему серебро и золото не образуют оксидов при нагревании на воздухе? Охарактеризуйте свойства M_2O и MOH элементов подгруппы меди.

8. Чем объяснить склонность соединений меди(I) и золота(I) к диспропорционированию в растворе? Напишите уравнения реакций.

9. Как изменяется по ряду $AgCl$ – $AgBr$ – AgI растворимость а) в воде, б) в водном растворе аммиака? Какой из галогенидов серебра хорошо растворим в воде?

10. Приведите реакции получения хлорида и иодида меди (I).

11. Каким путем можно перевести в раствор а) $CuCl$ и $AgCl$, б) CuI и AgI ?

12. Какая соль $CuCl$, $CuCl_2$ или $Na_2[Cu(OH)_4]$ сильнее гидролизована в водном растворе?

13. Как объяснить, что координационное число серебра в комплексном соединении с иодом больше, чем с хлором ($[AgI_4]^{3-}$ и $[AgCl_2]^-$)?

14. Можно ли из раствора, содержащего аммиачный комплекс серебра, высадить а) хлорид серебра, б) бромид серебра, в) иодид серебра действием соответствующего галогенид-иона? Ответ поясните.

15. Будет ли добавление CN^- -ионов к раствору, содержащему аммиачный комплекс серебра, приводить к образованию цианидного комплекса серебра?

16. Приведите уравнение реакции, используемой в фотографии при фиксировании фотобумаги.

17. Укажите методы получения и опишите свойства оксида меди (II).

18. Как получают гидрат оксида меди (II)? Каково отношение гидрата оксида меди к нагреванию? Напишите уравнения реакций:

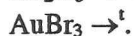
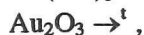
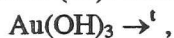


Какие из приведенных реакций указывают на амфотерный характер гидрата оксида меди?

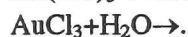
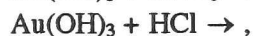
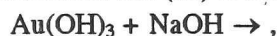
19. Образуется ли осадок при действии на раствор $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

а) сероводорода, б) гидроксида натрия, в) карбоната натрия?

20. Опишите способы получения и свойства оксида и гидрата оксида золота (III). Напишите уравнения реакций:



21. Допишите нижеприведенные уравнения реакций, учитывая особую склонность Au (III) к комплексообразованию:



Дайте названия образующимся соединениям золота.

22. Какой тип гибридизации осуществляется атомом комплексообразователем в следующих ионах: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{AgI}_4]^{3-}$, $[\text{AuCl}_4]^-$?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Медь, серебро и золото кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке и, следовательно, координационное число атома металла равно

а) 2; б) 4; в) 6; г) 8; д) 12.

2. Для меди, серебра и золота наиболее характерными степенями окисления являются соответственно:
- а) 1, 2 и 3; б) 2, 1 и 3; в) 1, 1 и 1; г) 2, 1 и 1; д) 2, 2 и 3.
3. Непосредственно с кислородом взаимодействует только
- а) Cu; б) Ag; в) Au; г) Cu и Ag; д) Cu и Au.
4. Металлическое серебро на воздухе темнеет из-за образования на поверхности пленки
- а) Ag_2O ; б) Ag_2S ; в) Ag_2CO_3 ; г) AgCl ; д) AgOH .
5. Металлическая медь не взаимодействует с концентрированными растворами
- а) HCl ; б) HNO_3 ; в) H_2SO_4 ; г) H_2SeO_4 ; д) HClO_4 .
6. Для соединений Cu(I) , Ag(I) и Au(I) наиболее характерны координационные числа
- а) 2 и 4; б) 2 и 6; в) 4 и 6; г) 4 и 8; д) 6 и 8.
7. Восстановительными свойствами обладают соединения
- а) Cu(II) и Au(III) , б) Cu(I) и Au(III) , в) Cu(I) и Au(I) , г) Cu(III) и Ag(III) , д) Ag(I) и Au(III) .
8. Окислительными свойствами обладают соединения
- а) Cu(I) и Ag(I) , б) Cu(II) и Au(III) , в) Ag(I) и Au(III) , г) Ag(I) и Au(III) , д) Cu(III) и Ag(III) .
9. Соединения Cu(I) образуются только в результате реакции:
- а) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow$, б) $\text{CuSO}_4 + \text{KI} \rightarrow$, в) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow$, г) $\text{CuSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$, д) $\text{CuSO}_4 + \text{KCl} \rightarrow$.
10. Атомы золота в соединениях Au(III) находятся в состоянии гибридизации
- а) sp ; б) sp^2 ; в) sp^3 ; г) dsp^2 ; д) sp^3d^2 .
11. В присутствии кислорода воздуха медь, серебро и золото за счет комплексообразования легко растворяются в водных растворах
- а) KCl ; б) KNO_3 ; в) K_2SO_4 ; г) KCN ; д) K_3PO_4 .
12. За счет комплексообразования AgBr легко растворим в водном растворе
- а) H_2S ; б) Na_2S ; в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; г) Na_2SO_4 ; д) NaCl .
13. Из указанных соединений серебра наименьшей растворимостью в воде обладает
- а) AgF ; б) AgCl ; в) AgBr ; г) AgI ; д) Ag_2S .

14. При добавлении избытка концентрированного раствора аммиака к раствору CuSO_4 образуется

а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$; г) CuO ; д) CuOH .

15. При добавлении избытка концентрированного раствора аммиака к CuCl образуется

а) CuOH ; б) Cu_2O ; в) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$; д) $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

16. Из приведенных комплексных ионов самыми устойчивыми являются ионы

а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (10^{-8}); б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (10^{-21}); в) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ (10^{-16});
г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (10^{-10}); д) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (10^{-39}).

В скобках указаны значения констант нестойкости.

17. Из приведенных комплексных ионов самыми неустойчивыми являются ионы

а) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; б) $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; в) $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$;
г) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; д) $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$.

18. Какое утверждение ошибочно:

а) металлические медь, серебро и золото имеют высокую тепло- и электропроводность;

б) в ряду Cu-Ag-Au потенциалы ионизации атомов уменьшаются;

в) медь, серебро и золото растворяются только в кислотах-окислителях;

г) гидроксиды ЭОН ($\text{Э}=\text{Cu, Ag, Au}$) - неустойчивы;

д) медь, серебро и золото способны образовывать как катионные, так и анионные комплексы.

19. Какое утверждение ошибочно:

а) основному состоянию атомов меди отвечает электронная конфигурация $3d^{10}4s^1$;

б) в ряду Cu-Ag-Au увеличивается химическая активность элементов;

в) для соединений Ag(I) и Cu(I) характерны реакции диспропорционирования;

г) для солей Ag(I) не характерны кристаллогидраты;

д) AgBr растворяется в аммиаке с образованием комплексных аммиакатов.

20. Какое утверждение ошибочно:

а) температуры плавления меди, серебра и золота лежат в пределах $1000 \pm 100^\circ\text{C}$;

б) в ряду активности металлов Cu, Ag и Au находятся после водорода;

в) ионы Cu^+ , имеющие электронную конфигурацию $3d^{10}$, диамагнитны;
г) для соединений Au(III) характерны реакции диспропорционирования;
д) хлорид, бромид и иодид меди (I) также, как аналогичные соединения серебра (I), плохо растворимы в воде.

21. Какое утверждение ошибочно:

- а) медь, серебро и золото встречаются в природе в виде сульфидных и арсенидных минералов;
- б) соединения меди (II) парамагнитны;
- в) гидроксид Au(OH)_3 амфотерен;
- г) соединения Cu(III) и Ag(III) - сильные восстановители;
- д) ионы Ag(I) проявляют большую склонность к линейной координации (координационное число 2).

22. Какое утверждение ошибочно:

- а) медь, серебро и золото встречаются в природе в самородном состоянии;
- б) металлические медь, серебро и золото кристаллизуются в границированной кубической решетке;
- в) для атомов меди наиболее характерна степень окисления +2;
- г) медь, серебро и золото не взаимодействуют с водородом;
- д) медь, серебро и золото взаимодействуют со щелочами.

ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ

1. Рассмотрите электронное строение атомов элементов подгруппы цинка. Чем можно объяснить малую реакционную способность ртути? Какая степень окисления характерна для элементов подгруппы цинка?

2. Укажите способы переработки промышленно важных руд цинка, кадмия и ртути.

3. Почему цинк и кадмий растворяются в разбавленных минеральных кислотах, а ртуть - только в кислотах, являющихся окислителями? Напишите уравнения реакций. Каково отношение этих металлов к растворам щелочей?

4. Охарактеризуйте отношение элементов подгруппы цинка к важнейшим неметаллам и металлам. Какие сплавы цинка и кадмия имеют

важное практическое значение? Какие сплавы называют амальгамами и где их используют?

5. Опишите способы получения и свойства оксидов цинка, кадмия и ртути.

6. Как получают гидроксиды цинка, кадмия и ртути? Как меняется характер основных свойств гидроксидов в ряду Zn-Cd-Hg? Каково отношение гидроксидов к растворам соляной кислоты, гидроксида натрия, аммония?

7. Какая соль $ZnCl_2$ или $Na_2[Zn(OH)_4]$ подвергается гидролизу в большей степени? Почему? Напишите уравнения реакций гидролиза.

8. Сравните произведение растворимости сульфидов цинка, кадмия и ртути. Предложите возможные способы перевода каждого сульфида в раствор. Напишите уравнения реакций.

9. Сравните склонность к комплексообразованию, устойчивость комплексов кадмия и ртути. Приведите примеры комплексных соединений и уравнения реакций их получения.

10. Какое комплексное соединение ртути(II) используется как реагент для качественного обнаружения ионов аммония? Напишите уравнение реакции.

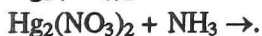
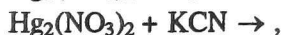
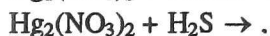
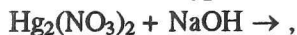
11. Сравните отношение производных цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) к аммиаку. Напишите уравнения реакций: $ZnSO_4 + NH_3 \rightarrow$, $HgCl_2 + NH_3 \rightarrow$, $Hg(NO_3)_2 + NH_3 \rightarrow$.

При каких условиях удастся получить комплексные аммиакаты ртути(II)?

12. Чем объяснить, что раствор $Cd(NO_3)_2$ при действии щелочи дает осадок гидрата оксида, а при действии щелочи на $[Cd(NH_3)_6](NO_3)_2$ осадок не образуется?

13. Поясните строение иона Hg_2^{2+} . Почему число устойчивых соединений Hg(I) весьма ограничено? Чем объясняется малая склонность Hg(I) к комплексообразованию?

14. Напишите уравнения реакций



Объясните, почему невозможно получить по обменной реакции Hg_2O , Hg_2S , $Hg_2(CN)_2$? Как получают соединения Hg(I)?

15. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства производных ртути(II) и ртути(I). Приведите уравнения реакций.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. В самородном состоянии в природе встречается
а) Zn; б) Cd; в) Hg; г) Zn и Hg; д) Cd и Hg.
2. В ряду активности металлов перед водородом находятся
а) Zn и Cd; б) Zn и Hg; в) Cd и Hg; г) Zn, Cd и Hg; д) Hg.
3. При нагревании в щелочах растворяется
а) Zn и Cd; б) Cd и Hg; в) Zn; г) Cd; д) Hg.
4. Ртуть растворяется только в
а) конц. HNO_3 ; б) конц. HCl ; в) конц. KOH ; г) разб. H_2SO_4 ; д) CH_3COOH .
5. При растворении в избытке концентрированной азотной кислоты ртуть образует
а) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; в) HgO ; г) HgNH_2Cl .
6. Оксид состава ЭО (Э - элемент подгруппы цинка) образуется при действии конц. NaOH на
а) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; г) Zn; д) ZnCl_2 .
7. Для ионов Zn(II) в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число ...?, что соответствует ...? гибриднему состоянию орбиталей
а) 4, dsp^2 ; б) 4, sp^3 ; в) 2, sp; г) 6, sp^3d^2 ; д) 5, sp^3d .
8. Для ионов Cd(II) в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число ...?, что соответствует ...? гибриднему состоянию орбиталей
а) б, sp^3d^2 ; б) 5, sp^3d ; в) 4, sp^3 ; г) 4, dsp^2 ; д) 2, sp.
9. Ярко выраженные окислительные свойства проявляют соединения
а) Zn(II); б) Cd(II); в) Hg(II); г) Zn(II) и Hg(II); д) Cd(II) и Hg(II).
10. В какой из указанных реакций происходит выделение водорода:
а) $\text{Zn} + \text{конц. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$; б) $\text{Zn} + \text{конц. KOH} \rightarrow$; в) $\text{Cd} + \text{конц. HNO}_3 \rightarrow$;
г) $\text{Hg} + \text{конц. KOH} \rightarrow$; д) $\text{Hg} + \text{конц. HNO}_3 \rightarrow$?
11. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не растворяется в
а) HCl б) HNO_3 в) KOH ; г) NH_3 ; д) H_2O .

12. При пропускании H_2S в раствор, содержащий эквимольные количества нитратов цинка, кадмия и ртути, первым в осадок начнет выпадать
а) CuS ($IP \approx 10^{-54}$); б) CdS ($IP \approx 10^{-27}$); в) ZnS ($IP \approx 10^{-26}$).

13. При действии избытка концентрированного раствора аммиака на $ZnSO_4$ образуется

- а) $Zn(OH)_2$; б) ZnO ; в) $Zn(NH_2)_2$; г) $(NH_4)_2[Zn(OH)_4]$;
д) $[Zn(NH_3)_4]SO_4$.

14. Наиболее устойчивы комплексные ионы (в скобках указаны $K_{дест.}$)

- а) $[CdCl_4]^{2-}$ ($\sim 10^{-2}$); б) $[CdI_4]^{2-}$ ($\sim 10^{-6}$); в) $[HgCl_4]^{2-}$ ($\sim 10^{-15}$);
г) $[HgBr_4]^{2-}$ ($\sim 10^{-22}$); д) $[HgI_4]^{2-}$ ($\sim 10^{-30}$).

15. Наименее устойчивы комплексные ионы (см. пред. вопрос)

- а) $[CdCl_4]^{2-}$; б) $[CdI_4]^{2-}$; в) $[HgCl_4]^{2-}$; г) $[HgBr_4]^{2-}$; д) $[HgI_4]^{2-}$.

16. Какое утверждение ошибочно:

- а) Zn , Cd и Hg обладают полностью заполненным d подуровнем;
б) в ряду $Zn-Cd-Hg$ радиусы атомов увеличиваются;
в) ионы $Zn(II)$, $Cd(II)$ и $Hg(II)$ склонны к образованию комплексных соединений;

г) для ртути характерны соединения, содержащие Hg_2^{2+} ;

д) в ряду $Zn-Cd-Hg$ увеличивается устойчивость оксидов и сульфидов.

17. Какое утверждение ошибочно:

- а) элементы подгруппы цинка встречаются в природе в виде сульфидов;
б) сплавы ртути называются амальгамами;
в) в ряду $Zn-Cd-Hg$ химическая активность металлов увеличивается;
г) металлические цинк, кадмий и ртуть окисляются во влажном воздухе;

д) ртуть растворяется в кислотах-окислителях.

18. Какое утверждение ошибочно:

- а) максимальная степень окисления металлов подгруппы цинка равна +2;

б) малая реакционная способность ртути объясняется эффектом "инертной пары";

в) гидроксид цинка амфотерен;

г) в ряду $Zn-Cd-Hg$ уменьшается устойчивость гидроксидов;

д) соединения $Hg(II)$ склонны к диспропорционированию.

РАДИОАКТИВНОСТЬ. АКТИНИДЫ.

1. Сформулируйте закон радиоактивного распада. Приведите его уравнение в дифференциальной и интегральной формах.
2. Что называется периодом полураспада, константой радиоактивного распада? Какие единицы используют для характеристики радиоактивности элементов?
3. Охарактеризуйте основные типы радиоактивного распада. Какое излучение α , β или γ является: а) наиболее проникающим, б) наименее проникающим?
4. Назовите изотопы, являющиеся родоначальниками радиоактивных семейств. Какое из радиоактивных семейств было получено искусственно? Какие формулы отражают массовые числа изотопов различных семейств?
5. Приведите выражение векового радиоактивного равновесия.
6. Когда и кем была осуществлена первая ядерная реакция? Запишите уравнение ее. В чем суть искусственной радиоактивности?
7. На чем основан синтез новых изотопов? Принцип работы ядерного реактора. Для каких целей используется ядерный реактор?
8. В чем заключается метод меченых атомов?
9. В ядро какого элемента превратится ядро U^{235} в результате последовательных 7α и 4β распадов?
10. Изотоп какого элемента образуется в результате ядерной реакции $U^{238}(C^{12}, 4n)$?
11. Рассмотрите электронное строение элементов семейства актинидов. В чем сходство и в чем отличие от электронного строения атомов лантаноидов? Укажите характерные и возможные степени окисления актинидов.
12. Изотопы каких актинидов нашли в настоящее время широкое применение?
13. Какие элементы семейства актинидов встречаются в природе?
14. Какое место в ряду активности металлов занимают актиниды? Каким путем их можно перевести в раствор? Приведите уравнения реакций.
15. Какие изотопы урана используются в ядерной энергетике? Опишите основные стадии получения металлического урана, используемого в ядерной энергетике.

16. Рассмотрите способы получения первых пяти актинидов в свободном состоянии.

17. Укажите состав оксидов, образующихся при сгорании металлов в кислороде.

18. Какие оксиды урана известны? Опишите их строение и степени окисления урана.

19. Сравните химию актинидов (III) с химией лантаноидов (III).

20. Охарактеризуйте химию тория (IV).

21. Опишите химию протактиния и нептуния (V).

22. В виде каких ионов в водном растворе существуют U(VI), Np(VI), Pu(VI)? Каково геометрическое строение этих ионов?

23. Приведите примеры важнейших комплексных соединений урана(VI). Какие координационные числа и координационные полиэдры реализуются в этих соединениях?

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

1. Металлический уран и плутоний можно получить восстановлением из фторидов с помощью

а) CO ; б) S; в) Ca; г) SO₂ ; д) Hg.

2. Из указанных актинидов степень окисления +4 наиболее характерна для

а) Th и Pu; б) Pa и Np; в) U; г) Ac; д) Am.

3. Из указанных актинидов степень окисления +5 наиболее характерна для

а) Th и Pu; б) Pa и Np ; в) U; г) Ac; д) Am.

4. Для урана наиболее характерна степень окисления

а) 3; б) 4; в) 5; г) 4 и 5; д) 6.

5. Из указанных соединений восстановителем является

а) AcCl₃ ; б) ThCl₃ ; в) UO₂(NO₃)₂ ; г) UO₃ ; д) Pa₂O₅ .

6. В результате ряда последовательных радиоактивных распадов (8α и 6β) ядро U²³⁸ превратится в ядро

а) Bi²¹⁴ ; б) Pb²⁰⁶ ; в) Pb²⁰⁸ ; г) Pb²¹⁰ ; д) Pb²¹⁴ .

7. В результате ряда последовательных радиоактивных распадов (6α и 4β) ядро Th²³² превратится в ядро

а) Bi²¹² ; б) Pb²⁰⁶ ; в) Pb²⁰⁸ ; г) Pb²¹⁰ ; д) Pb²¹² .

8. В результате ядерной реакции $U^{238}(\alpha, 2n)$ образуется изотоп

а) Pu^{240} ; б) Np^{240} ; в) Am^{240} ; г) Cm^{240} ; д) Pu^{238} .

9. Какое утверждение ошибочно:

а) нептуний и плутоний - наиболее распространенные в земной коре актиниды;

б) в ряду актинидов с увеличением порядкового номера размеры атомов монотонно уменьшаются ("актиноидное сжатие");

в) в химических превращениях актинидов (от Th до Cm) принимают участие 5f, 6d и 7s-электроны;

г) при α -распаде ядро нового элемента имеет заряд на две, а массу - на четыре единицы меньше исходного;

д) период полураспада $T_{1/2}$ - это промежуток времени, за который происходит распад половины имеющихся радиоактивных ядер.

10. Какое утверждение ошибочно:

а) для всех актинидов, как и для лантаноидов, известна степень окисления +3;

б) берклий и последующие актиниды по свойствам очень похожи на соответствующие лантаноиды;

в) актиниды от тория до кюрия проявляют переменную степень окисления;

г) из всех актинидов только нептуний не является радиоактивным;

д) при β -распаде радиоактивное ядро испускает электрон и в результате заряд ядра увеличивается на единицу.

11. Какое утверждение ошибочно:

а) актиниды в свободном состоянии получают обычно восстановлением фторидов (или хлоридов) металлическим кальцием, натрием или барием, или электролизом расплавов;

б) соединения Th(IV) являются сильными восстановителями;

в) в большинстве кислородных соединений U(VI) имеются почти линейные ионы уранила UO_2^{2+} , сохраняющиеся при различных химических реакциях;

г) родоначальниками трех природных радиоактивных семейств являются изотопы Th^{232} , U^{235} и U^{238} ;

д) при позитронном (β^+) распаде заряд возникающего ядра меньше исходного на единицу.

12. Какое утверждение ошибочно:

а) основной единицей измерения радиоактивности является кюри. 1 кюри - это такое количество вещества, в котором за 1 секунду происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов;

б) γ -излучение обладает большей проникающей способностью, чем β - или α -излучение;

в) соединения U(III) - сильные восстановители;

г) диоксиды урана и тория - тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества;

д) все актиниды в ряду активности металлов размещаются левее водорода и поэтому не растворяются в разбавленных кислотах.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

1. Назовите и охарактеризуйте три структурных типа, известных для большинства металлов.

2. Объясните, почему переход от ГПУ и ГЦК к ОЦК решетке происходит обычно при высоких температурах.

3. Объясните, почему с повышением температуры пластичность металлов обычно увеличивается, а электропроводность уменьшается.

4. Ничтожные количества примесей, иногда порядка нескольких миллионных долей, могут заметно влиять на электропроводность металлов. Предложите объяснение.

5. По какому признаку металлы делятся на типические и переходные?

6. Сколько переходных рядов можно выделить в периодической таблице? Проследите заполнение электронами d-подуровня атомов первого переходного ряда. Чем можно объяснить некоторую нерегулярность электронных конфигураций у хрома и меди?

7. Укажите закономерности изменения характерной степени окисления в подгруппах s- и p-элементов и в подгруппах переходных металлов.

8. Почему для d-металлов наблюдается относительная устойчивость нескольких степеней окисления?

9. Почему наиболее устойчивое состояние окисления ртути, таллия, свинца и висмута на две единицы ниже валентности элементов-аналогов?

10. С чем связано наличие между элементами первого и второго переходных рядов вполне отчетливого различия и отсутствие различия между

соответствующими элементами второго и третьего рядов (Zr и Hf, Nb и Ta, Mo и W, Tc и Re)?

11. Приведите примеры диагонального сходства элементов таблицы Д.И. Менделеева.

12. Почему среди сульфидов металлов встречается гораздо более окрашенных соединений, чем среди оксидов?

13. Почему температуры плавления бикарбонатов металлов обычно ниже температур плавления карбонатов?

14. Дайте объяснение тому факту, что кислоты HMnO_4 , H_2CO_3 , H_2SO_4 и некоторые другие малоустойчивы, в то время как соответствующие им соли вполне устойчивы.

15. Дайте сравнительную характеристику водородных соединений с одной стороны s- и p-элементов, с другой - переходных металлов.

16. Назовите основные методы получения металлов в технике. Ответ иллюстрируйте примерами.

17. Почему наиболее яркие примеры соединений переменного состава встречаются в химии переходных металлов? Какова природа соединений переменного состава?

18. Чем объясняется особая склонность d-металлов к образованию комплексных соединений, характеризующихся большой устойчивостью?

19. Приведите примеры октаэдрических и тетраэдрических комплексов. Какой тип гибридизации центрального атома соответствует указанному полиэдру?

20. Перечислите ионы d-элементов, для которых характерно образование при координационном числе 4 квадратной конфигурации. Какой тип гибридизации осуществляется при этом центральным атомом?

21. Постройте диаграммы энергетических уровней и покажите (с позиций ТКП), как заселены d-орбитали иона-комплексобразователя в следующих случаях: d^4 , октаэдрическое поле, низкоспиновый комплекс; d^6 , тетраэдрическое поле, высокоспиновый комплекс; d^7 , октаэдрическое поле, высокоспиновый комплекс.

22. Какие соединения называются кластерами? Среди каких классов соединений чаще всего встречаются кластерные? Почему кластеры характерны для элементов второго и третьего переходных рядов?

23. Охарактеризуйте способы получения, свойства и структуру карбониллов металлов. Опишите природу связи в карбонилах с позиций метода ВС.

О т в е т ы

Скандий, иттрий, лантан, актиний

1б.2а.3а.4г.5а.6а.7д.8б.9д.10б.11в.

Лантаноиды

1в.2а.3а.4а.5б.6в.7д.8в.9г.10в.11б.12д.13в.14а.

Титан, цирконий, гафний

1д.2в.3а.4д.5а.6а.7а.8а.9д.10в.11д.12в.13г.14а.15в.16а.17д.
18д.19а.20д.21д.

Ванадий, ниобий, тантал

1д.2а.3а.4д.5а.6б.7г.8в.9а.10в.11а.12б.13б.14г.15д.

Хром, молибден, вольфрам

1а.2б.3д.4в.5б.6д.7в.8в.9в.10а.11а.12в.13а.14а.15в.16в.17в.18д.19б.20б.
21а.22в.23б.24а.25в.26б.27в.28а.29а.30г.31а.32в.33д. 34д.35д.36д.37д.

Марганец, технеций, рений

1д.2а.3д.4б.5а.6а,б.7в.8д.9б.10д.11а.12б.13а.14в.15б.16д.17г.18в.19в.20а.
21д.22в.23г.24б.25д.26г.27д.28д.29д.30д.

Железо, кобальт, никель

1в.2д.3д.4а.5в.6б.7г.8в.9г.10а.11д.12г.13в.14б.

Платиновые металлы

1д.2д.3г.4в(б,а,д).5б.6д.7в.8д.9а.10а.11д.12б.13д.14г.15г.16д.

Медь, серебро, золото

1д.2б.3а.4б.5а.6а.7в.8д.9б.10г.11г.12в.13д.14б.15в.16д.17а.18б.19б.20г.
21г.22д.

Цинк, кадмий, ртуть

1в.2а.3в.4а.5б.6а.7б.8а.9в.10б.11д.12а.13д.14д.15а.16д.17в.18д.

Радиоактивность. Актиниды

1в.2а.3б.4д.5б.6б.7в.8а.9а.10г.11б.12д.

СОДЕРЖАНИЕ

Комплексные соединения.....	3
Скандий, иттрий, лантан, актиний.....	14
Лантаноиды.....	17
Титан, цирконий, гафний.....	21
Ванадий, ниобий, тантал.....	25
Хром, молибден, вольфрам.....	29
Марганец, технеций, рений.....	35
Железо, кобальт, никель.....	40
Платиновые металлы.....	44
Медь, серо, золото.....	47
Цинк, кадмий, ртуть.....	52
Радиоактивность. Актиниды.....	56
Общие свойства металлов.....	59
Ответы.....	61

Технический редактор Т.В. Старостина

ЛР № 020316 от 28.11.91. Подписано в печать 05.06.96. Формат 60 × 84 1/6.

Бумага писчая белая. Печать офсетная.

Объем 3,75 усл. печ. л.; 4,0 уч.-изд. л. Тираж 250 экз. Заказ № 1076.

Издательство "Самарский университет" 443011, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1

ПО "СамВест", 443099, г. Самара, ул. Вепцека, 60