

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»
Институт химии

Автор-составитель
Кожина Л.Ф.

Неорганическая радуга соединений переходных металлов

Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование», профиль «Химия»



Саратов, 2019

Автор - составитель: Кожина Л.Ф. Неорганическая радуга соединений переходных металлов. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов- 2019. – 52 с.

Учебно-методическое пособие отражает содержание и описание занятий раздела «Окрашенные соединения в неорганической химии» дисциплины «Общая и неорганическая химия». Занятия данного раздела выстроены в активных методах, что позволяет создавать условия для углубленного и осознанного обучения, формирования и развития профессиональных компетенций будущего учителя химии.

Предлагаемое пособие составлено на основе обсуждения изученного материала совместно со студентами направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Основой этого пособия является рассмотрение соединений изученных переходных металлов, обладающих окраской, как в твердом состоянии, так и в растворе. Для осознанного усвоения изучаемого материала необходимо выявление причин, обуславливающих окраску химических веществ. Среди соединений переходных металлов можно составить ряды соединений – «радуги», содержащие вещества разных переходных металлов, а можно выделить «радуги» соединений индивидуальных металлов.

Пособие представляет интерес в качестве материала для разработки мероприятий внеклассной работы с учениками. Рекомендуются для использования при прохождении педагогической школьной практики и организации учебно-исследовательской деятельности школьников.

Пособие может быть использовано также преподавателями вузов в качестве примера при разработке занятий в активных формах обучения.

Рекомендуют к печати
Кафедра общей и неорганической химии СГУ

НМС Института химии СГУ

Рецензент
к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии
Акмаева Т.А.

Введение

Неорганическая химия изучает свойства большого числа химических элементов и их соединений. Чтобы разобраться в различных вопросах неорганической химии необходимо помнить, что ***общие периодические закономерности – это фундамент, необходимый для понимания неорганической химии.*** Поэтому необходимо уделять большое внимание закономерностям в изменении реакционной способности элементов и их соединений в зависимости от положения элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

В соответствии с ФГОС ВО необходимо внедрение активных методов в вузовский учебный процесс для повышения качества образования, мотивации студентов к обучению и повышения ответственности студентов за результаты их обучения, повышения эффективности учебного процесса в целом.

Реализация компетентного подхода, заявленного в ФГОС, означает перенос акцента с целей формирования прочных систематизированных знаний к целям формирования способностей к активной профессиональной деятельности. Знания становятся не основной и единственной целью образования, а средством развития профессиональных компетенций студентов.

Проведение занятий в активных методах приводит к изменению системы отношений в учебном процессе: «преподаватель – студент», «студент – учебный материал», «студент – студент». Студент нацелен на конструктивный диалог с преподавателем и другими студентами, способность высказывать и отстаивать свою точку зрения, самодиагностику и самооценку, всесторонний анализ и осмысление информации, выявление особенностей, остающихся недоступными при беглом восприятии информации. Активная самостоятельная работа студентов над учебным материалом, как в аудитории, так и вне аудитории при изучении любой

дисциплины должна организовываться на основе построения занятий в технологии развития критического мышления.

Цели занятия

Основными целями занятий изучаемого раздела являются:

- определение предмета изучения, актуальности и задач изучаемого раздела дисциплины;
- выявление особенностей и связи между понятиями: ионы, ионный радиус, поляризация, поляризуемость, частицы-хромофоры; координационное число, лиганды, атом-комплексобразователь;
- поляризационная теория окраски веществ;
- теория кристаллического поля и окраска соединений;
- основные факторы, определяющие окраску соединений.

Необходимые пояснения

Ко времени изучения данного раздела студенты освоили основные вопросы неорганической химии:

- понятия о веществе, его составе, строении, свойствах, получения и применения;
- понятия о химической реакции, химической системе;
- понятия скорость химических реакций, химическое равновесие, термодинамика, растворы, механизм растворения, концентрация растворов, диссоциация электролитов в водной среде, гидролиз солей.

Обучающиеся достаточно хорошо могут ориентироваться в определенной системе химических знаний.

При изучении данного раздела студенты работают индивидуально, в парах и группах. Группа студентов направления «Педагогическое образование» немногочисленна, имеется возможность общения в ходе занятия с каждым обучающимся.

В настоящее время актуальной является проблема организации самостоятельной работы студентов. Студенты не расстаются с гаджетами и

смартфонами. Практически 100% обучающихся пользуются интернетом через мобильные телефоны. В процессе самостоятельной работы проблема состоит не в том, чтобы найти ответы на поставленные вопросы, а в том, чтобы выделить правильные и достоверные ответы; т.е. умение анализировать получаемую информацию. Запреты на пользование интернетом практически не дают положительного результата, поэтому нужно научить студентов умению разумно работать с глобальной сетью.

При изучении химии переходных металлов студентам ставится задача составить «радугу» из различных соединений, которые они получают при выполнении лабораторных работ, фиксируя полученные результаты с помощью мобильных телефонов. На заключительной стадии занятий студенты выступают с презентаций полученных результатов.

Фронтальная беседа

Обсуждение со студентами вопросов:

– **Можно ли сказать, что свойства веществ определяются природой элементов, образующих данное вещество?**

- **Что такое цвет?**

- **Можно ли установить взаимосвязь окраски вещества со строением и его свойствами?** Типичный ответ студентов: *взаимосвязь окраски вещества со строением и свойствами существует для растворов комплексных соединений*

– **Какие теории применяются для объяснения окраски соединений в твердом состоянии и в растворе?** Чаще всего студенты отвечают, *что единой теории, объясняющей окраску веществ, они не знают.*

– **Как можно прогнозировать свойства веществ по окраске?** *Зная, какую окраску имеют конкретные катионы и анионы в водных растворах, можно предсказать окраску аналогичных соединений и длину волны максимума поглощения в спектре поглощения.*

- Одной из главных причин проявления окраски вещества является растворимость?

В результате беседы преподавателя со студентами определяется область изучаемого материала – *цвет это специфическая характеристика вещества.*

Осмысление

Вопрос:

– Какие дисциплины тесно связаны с темой изучаемого раздела?
(Студенты называют различные разделы химии, но чаще всего не называют химию твердого тела и кристаллохимию).

Сообщение преподавателя. При изучении химии металлов и их соединений неоднократно обращают внимание, что среди них встречается большое число веществ, обладающих характерным цветом. Однако цвета как такового не существует.

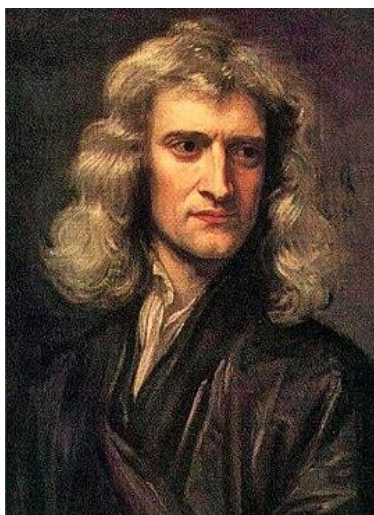
Цвет – качественная субъективная характеристика электромагнитного излучения оптического диапазона, определяемая на основании возникающего физиологического зрительного ощущения и зависящая от ряда физических, физиологических и психологических факторов.

Цвет - это свойство тела вызывать определенные зрительные ощущения в соответствии со спектром пропускаемого телом излучения.

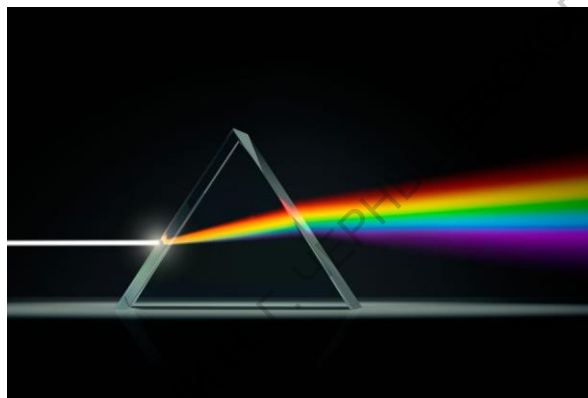


Другими словами, цвет – это *ощущение*, которое получает человек при попадании ему в глаз световых лучей. Поток света с одним и тем же спектральным составом вызывает разные ощущения у людей в силу того, что у них различаются характеристики восприятия глаза, и для каждого из них

цвет будет разным. Отсюда следует, что споры, «какой цвет на самом деле», бессмысленны - смысл имеет только измерение того, каков «на самом деле» состав излучения.



И.Ньютон (1643-1727 г)



Призма Ньютона

И. Ньютон (1643-1727 г) исследовал поток света и обнаружил 7 цветов спектра, то есть обычный свет состоит из лучей разных цветов, пространственно разделяющихся и у каждого луча свой показатель преломления и свой угол отклонения. В наибольшей степени преломляются лучи с короткими длинами волн – фиолетовые и синие; а слабее – лучи, длины волн которых больше – красные. Ощущение цвета возникает в мозге человека при возбуждении и торможении цветочувствительных клеток-рецепторов глазной сетчатки. У человека 3 вида сенсоров - рецепторов, различающихся по чувствительности и каждый из которых отвечает за восприятие одного цвета - «красного» (750 нм); «зеленого» (540 нм); «синего» (440 нм). Каждое ощущение человека может быть представлено в виде суммы ощущений этих 3-х цветов – «трехкомпонентная теория цветового зрения». Именно изменение цвета помогает выделить блок качественных реакций на различные катионы и анионы (обсуждается таблица качественных реакций на определение наиболее распространенных катионов и анионов).

Глаз человека – орган, дающий возможность видеть окружающий мир. Наибольшее количество информации человек получает с помощью органов зрения. И только часть от увиденного (приблизительно 40%) остается в памяти человека.

Рефлексия

Задания по итогам беседы. Студентам предлагается продолжить фразу (индивидуально): «По моему мнению, в данном разделе дисциплины «Общая и неорганическая химия» мы будем изучать...». Затем происходит обсуждение в группе общей формулировки.

В группу студентов предлагается 6 утверждений. У каждого утверждения поставьте значок: «+» – согласен, «-» – не согласен, «?» - сомневаюсь.

1. Различные молекулы химических соединений, комплексные группировки могут отличаться составом или взаимным расположением атомов (изомеры).

2. Окраска вещества определяется положением элемента в периодической системе (электронной конфигурацией внешнего энергетического уровня).

3. У каждого кристалла существует своя, свойственная лишь ему, определенная кристаллическая решетка.

4. Окраска вещества зависит от природы катиона.

5. Окраска вещества зависит от природы аниона.

6. Окраска вещества зависит от природы растворителя.

Образец формы ответа:

Фамилия студента _____

Утверждение	1	2	3	4	5	6
Ответы						

Обсуждение ответов студентов.

Задание. Студенты группы получают набор вопросов:

- 1. Что такое цвет?**
- 2. Почему вещество кажется нам белым, черным или цветным?**
- 3. Укажите последовательность спектральных цветов.**
- 4. Охарактеризуйте взаимосвязь длины волны и энергии.**
- 5. Дайте определение понятиям поляризация и поляризуемость.**
- 6. Раскройте смысл понятий: ионный радиус, заряд иона.**

Предлагаемые вопросы направлены на углубление и систематизацию материала, ранее изученного в физике и в разделе общей химии. В ходе беседы-дискуссии происходит выяснение возможности студентов ответить на задаваемые вопросы и обсуждение ответов. На какие-то вопросы студенты уже могут ответить, а на какие-то – пока нет.

Осмысление

Материал изучаемого раздела приведен ниже.

Каждый из нас видел радугу после дождя. Сколько радости и детям, и взрослым доставляет радуга на небе, однако, она появляется только в том случае, если солнечные лучи отражаются в капельках воды и возвращаются в глаз человека разноцветным спектром.



Рисунок 1 - Радуга – одно из наиболее завораживающих явлений природы

Видимый свет представляет собой электромагнитное излучение, длина волны которого находится в пределах от 400 до 700 нм. Энергия этого излучения обратно пропорциональна его длине волны:

$$E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot c / \lambda,$$

где N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

h – постоянная Планка, равна $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с

c – скорость света, равная $3,0 \cdot 10^8$ м/с

λ – длина волны максимума поглощения, м

Для определения длины волны максимума поглощения используют формулу:

$$\lambda = N_A \cdot h \cdot c / E$$

Цвета спектра создаются световыми волнами различной длины. Каждому цвету соответствует своя длина волны.

Томас Юнт (1773-1829 г) первым измерил длины волн разных цветов.

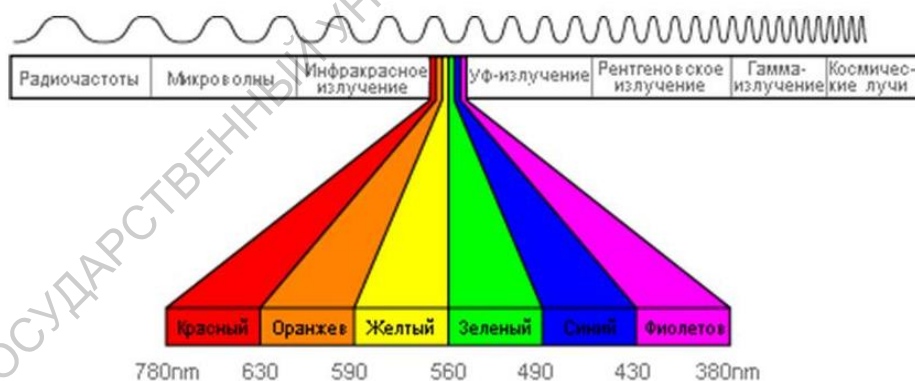
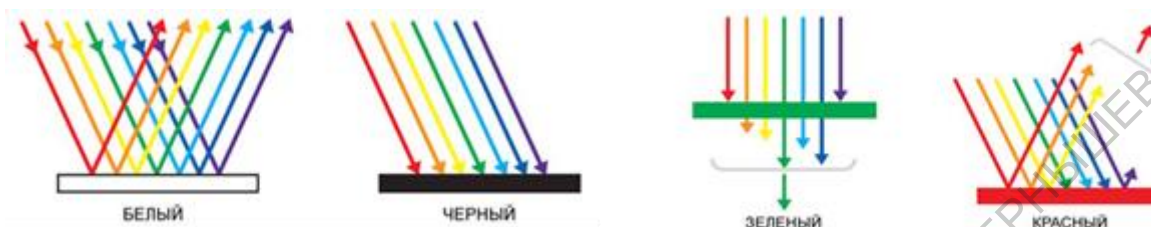


Рисунок 2 – Спектр цветов, воспринимаемый глазом человека и соответствующие длины волн

Глаз человека – сложная оптическая система. Оптика глаза – это окно, в которое поступают кванты света. Сетчатка глаза и мозг человека делают полученное изображение четким, объемным, цветным и осмысленным. Когда образец какого-либо вещества освещается светом, в глаз человека поступают

отраженные от него лучи всех не поглощенных образцом цветов. Если образец поглощает свет всех длин волн, лучи от него не отражаются, и такой предмет кажется нам черным. Если же образец вообще не поглощает свет, человек воспринимает его как белый или бесцветный, что понятно из нижеприведенной схемы:



Если образец поглощает все лучи кроме оранжевого, то он кажется нам оранжевым. Возможен и другой вариант - образец кажется оранжевым и тогда, когда в газ человека попадают лучи всех цветов, кроме голубого. И наоборот, если образец поглощает только оранжевые лучи, он кажется голубым. Голубой и оранжевый цвет называются *дополнительными*. Ниже представлена таблица основных и дополнительных цветов.

Таблица 1. Основные и дополнительные цвета

Цвет поглощаемого излучения	красный	оранжевый	желтый	зеленый	голубой	фиолетовый
Дополнительный цвет	зеленый	голубой	фиолетовый	красный	оранжевый	желтый

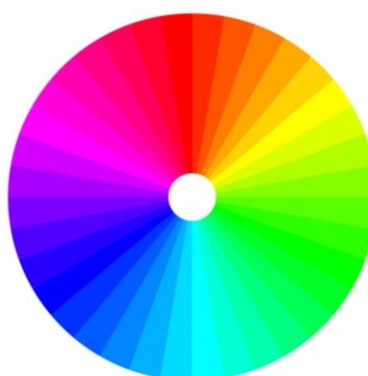


Рисунок 3 – Круг дополнительных цветов

Последовательность спектральных цветов: каждый охотник желает знать где сидит фазан.

К основным цветам относятся: красный, синий, желтый. К дополнительным – зеленый, оранжевый, фиолетовый.

Красный – цвет созидания и жизни, солнца и огня; символ власти и силы. На старославянском языке означает «самый лучший»; символизирует энергию; возбуждает и усиливает эмоции человека; цвет праздника. Все революционные флаги имеют красный цвет; этот цвет связан с веселым и радостным настроением человека. Все значимые даты календаря отмечены красным цветом.

Синий цвет – символизирует вечность, постоянство, верность, стабильность, мудрость. Цвет неба и моря. Вглядываясь в них, человек размышляет о вечности, смысле жизни. Краска синего цвета в давние времена считалась наиболее дорогой, так как ее длительное время получали из драгоценного камня лазурита; поэтому одежду синего цвета носили только богатые люди. В геральдике синий цвет символизирует честность, целомудрие, верность, свободу, объединение; синий цвет присутствует на государственных флагах многих стран. Синий цвет почитаем с древности. В Египте внутренние стены пирамид были окрашены в синий цвет. В синем цвете изображались боги Кришна и Будда.

Желтый - цвет солнца, тепла, радости и богатства; цветовое воплощение энергии, движения; оказывает стимулирующий эффект на человека; цвет золота; выражает потребность человека в развитии. В Китае желтый цвет символизировал одновременно жизнь и смерть. Обитель мертвых называли «Желтыми ключами», и в то же время «желтый журавль» аллегория бессмертия. Вместе с красным и синим желтый цвет составляет основную цветовую тройку; желтый цвет невозможно получить методом смешивания каких-либо других цветов. Этот цвет наполняет человека жизненной энергией, как Солнце наполняет энергией все живое на Земле. В

арабском языке существует выражение «желтая улыбка», что означает неискренность, лживость улыбки. В православной иконописи желтый цвет символизирует золото, свет и любовь Бога.

Зеленый – самый распространенный цвет в природе. Цвет весны и возрождения. Глаз человека воспринимает его как наиболее благоприятный и спокойный; различает оттенки зеленого цвета при изменении длины волны в 1 нм.

Оранжевый – цвет жизненной энергии и непрерывного движения; отражает радость и счастье; образуется при смешении основных цветов: **красного** и **желтого**.

Фиолетовый – образуется при смешении основного **красного** и дополнительного **зеленого** цветов. Символом фиолетового цвета считают сову - символ мудрости и мистики. Все кардиналы носили перстни с фиолетовым изумрудом.

Множество оттенков образуется в процессе смешения основных цветов. Глаз человека, в основном, воспринимает до 150 оттенков цвета. Эта способность определяется индивидуальностью человека.

Таблица 2. Взаимосвязь длины волны с поглощаемым цветом и окраской вещества

<i>Длина волны, нм</i>	<i>Спектральный (поглощаемый) цвет</i>	<i>Окраска вещества (дополнительный цвет)</i>
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435-480	Синий	Желтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580-595	Желтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Сине-зеленый
730-760	Пурпурный	Зеленый

Сами предметы не имеют цвета и обретают его лишь при освещении. В темной комнате человек не видит и не различает цветов, потому что их нет. Там где нет света, возникновение цвета невозможно. Цвет предмета зависит от источника освещения и от молекулярной структуры вещества, из которого состоит объект. Цвет является специфической характеристикой вещества; именно цвет дает возможность получить информацию о его составе и строении. Единой теории цвета нет. Как известно, любое вещество состоит из атомов, молекул или ионов - упорядоченных систем элементарных частиц, «внешнюю» часть которых составляют электронные оболочки. Состояние электронных оболочек определяется энергетическими уровнями атома и их заполненностью электронами, т.е. валентным состоянием элемента. Цвет большинства неорганических соединений обусловлен подвижностью электрона и возможностью его перехода при поглощении энергии на свободные подуровни, в общем, электронными переходами и переносом заряда от атома одного элемента к атому другого элемента. Чем больше электронов в атоме, тем ближе друг к другу находятся электронные уровни, тем меньше различие в энергии этих уровней и соответственно для перехода электрона требуются кванты света с меньшей энергией. Неравномерное поглощение света разными слоями минералов является причиной полосатой цветовой окраски веществ (Рис.4), в которых имеются *элементы (частицы) хромофоры*:

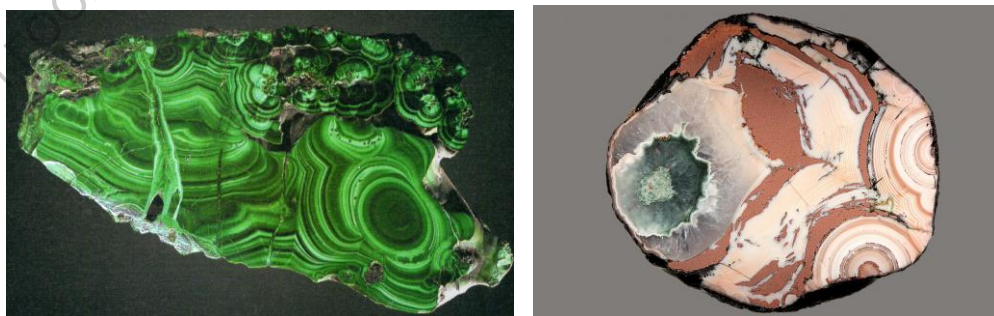


Рисунок 4 - Минерал малахит $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и медные «слои» а агате

В твердом веществе молекулы располагаются в пространстве не беспорядочно, а строго закономерно для каждого вещества. Чтобы уловить эту закономерность, нужно в трехмерном пространстве мысленно соединить центры молекул пересекающимися прямыми линиями. При этом получится пространственный каркас, который называют *кристаллической решеткой*. Точки, в которых линии пересекаются, называются *узлами* кристаллической решетки. Кристаллическая решетка (структура) – *геометрически правильное расположение частиц твердого вещества в пространстве*.

Влияние структуры вещества на цвет: многим известен такой факт, что вещества, обладающие различной кристаллической структурой, различаются по окраске. Например, хромат свинца $PbCrO_4$ с *моноклинной* структурой характеризуется темно-желтой окраской (Рис. 5), а вещество *ромбической* структуры имеет светло-желтую окраску.



Рисунок 5 – Образцы минерала крокоита $PbCrO_4$

Цвет оксида меди (I) Cu_2O (Рис.6), который образуется при восстановлении растворов солей меди (II) в присутствии избытка щелочи зависит от размера образующихся частиц (чем больше размер частицы, тем более красная окраска):

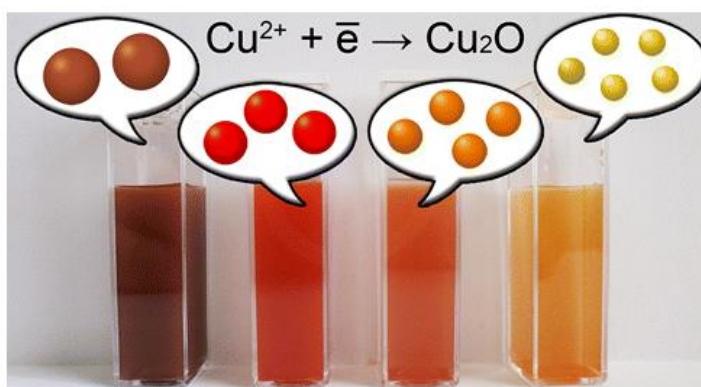


Рисунок 6 – Образцы оксида меди (I) Cu_2O

Полиморфизмом называется существование различных кристаллических структур одного и того же вещества при разных термодинамических условиях.

Явление изоморфизма – это способность образовывать общие кристаллические решетки со структурой одного из компонентов.

При изучении явления изоморфизма установлены следующие закономерности:

- изоморфные смеси образуются, если ионные радиусы взаимозамещающихся ионов различаются не более, чем на 15% от меньшего значения;
- «правила диагоналей», согласно которому объясняются близость ионных радиусов и изоморфная взаимозаменяемость катионов, расположенных в периодической системе элементов по диагонали, например, Na и Ca, Ca и Y, Sc и Zr, Ti и Nb и т. д.;
- способность к образованию изоморфных смесей уменьшается с увеличением различия в величинах электроотрицательности атомов. Различие в величинах электроотрицательности должно быть меньше 0,4.
- правило *полярности* (направленности) Гольдшмидта:

а) В случае *изовалентных* замещений ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию. Например, Na^+ ($r = 1,02 \text{ \AA}$) должен

охотнее замещать K^+ ($r = 1,38 \text{ \AA}$) в KCl , чем более крупный K^+ будет замещать Na^+ в $NaCl$.

б) В случае *гетеровалентных* замещений ион с бóльшим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом, занимающий ту же кристаллографическую позицию. Например, Mg^{2+} может замещаться на Sc^{3+} , а обратное замещение маловероятно ($r_{Mg(2+)} = 0,72 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6), $r_{Sc(3+)} = 0,75 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)).

Бесцветные кристаллы могут приобрести окраску из-за нарушения идеальности кристаллической решетки (дефект кристаллической решетки). Вещество может приобрести окраску и в том случае, если оно состоит из ионов, способных к поляризации.

Поляризация – процесс электростатического воздействия на частицу (атом, молекулу, ион), при котором происходит смещение электрических зарядов.

Поляризуемость - способность вещества приобретать электрический дипольный момент при воздействии внешнего электрического поля.

Поляризуемость характеризует способность молекулы становиться более полярной в результате внешнего электрического поля.

Поляризуемая способность и поляризация ионов в соответствии с **правилом Фаянса** зависят от *заряда, размера и типа иона*:

1 – чем больше заряд иона, тем больше его поляризующее действие и меньше поляризация;

2 – при одном и том же заряде поляризующее действие иона тем больше, чем меньше его размеры; поляризация больше, чем больше размер иона;

3- поляризуемая способность катиона выше, если он не имеет электронную конфигурацию ближайшего благородного газа, которая экранирует заряд ядра и препятствует поляризации аниона;

4 – катионы d-элементов (при одном и том же заряде и близком радиусе) обладают большей поляризующей способностью и больше поляризуются, чем катионы s – и p-элементов.

Общие закономерности в изменении ионных радиусов такие, как и для атомных радиусов:

- ионные радиусы увеличиваются по группе сверху вниз;
- радиусы ионов одинакового заряда уменьшаются по периоду;
- если ион может существовать в разном координационном окружении, то его ионный радиус увеличивается с ростом координационного числа;
- если элемент может образовывать катионы с различным зарядом, то для данного координационного числа его ионный радиус уменьшается с увеличением заряда;
- образование положительно заряженных ионов связано с отдачей части электронов, а значит с увеличением притяжения ядра для оставшихся электронов, то катионы обычно меньше по размеру, чем анионы для элементов с близкими атомными номерами.

Общая закономерность: все анионы имеют больший размер, чем исходные атомы; катионы имеют меньший размер, чем исходные атомы.

Увеличение радиуса при образовании аниона это результат более сильного электронного отталкивания в анионах по сравнению с нейтральным атомом. Уменьшение радиуса катиона по сравнению с исходным атомом происходит не только из-за понижения электронного отталкивания при потере электронов, но также из-за того, что катион обычно образуется в результате потери валентных электронов. При этом остается наиболее компактная замкнутая внутренняя электронная оболочка.

Катионы в высших степенях окисления стабилизируются большими по размеру анионами. Большие по размеру катионы стабилизируют большие анионы.

Таблица 4. Ионные радиусы некоторых ионов (А°)

IA	IIA	IIIA	VA	VIA	VIIA
Li⁺ 0,59(4) 0,76(6)	Be²⁺ 0,27(4)	B³⁺ 0,12(4)	N³⁻ 1,71	O²⁻ 1,35(2) 1,38(4) 1,40(6) 1,42(8)	F⁻ 1,28(2) 1,31(4) 1,33(6)
Na⁺ 0,99(4) 1,02(6) 1,16(6)	Mg²⁺ 0,49(4) 0,72(6) 0,89(8)	Al³⁺ 0,39(4) 0,53(6)	P³⁻ 2,12	S²⁻ 1,84(6)	Cl⁻ 1,67(6)
K⁺ 1,38(6) 1,51(8) 1,59(10) 1,60(12)	Ca²⁺ 1,00(6) 1,12(8) 1,28(10) 1,35(12)	Ga³⁺ 0,62(6)	As³⁻ 2,22	Se²⁻ 1,98(6)	Br⁻ 1,96(6)
Rb⁺ 1,49(6) 1,60(8) 1,73(12)	Sr²⁺ 1,16(6) 1,25(8) 1,44(12)	In³⁺ 0,79(6) 0,92(8)		Te²⁻ 2,21(6)	I⁻ 2,06(6)
Cs⁺ 1,67(6) 1,74(8) 1,88(12)	Ba²⁺ 1,49(6) 1,56(8) 1,75(12)	Tl³⁺ 0,88(6)			

**В скобках (...) указаны координационные числа ионов*

Ионные радиусы частиц, образованных разными элементами, которые принимают участие в образовании химических связей, можно сравнивать только при условии, что они образуют соединения с одинаковым типом химической связи и одинаковым координационным числом элемента.

Ион кислорода поляризуется легче, чем фторид-ион, т.к. у него меньше положительный заряд ядра и больше радиус иона:

Ион	${}_{9}\text{F}^-$	${}_{8}\text{O}^{2-}$
Радиус, Å°	1,28(КЧ = 2) 1,33(КЧ = 6)	1,35(КЧ = 2) 1,40(КЧ = 6)

Анион серы (S^{2-}) деформируется еще легче, т.к. у него число внутренних слоев больше, и соответственно больше ионный радиус.

Катионы цинка, алюминия имеют достаточно большие радиусы, но не способны к деформации, т.к. они имеют значительные положительные заряды.

Для одного и того же элемента, т.е. при одинаковой исходной электронной конфигурации атома, радиус катиона меньше, чем радиус аниона:

Ион	Pb^{4-}	Pb	Pb^{2+}	Pb^{4+}
Радиус, Å°	2,15	1,74	1,18	0,84

Наблюдаемый эффект обусловлен снижением притяжения внешних электронов к ядру аниона и увеличением эффекта экранирования за счет внутренних электронов.

Взаимное влияние катионов и анионов позволяет варьировать оттенки цвета. Ионы, имеющие незавершенные электронные оболочки, в большинстве случаев, образуют окрашенные соединения. Установлено, что если анион не способен к сильной поляризации, то цвет вещества определяется катионом и соответствует окраске катиона в водном растворе.

Поляризация ионов понижает способность ионных соединений диссоциировать на ионы. Увеличение поляризационного эффекта сопровождается понижением растворимости. В качестве примера студентам предлагается рассмотреть галогениды серебра.

Задание. Используя таблично-справочные данные, заполните ниже приведенную таблицу:

Вещество	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Растворимость, моль/л				
ПР				
Цвет				

После обсуждения приведенных данных, студенты отмечают, что в ряду галогенид-ионов наблюдается увеличение радиуса иона, соответственно происходит *увеличение поляризации*, что сопровождается *усилением интенсивности* цвета и *уменьшением растворимости* веществ.

Рефлексия

Вопросы:

- От каких факторов зависит величина ионных радиусов? Можно ли радиусы ионов, определенные для одного вещества (или группы веществ), переносить на другие вещества (или группы веществ)?**
- Что можно определить с помощью таблиц ионных радиусов?**
- Демонстрация таблиц, обсуждение информации, которую они предоставляют.**

Задание. Студентам предлагается составить таблицу для различных окрашенных неорганических соединений изученных переходных металлов следующего вида:

Цвет	Оксид	Гидроксид	Соль
<i>Красный</i>			
<i>Оранжевый</i>			
<i>Желтый</i>			
<i>Зеленый</i>			
<i>Голубой</i>			
<i>Синий</i>			
<i>Фиолетовый</i>			

Среди простых веществ переходных элементов – металлов следует отметить два металла (Рис.7), обладающих окраской:



а)



б)

Рисунок 7 – Образцы золота (а) и меди (б)

Золото широко используют для изготовления украшений, медь – для изготовления посуды, сплавов. Интересно, что цвет меди зависит от способа получения (Рис.8): красный цвет меди обусловлен наличием в ней следовых количеств растворенного кислорода. Желтый оттенок изделий из меди связан с изготовлением их из меди, полученной в результате многократной вакуумной возгонки (с минимальным количеством растворенного кислорода):



Рисунок 8 – Изделия из меди

В природе широко распространены минералы, содержащие соединения хрома, например, известно более 40 хромсодержащих минералов, наиболее распространенные из них *хромитинели*, основой которых является хромат

$FeCr_2O_4$, крокоит $PbCrO_4$, волкоскоит $Cr_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, уваровит $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$, вокеленит $Pb_2Cu[CrO_4]PO_4$, феникохроит $Pb_3O(CrO_4)_2$.

Минералы, используемые при изготовлении украшений:



Изумруды $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ - драгоценные камни высшего класса ценности. По составу минерал является алюмосиликатом бериллия.

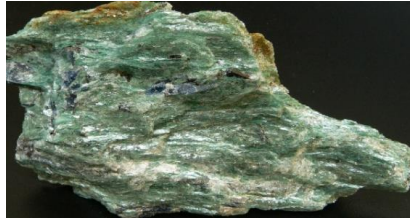


Насыщенную зеленоватую окраску изумруды придает примесь хрома (до

Рубин Al_2O_3 - с примесью ионов Cr^{3+} от 2 до 4%.



Крокоит $PbCrO_4$ - красновато-оранжевая окраска. Крокоит не имеет самостоятельного промышленного применения и является спутником свинцовых руд, но благодаря своей редкости и красоте считается ценным коллекционным минералом.



Уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ - разновидность граната ярко-зеленого цвета. Яркий цвет этого минерала связан с присутствием **хрома**. Его классифицировал и подробно описал химик Герман Гесс, дав ему имя в честь графа Сергея Уварова. Красота камня по достоинству была оценена императрицей Екатериной, крестной матерью графа, позже ставшего президентом Российской Академии наук. Уваровит имеет несколько имен: императорский камень, уральский изумруд, хромистый гранат, траутвинит.

Волконскоит $\text{Cr}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - ценность данного минерала в том, что из него получают волконскоитовую краску, цвет которой может быть *изумрудным, оливковым, насыщенно-зеленым*. Краска из волконскоита позволяет получить необычный, глубокий, сложный цвет, который очень ценят художники. По окончании высыхания на краске образуется защитная пленка, которая предохраняет рисунок от воздействия влаги, органических растворителей, сернистого газа и сероводорода. Сам волконскоит выдерживает нагрев до 1500°C . Волконскоит в средневековье имел высокую ценность, его часто использовали живописцы. Известный художник Пабло Пикассо для создания картин пользовался красками из этого минерала.



Фуксит $K(Al,Cr)_3Si_3O_{10}(OH)_2$ - **зеленый** авантюрин. В природе очень распространен. Свое название получил в честь минералога И. Фукса. В составе минерала присутствуют чешуйки слюды. Именно они заставляют фуксит блестеть. Камень фуксит одновременно сочетает два свойства: твердость и эластичность. При обработке минерала его отшлифованная поверхность начинает очень красиво блестеть, переливаясь всеми оттенками. Но ювелиры редко используют фуксии для украшений. Минерал плохо переносит контакт с агрессивной окружающей средой. Поэтому бусы или браслеты могут тускнеть, расслаиваться, терять привлекательность. В основном он идет на изготовление статуэток и декоративных подставок, интерьерных поделок.



Хромдиопсид (полудрагоценный камень) $Ca(Mg,Cr,Al)[(Si,Al)_2O_6]$ - уникальный самоцвет представляет собой редкую разновидность диопсида сочного **зеленого** цвета с примесью хрома. Именно содержание хрома (до 2%) обеспечивает камню богатую гамму **зеленого** цвета. Название камня в переводе с греческого звучит как «двойной облик» благодаря визуальному эффекту раздвоения граней (дихроизм) и способности менять оттенок под

разным углом зрения. Хромдиопсид высоко ценится в ювелирном производстве благодаря насыщенному зеленому цвету различной густоты и стеклянному блеску.



Кеммерерит $(\text{Mg,Cr})_6[(\text{OH})_8\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ - весьма хрупкий камень цвета **фуксии**. Чтобы сделать из него ювелирное украшение, мастеру нужно приложить всю свою щепетильность и точность, т.к. при обработке камень легко крошится и стирается. По этой причине стоимость обработанного минерала крайне высока. Кеммерерит является исключительно коллекционным минералом, по большей части из-за присущего ему *александритового эффекта*. *Александритовый эффект* – способность некоторых минералов менять цветовые характеристики под световым воздействием. В редких случаях кеммерерит может быть использован, как поделочный минерал в декоративно-прикладном ремесле, для инкрустации мелкими кристаллами предметов быта, посуды или коллекционных украшений, при условии, что предметы не будут использованы по их прямому назначению.



Хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - минерал довольно популярен у ювелиров. Интересная окраска камня, простота в обработке и невысокая цена позволяют использовать его во многих видах украшений:



Изменение радиуса и заряда иона позволяет предсказать окраску веществ по положению элемента в периодической таблице Д.И.Менделеева. То есть, можно прогнозировать наличие или отсутствие цвета у того или иного ионного соединения, состоящего из конкретных катионов и анионов.



а)



б)



в)

Рисунок 9 - Лимонит (бурый железняк) – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а и б);
 пирит (серный колчедан, железный колчедан, кошачье золото) – FeS_2 (в)

Задание. Используйте установленные закономерности для объяснения свойств и окраски соединений кадмия и ртути:

Вещество	Растворимость, моль/л	ПР	Цвет
CdS			
HgS			
HgSe			

Для обоснования полученных данных можно использовать фото соответствующих минералов: сульфид кадмия желтый или оранжево-красный, интенсивность окраски которого зависит от наличия примесей:



Рисунок 10 – Образцы сульфида кадмия CdS

Образец киновари – сульфида ртути HgS красного цвета. При осаждении из растворов образуется черная форма; *красная форма образуется при высокотемпературном синтезе.*



Рисунок 11 – Образец сульфида ртути HgS

При изучении химии значительное внимание уделяют минералам, в виде которых химические элементы находятся в природе. В комплекте оборудования химического кабинета образовательного учреждения и набора дидактических материалов обязательно имеются коллекции минералов. Преподаватель химии демонстрирует их при объяснении нового материала и при этом обязательно обращает внимание, что среди разнообразных соединений встречается большое число веществ, обладающих характерным цветом, однако наличие минералов, используемых в ювелирном деле отсутствуют. Познакомиться с ними можно на геологическом факультете СГУ.

Отдельно стоит остановиться на оксиде кремния SiO₂, известного как кремнезем. Это самый распространенный минерал на Земле.

Диоксид кремния существует в виде различных модификаций: *кристаллической, аморфной и стеклообразной*. Наиболее распространенной кристаллической формой является **кварц**. Монокристаллы кварца – прозрачны, бесцветны (горный хрусталь) или окрашены (аметист, агат, яшма и др.).



Знаете ли Вы?

Минерал - горный хрусталь знали еще древние греки в 1 в. Самый крупный из найденных до сих пор кристаллов кварца весил 1,5 т.

Кварц (SiO_2) широко известен не только как породообразующий минерал, но и как *ювелирно-поделочный камень*. Минералы и горные породы – неотъемлемая часть окружающей природы. Прозрачные и яркие камни (драгоценные и полудрагоценные камни) поражали воображение людей и они наделяли их магической силой.



Знаете ли Вы?

Первый в мире минералогический заповедник – Ильменский заповедник на Южном Урале - был создан в 1920 году

Минералы могут образовываться по-разному. Часть минералов кристаллизуется из огненножидких расплавов и газов в недрах Земли, другие из лав, излившихся при извержении вулканов на земную поверхность, некоторые возникают из водных растворов при участии живых организмов. Большинство минералов имеет определенный химический состав. Входящие в них примеси способны влиять на физические свойства (в частности, цвет минералов), но они не всегда указываются в химических формулах минералов. Цвет минерала лишь в некоторых случаях может служить

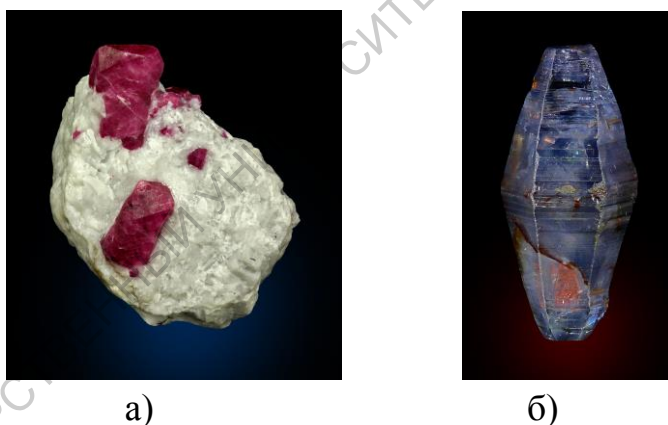
характерным диагностическим признаком минерала. Химические и механические примеси изменяют собственную окраску минерала.

Сообщение преподавателя

Наличие π -электронов в составе частиц (анионов или органических молекул) способствует увеличению поляризации, т.к. они более чувствительны к изменению электрического поля, чем σ -электроны. Такие частицы получили название *хромофоры*.

Хромофоры – это атомы или группы атомов, которые обуславливают цвет химического соединения. Хромофорная теория окраски была предложена в 1878 г немецким ученым Виттом.

Один и тот же хромофор, например ион хрома (III) Cr^{3+} , находясь в разном окружении, создает разный цвет вещества: корунд (Al_2O_3) с примесью **хрома** создает красный цвет рубина (Рис.12):



а) б)
Рисунок 12 – Образцы минерала корунда с примесью хрома – рубин (а) и сапфир(б)

Изменение природы примеси в корунде приводит к **синей** окраске минерала, известного под названием сапфир.



а)



б)



в)

Рисунок 13 - Образцы минерала берилла $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ с примесью *хрома* – изумруд (а), родохрозита (примесь **Mn**) «Королева Альмы» (б), флюорита CaF_2 (в)

Широко распространенными в лабораторной практике являются хроматы и дихроматы калия (K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), в которых ионы $(\text{CrO}_4)^{2-}$ и $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ выполняют функцию хромофоров:



Для хрома наиболее устойчивыми являются соединения в степени окисления +3. Природные минералы обладают в основном различными оттенками зеленого цвета, что обусловлено наличием в их составе частиц хромофоров хрома. Однако не все ионы-хромофоры являются причиной окраски веществ. Ионы, не имеющие неспаренных электронов на d-подуровне (например, Zn^{2+} , Cu^+ , Cr^{6+} , Au^+) не могут быть причиной возникновения окраски. Ионы d-элементов с частично заполненным d-подуровнем создают группу элементов-хромофоров.

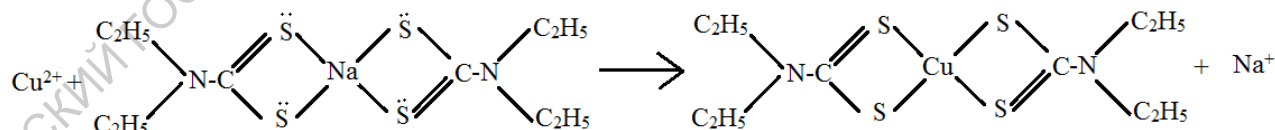
Комплексный ион $(\text{CrO}_4)^{2-}$ является хромофором; происходит смещение электрона от кислорода к хрому за счет поглощения энергии, что и обуславливает возникновение окраски. Такие вещества называются

комплексами с переносом заряда. В сильно кислой среде происходит образование анионов с общей формулой $(Cr_nO_{3n+1})^{2-}$: трихромат-ионы $(Cr_3O_{10})^{2-}$ и тетрахромат-ионы $(Cr_4O_{13})^{2-}$. Процесс конденсации приводит к увеличению интенсивности окраски раствора.

Таким образом, явление переноса заряда возникает при наличии комплексного иона; в нем происходит смещение электрона от атома кислорода к атому металла за счет поглощения энергии, равной разности энергий какой-либо части белого света.

Кроме того, установлена закономерность для органических соединений: способность поглощать свет определяется наличием длинной цепочки сопряженных двойных связей и присоединенных к ней электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. В молекулах с сопряженными двойными связями образуется единое электронное облако (делокализация электронной плотности); степень делокализации увеличивается с ростом длины сопряженной цепочки связей, что вызывает снижение энергии, которая необходима для перехода молекулы в возбужденное состояние. Это сопровождается смещением поглощения в длинноволновую область. Именно этим объясняется окраска комплексных соединений различных катионов с органическими лигандами.

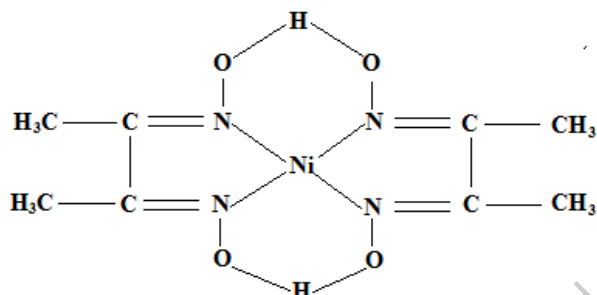
Например, при взаимодействии диэтилкарбамата натрия с ионами меди (II) наблюдается образование комплексного соединения состава



желто-коричневой окраски:

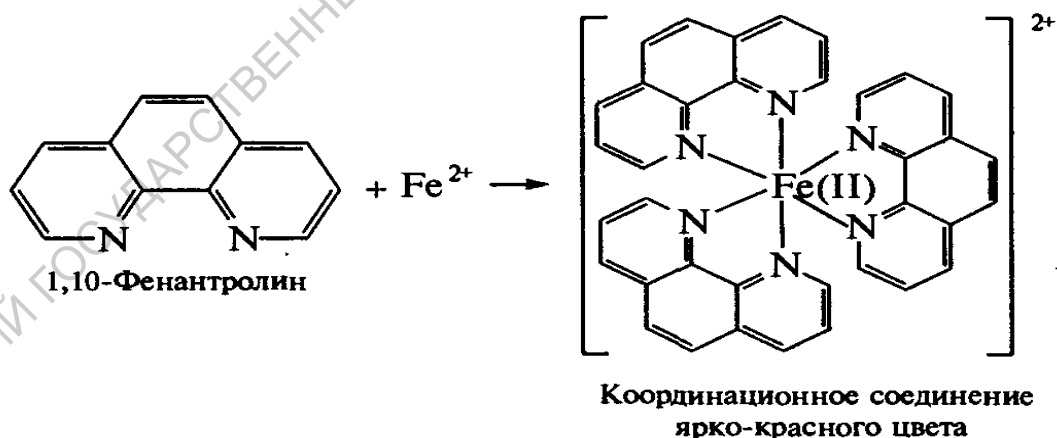


Если к раствору аммиачного комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ добавить несколько капель реагента диметилглиоксима, то происходит переход фиолетово-синего окрашивания в малиново-красное, обусловленное образованием диметилглиоксиматного комплекса никеля, строение которого можно представить:



Образующийся комплекс является более прочным, чем исходное соединение, и происходит реакция конкурирующего комплексообразования. Большая прочность объясняется наличием в его структуре двух пятичленных и двух шестичленных циклических структур.

Взаимодействие 1,10-фенантролина с ионами железа (+2) используется в методах количественного определения:



Неравномерное поглощение света твердым веществом (минералом) является причиной цветовой окраски веществ, в которых в качестве примесей присутствуют различные элементы-хромофоры. Разные энергии переходов

дают различный результат – вещество окрашивается в цвет, дополнительный к поглощенному.

Рефлексия

Задание. Рассмотрите, как меняется окраска при растворении в воде и водном растворе аммиака безводных соединений фторида меди CuF_2 и сульфата меди CuSO_4 . Укажите причину возникновения окраски раствора.

Ожидаемый ответ:

В твердом состоянии эти вещества обладают белой окраской. При добавлении воды происходит образование растворов голубого цвета. Замена плохо деформируемых фторид-ионов F^- и сульфат-ионов SO_4^{2-} на легко поляризуемые молекулы воды H_2O приводит к появлению голубого цвета за счет образования комплексных ионов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Замена молекул воды на молекулы аммиака NH_3 , которые подвергаются поляризации еще в большей степени (легче деформируются), приводит к углублению окраски образующегося раствора, содержащего комплексный катион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Следовательно, причиной изменения окраски является изменение *природы растворителя, который в данном случае проявляет свойства лиганда*



а)



б)



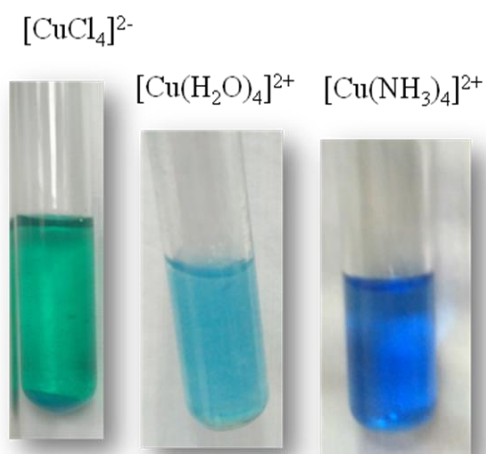
в)

Рисунок 14 - Растворы аквакомплекса меди (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (а), тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (б) и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (в)

В образовании химической связи с ионом-комплексобразователем принимает участие атом кислорода от молекулы воды (в первом случае); и

атом азота молекулы аммиака (во втором случае). Студентам предлагается составить *схему образования комплексной частицы, используя метод валентных связей*.

При изменении природы лиганда окраска медного комплекса $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ изменяется от **зеленого** через **голубой** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ к интенсивно **синему** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ в соответствии со спектрохимическим рядом.



Комплексное соединение	Длина волны	Энергия расщепления
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	730-760 нм	163,28-156,84 кДж
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	580-595 нм	205,51-200,33 кДж
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	560-580 нм	212,85-205,51 кДж

Задание. Укажите окраску растворов водных и спиртовых CuSO_4 и растворов CoCl_2 (водного и солянокислого); оцените влияние природы растворителя (лиганда) на цвет образующегося раствора:

Вещество	Растворитель	Цвет раствора
CuSO_4	H_2O	
CuSO_4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
CoCl_2	H_2O	
CoCl_2	HCl	

При объяснении наблюдаемых явлений, студенты рассматривают состояние катионов меди и кобальта в водных растворах:

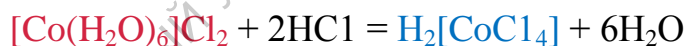


При растворении безводного сульфата меди (белого цвета) в воде наблюдается образование раствора **голубого** цвета, из которого можно получить кристаллогидрат медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Сольватная оболочка катиона меди в спиртовом растворе содержит молекулы спирта, а не воды. Изменение *природы* растворителя вызывает изменение окраски раствора.

Водные растворы солей кобальта, содержащие комплексные ионы $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ поглощают свет с длиной волны 520 нм, растворы окрашены в **красно-розовый** цвет. В растворе соляной кислоты происходит реакция конкурирующего комплексообразования, которая сопровождается образованием новой комплексной частицы:



Этот процесс сопровождается изменением пространственного строения комплексного **иона** (октаэдр переходит в тетраэдр), природы лиганда – лиганд H_2O замещается на хлорид-ионы. При этом происходит изменение природы химической связи между ионом комплексообразователем и лигандом, что и вызывает появление **синей** окраски образующегося раствора.

Знаете ли Вы?

Хлорид меди (II) CuCl_2 в твердом состоянии желто-бурый, хорошо растворим в воде с образованием концентрированных растворов желто-

зеленого цвета, что обусловлено наличием в растворе частиц $[Cu(H_2O)_2Cl_2]$ или голубых разбавленных растворов, содержащих частицы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

Осмысление

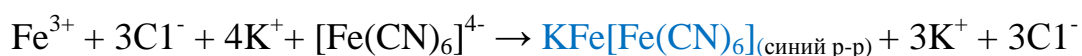
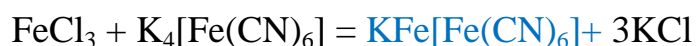
Образованием электронейтральной комплексной частицы $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$ обусловлена *кирпично-красная* окраска раствора (Рис. 15):



Рисунок 15 - Раствор роданидного комплекса железа (III)

В кислой среде, при взаимодействии Fe^{3+} с SCN^- , в зависимости от концентрации роданид - иона и кислотности среды, происходит образование комплексных соединений различного состава, отличающихся сравнительно малой устойчивостью. В действительности образуется одновременно несколько комплексов железа, которые находятся в динамическом равновесии: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $[Fe(SCN)_3]$, $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Данная реакция используется для количественного и качественного определения ионов железа (III).

Среди соединений *синего* цвета обращают пристальное внимание на *берлинскую лазурь* и *турнбулеву синь*. Образование берлинской лазури сводится к взаимодействию, которое можно представить следующими уравнениями:

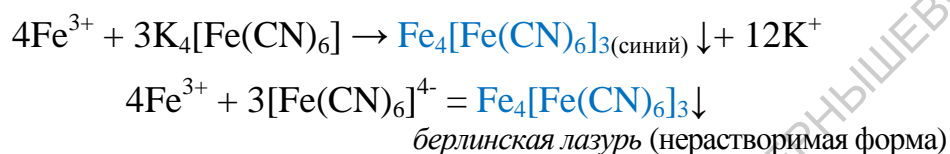


(соотношение реагентов 1:1, образуется **растворимая коллоидная форма «берлинской лазури»**, происходит реакция *не полного* ионного обмена)



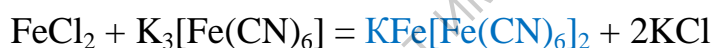
Форма записи краткого ионного уравнения указывает на то, что образующаяся частица $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ находится в растворе в виде молекул, но на ионы не распадается.

Образование **нерастворимой** формы «берлинской лазури» происходит при реакции *полного ионного обмена*:

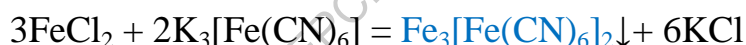


Для образования *турнбелевой сини* можно аналогичным образом записать уравнения реакций:

Растворимая коллоидная форма -



Нерастворимая форма –



Знаете ли Вы?

Многие годы ученых интересовало строение этих веществ и в 20 веке было установлено с помощью современных физико-химических методов исследования: оптической спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и гамма-резонансной (мёссбауэровской) спектроскопии, что берлинская лазурь и турнбулева синь – это одно и то же вещество. Были специально получены осадки, меченные нуклидами железа ^{57}Fe и установлено, что в различных цианидах железа атомы Fe (II) окружены шестью атомами углерода, а в ближайшем соседстве с атомами Fe (III) находятся только атомы азота. Это означает, что шесть цианидных ионов в красителе связаны всегда с атомами железа (II), т.е. правильны формулы $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ для

растворимой формы и $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ – для нерастворимой формы «лазури» или «сини».

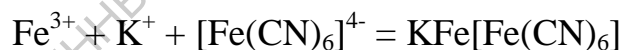
Это интересно!

Понятие *коллоидная форма* вещества вызывает у студентов затруднения. Предлагаем дополнительную информацию:

Условия, необходимые для существования химического вещества в коллоидном состоянии:

- размер частиц колеблется в интервале $10^{-5} - 10^{-7}$ см;
- присутствие в растворе стабилизатора, препятствующего слипанию частиц при их взаимном столкновении
- коллоидные частицы, называемые дисперсной фазой, должны обладать плохой (малой) растворимостью в момент образования.

Структурной единицей коллоидного раствора является **мицелла**. Первой стадией образования мицеллы является процесс, соответствующий взаимодействию ионов:



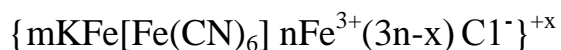
Данное соединение обладает малой растворимостью и характеризуется величиной ПР $KFe[Fe^{+2}(CN)_6] = 9,7 \cdot 10^{-20}$. Растворимость «берлинской лазури» $KFe[Fe^{+2}(CN)_6]$ составляет $4,6 \cdot 10^{-7}$ моль/л или $1,4 \cdot 10^{-4}$ г/л. Указанная растворимость вещества соответствует условию образования коллоидных растворов.

Рассмотрим процесс образования коллоидной частицы берлинской лазури: $KFe[Fe(CN)_6]$ – *агрегат* (кристаллическое вещество). *На нем адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку.* Эти ионы сообщают агрегату электрический заряд и называются *потенциалопределяющими*.

При получении берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$ в условиях избытка $FeCl_3$ ионы Fe^{3+} адсорбируются на поверхности агрегата - частицы малорастворимого вещества $KFe[Fe(CN)_6]$, заряжая их положительно:

$mKFe[Fe(CN)_6] nFe^{3+}$ и образуют ядро мицеллы.

К положительно заряженной поверхности образовавшегося ядра мицеллы притягиваются ионы противоположного знака – хлорид-ионы Cl^- . Часть этих ионов, составляющих адсорбционный слой, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил:



Полученная частица представляет собой коллоидную частицу, которая состоит из ядра вместе с адсорбционным слоем. Остальные противоионы хлорид-ионов связаны с ядром только электростатическими силами. Эти противоионы образуют слой, который называют диффузным:



Полученная частица называется мицеллой (Рис.16).

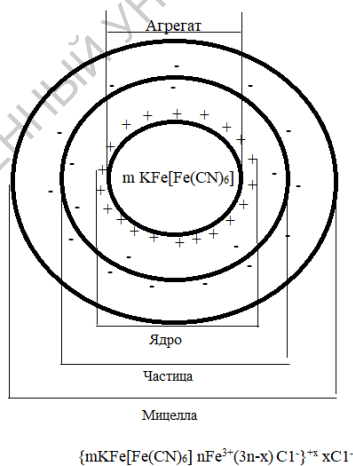


Рисунок 16 – Мицелла коллоидной частицы берлинской лазури

Наличие заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость коллоидного раствора.

Растворы берлинской лазури имеют **синюю** окраску, в соответствии с приведенной выше таблицей (табл.2), длина волны поглощаемого света находится в интервале 580-595 нм.

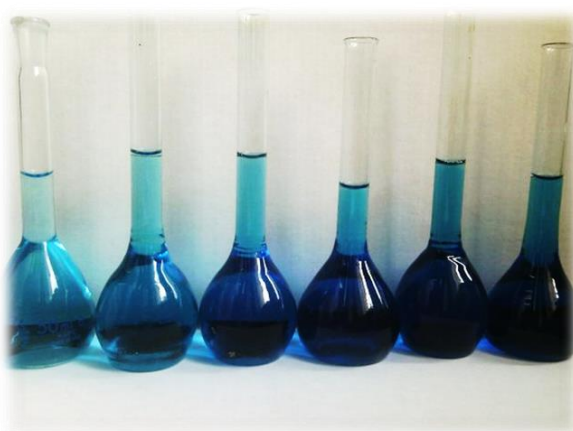


Рисунок 17 – Растворы берлинской лазури с различным содержанием катионов железа (III)

Следовательно, можно рассчитать интервал энергии поглощаемого излучения:

$$E = N_A \cdot h \cdot \nu = N_A \cdot h \cdot c / \lambda,$$

При 580 нм энергия поглощаемого света составляет величину:

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с} / 580 \cdot 10^{-9} \text{ м} = \mathbf{205,5 \text{ кДж/моль}}$$

При 595 нм энергия поглощаемого света составляет величину:

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с} \cdot 3,0 \cdot 10^8 \text{ м/с} / 595 \cdot 10^{-9} \text{ м} = \mathbf{200,3 \text{ кДж/моль}}$$

Коллоидные растворы находятся между истинными растворами и гетерогенными смесями. Коллоидные частицы могут включать много атомов, ионов или молекул, но могут представлять собой и одну огромную молекулу. Коллоидные частицы могут образовываться либо в результате измельчения крупных больших частиц вещества, либо в результате агрегации малых частиц.

Если коллоидные растворы рассматривать под микроскопом, то коллоидные частицы достаточно велики и обладают особым свойством: эффективно рассеивают свет. Поэтому коллоидные растворы часто выглядят

мутными и даже непрозрачными. Можно увидеть световой пучок, проходящий через коллоидный раствор, как показано на рис.18:

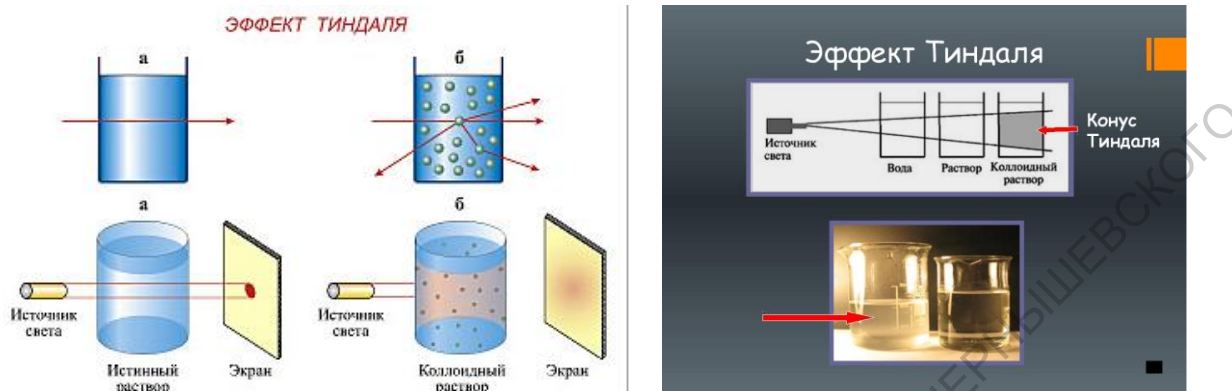


Рисунок 18 – Схема, демонстрирующая эффект Тиндаля

Раствор становится видимым. Диффузный пучок света не дает на экране четкого изображения. Рассеяние света, вызываемое коллоидными растворами, известно под названием *эффект Тиндаля*.

Студентам предлагается заполнить ниже приведенную таблицу.

Таблица 6. Взаимосвязь длины волны с поглощаемым цветом, окраской вещества и энергией поглощаемого цвета

Длина волны, нм	Спектральный (поглощаемый) цвет	Окраска вещества (дополнительный цвет)	Энергия, кДж/моль
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый	
435-480	Синий	Желтый	
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый	
490-500	Сине-зеленый	Красный	
500-560	Зеленый	Пурпурный	
560-580	Желто-зеленый	Фиолетовый	
580-595	Желтый	Синий	205,5 - 200,3
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий	
605-730	Красный	Сине-зеленый	
730-760	Пурпурный	Зеленый	

Преподаватели всегда обращают внимание обучающихся на разнообразие окраски соединений марганца и хрома. Эти элементы

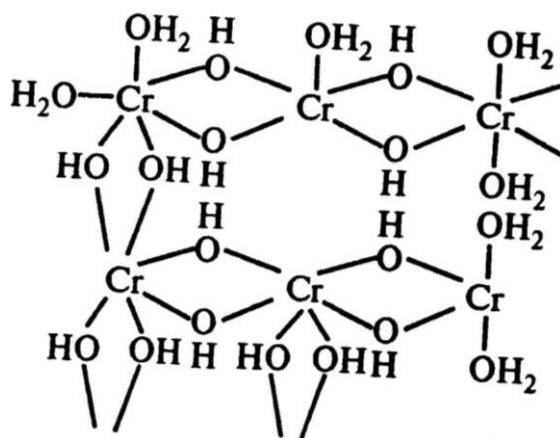
способны проявлять различные степени окисления в соединениях и растворы этих соединений обладают различной окраской:

Mn^{+2}	Mn^{+6}	Mn^{+7}
Бледно-розовый	Зеленый	Фиолетово-малиновый
Cr^{+2}	Cr^{+3}	Cr^{+6}
Небесно-голубой	Зелено-фиолетовый	Желто-оранжевый

*запись, например, «желто-оранжевый» следует понимать: первый цвет – оттенок; второй цвет – основной.

Знаете ли Вы?

Гидроксид хрома (III) – $Cr(OH)_3$ ($Cr_2O_3 \cdot nH_2O$), соединение грязно-серо-зеленого цвета, переменного состава, многоядерный слоистый полимер, в котором роль лигандов играют гидроксогруппы OH и молекулы H_2O , а роль мостиков – OH -группы. Его состав и структура зависят от условий получения. При хранении и в процессе нагревания происходит замена связей $Cr - OH - Cr$ на $Cr - O - Cr$ и соединение теряет химическую активность. Такой процесс называют «старением» осадка. Аналогичное строение и свойства имеют все студенистые гидроксиды.



Переход от одной степени окисления к другой делает электронную систему ионов более чувствительной к цветовым квантам строго определенной энергии, соответствующей разнице энергий d-подуровней.

Ион	Mn^{2+}	Mn^{4+}	Mn^{6+}	Mn^{7+}
Радиус, Å°	0,97(КЧ =6)	0,68(КЧ =6)	0,41(КЧ =4)	0,40(КЧ = 4)

Чем выше степень окисления атома элемента в соединении, тем больше поляризующее действие образуемого иона.

Рассмотренные поляризационные представления являются наглядными и их достаточно широко используют для объяснения возникновения окраски соединений, а также процессов комплексообразования.

Центральным атомом-комплексообразователем являются небольшие по размеру многозарядные катионы 3d-элементов, которые обладают сильным поляризующим действием, а лигандами являются большие по размеру, легко поляризующиеся ионы или молекулы. При их взаимодействии происходит деформация электронных оболочек, как центрального атома, так и лиганда, которая вызывает их взаимопроникновение и упрочнение химической связи. В настоящее время существует несколько подходов к квантово-механическому описанию строения комплексных соединений.

Теория кристаллического поля (ТКП) основана на предположении, что между комплексообразователем и лигандом осуществляется чисто электростатическое взаимодействие (ионная связь). Лиганд рассматривается как источник заряда, а для центрального атома комплексообразователя учитывается пространственное расположение d-орбиталей и влияние электростатического поля лигандов на состояние электронов.

При одном и том же центральном ионе и одинаковой конфигурации комплекса значение энергии расщепления тем больше, чем сильнее поле, создаваемое лигандами. По способности вызывать расщепление d-уровня лиганды располагают в ряд:

$\Gamma < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{H}_4^{2-} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{phen} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

Теория кристаллического поля позволяет дать хорошее объяснение причин той или иной окраски комплексных соединений. Энергия расщепления d-уровня кристаллическим полем имеет величину такого же порядка, что и энергия фотона видимого цвета. Поэтому комплексы переходных металлов могут поглощать свет в видимой области спектра. Поглощаемый фотон возбуждает электрон с нижнего энергетического уровня и происходит переход на более высокий уровень. С теорией кристаллического поля (ТКП) мы достаточно полно познакомились при изучении комплексообразующих свойств катионов переходных металлов.

Рефлексия

Вопрос. Какая характеристика d-орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов?

Ожидаемый ответ:

d-орбитали по разному ориентированы в пространстве. Орбитали, расположенные по осям координат испытывают более сильное влияние со стороны лигандов и их энергия увеличивается; энергия трех орбиталей, ориентированных между осями координат понижается, т.к. на них оказывается меньшее воздействие со стороны лигандов. Пространственное расположение d-орбиталей центрального атома металла в комплексе ответственна за их расщепление на две группы в октаэдрическом поле лигандов.

Вопрос. Энергия расщепления d-подуровня в ряду однотипных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ составляет 273, 407, 772 кДж/моль, соответственно. Как можно объяснить последовательность увеличения энергии и изменение окраски?

Ожидаемый ответ:

В ряду указанных комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ обращает на себя внимание положение металлов-комплексобразователей в таблице Д.И. Менделеева: они находятся в одной группе, но в разных периодах. При переходе от 4 к 5 и особенно к 6 периоду значения энергии расщепления возрастают. Это обусловлено тем, что 4d- и 5d-орбитали находятся от ядра дальше, чем 3d-орбитали, при этом усиливается воздействие лигандов, что и увеличивает энергию расщепления d-уровня. При увеличении энергии расщепления происходит смещение полосы поглощения в коротковолновую область и соответствующее изменение окраски.

Вопрос. Укажите, какие факторы влияют на энергию расщепления и соответственно на окраску соединений?

Ожидаемый ответ:

Энергия расщепления – степень расщепления d-орбиталей центрального атома; зависит от степени окисления центрального атома (чем выше степень окисления, тем больше величина энергии расщепления), числа и расположения лигандов (в октаэдрическом поле энергия расщепления больше, чем в тетраэдрическом), природы лигандов (сильные лиганды вызывают большее расщепление), природы центрального атома (чем дальше удалены от ядра d-орбитали, принимающие участие в образовании связей, тем больше величина расщепления).

Задание. Объясните, почему соединения золота (I) не окрашены, а соединения золота (III) — окрашены.

Ожидаемый ответ:

Золото располагается в I группе, в побочной подгруппе. Для атома этого элемента характерно явление «проскока» электрона ($\text{Au}^0 \dots 5d^{10}6s^1$). При образовании частицы Au^+ электрон уходит с внешнего 6s-подуровня и электронная конфигурация имеет вид $\dots 5d^{10}6s^0$. Данная частица имеет

полностью заполненный d^{10} -подуровень, поэтому соединения золота (I) не имеют окраски.

При образовании частицы Au^{+3} электроны уходят с внешнего $6s$ -подуровня и два электрона с предвнешнего d -подуровня, электронная конфигурация частицы $\dots 5d^8 6s^0$. На d -подуровне имеется возможность перехода электронов при поглощении света, что и определяет окраску растворов комплексов.

Задание. Объясните, используя теорию ТКП, почему бесцветен ион $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

Ожидаемый ответ:

Катион цинка характеризуется наличием полностью заполненного d -подуровня $3d^{10} 4s^0$. Отсутствует возможность перехода электронов на внешнем $3d$ -подуровне.

Задание. Почему бесцветны ионы $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ и $[Ag(NH_3)_2]^+$?

Ожидаемый ответ:

Комплексные частицы не обладают окраской, так как серебро (+I) имеет полностью заполненный $4d$ -подуровень ($4d^{10} 5s^0$). Отсутствует возможность $d-d$ электронных переходов.

Для растворов комплексных соединений переходных металлов имеется общая закономерность – **чем сильнее лиганд, тем больше величина расщепления и меньше длина волны максимума поглощения, т.е. наблюдается смещение полосы поглощения в коротковолновую область;** - с увеличением заряда иона металла-комплексообразователя лиганды оказывают большее влияние на расщепление d -подуровня, что приводит к увеличению энергии расщепления и соответственно к поглощению света с более высокой энергией.

Основными факторами, определяющими окраску комплексного соединения в растворе, являются:

- положение полосы поглощения, что определяется величиной расщепления d –орбиталей в кристаллическом поле;

- интенсивность полос поглощения, которая зависит от степени «запрещенности» электронных переходов. Среди квантово-химических правил отбора наибольшее значение имеет запрет электронных переходов «по спину» и «по симметрии». *Спиновое правило отбора запрещает любой электронный переход, сопровождающийся изменением суммарного спина системы. Правило отбора по симметрии ограничивает возможность перехода в centrosymmetric системах.* Признаком наличия запрета электронных переходов является слабая окраска комплексных соединений d –элементов.

Задание. Для подтверждения действия указанных факторов рассмотрите строение и окраску комплексных соединений фторидного и хлоридного комплексов железа $[\text{FeF}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCl}_4]^-$

Для обоснованного ответа заполните указанную таблицу:

Формула	Электронная конфигурация Fe^{3+} (по ТКП)	Геометрия комплексного иона	Запрет электронных переходов	Окраска
$[\text{FeF}_6]^{3-}$				
$[\text{FeCl}_4]^-$				

Интенсивную окраску имеют соединения переходных металлов типа $(\text{MnO}_4)^-$ и $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Такие ионы рассматривают как π -комплексы, в которых слабо связанные электроны донора обычно занимают π -орбитали переходного металла-акцептора. Большая интенсивность поглощения объясняется переносом заряда с лиганда на центральный ион. Такой переход не запрещен, и поэтому интенсивность поглощения очень велика.

Заключение

Образование окрашенных соединений наиболее характерно для переходных элементов. Единой теории, которая позволяет объяснить возникновение окраски веществ не существует. Наличие возможности d-d-электронных переходов обуславливает окраску комплексов, в которых катион-комплексобразователь содержит не полностью заполненный d-подуровень. Для объяснения окраски комплексов используют теорию кристаллического поля, которая учитывает электронную конфигурацию металла-комплексобразователя и силу лиганда.

Окраску веществ можно объяснить явлениями поляризации и поляризуемости частиц, образующих соединение, а также наличием в составе вещества частиц хромофоров.

Окрашенные соединения широко используются при спектрофотометрии – методе исследования растворов и твердых веществ. Данный физико-химический метод основан на изучении спектров поглощения окрашенных веществ: измеряется оптическая плотность, которая линейно зависит от концентрации вещества; применяется для изучения строения и состава различных соединений, для качественного и количественного определения веществ. В качестве примера можно привести различные методы определения железа (III) спектрофотометрическим методом, основанные на образовании окрашенных растворов комплексных соединений, например, с роданид-ионами или с гексацианоферратом (II) (образование «берлинской лазури»).

Литература

1. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 1. / Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. М.: Мир, 2009.- 679с.
2. Неорганическая химия. В 2-х т. Т. 2. / Пер. с англ. А.И.Жирова, Д.О. Чаркина, М.Г. Розовой, С.Я. Истомина, М.Е. Тамм. - М.: Мир, 2009.- 486 с.
3. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2 томах/Ю.Д.
4. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе – 2 изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; ИКЦ «Академкнига», 2007. - 537 с.
5. Неорганическая химия / Д. Шрайвер, П. Эткинс. пер.с англ. А.И. Жирова. – М.: Мир, 2009.
6. Неорганическая химия; учеб. для вузов / Д.А. Князев, С.Н. Смарилин. - 3-е изд., испр. – М. : Дрофа, 2005. – 591 с.
7. Общая химия: учебник / А. В. Жолнин; под ред. В. А. Попкова, А.В. Жолнина. - 2012. - 400 с.
8. Химические свойства неорганических веществ/ Под ред. Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
9. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Крылатова Я.Г. Комплексные соединения в неорганической химии. Часть IV. Решебник к учебно-методическому пособию «Комплексные соединения в неорганической химии». Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов – 2018. - 72 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2063.pdf
10. Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А. Медь и ее соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. 2017. – 53 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1817.pdf
11. Кожина Л.Ф., Косырева И.В. Железо и его соединения: свойства и методы определения. Ч.1. Свойства железа и его соединений. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое

образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов. 2017. – 60с.
http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1890.pdf

12. Скопенко, В.В., Григорьева, В.В. Координационная химия. Практикум. -
К.: Вища шк. Головное изд-во, 1984. - 232 с.

13. Петьков В.И., Грудзинская Е.Ю. Изоморфизм. Твердые растворы. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 144 с.

14. Кожина Л.Ф. Марганец и его соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов. 2017. – 60с.

15. Кожина Л.Ф. Хром и его соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов. 2017. – 60с.

http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1898.pdf

16. Кожина Л.Ф. Металлы подгруппы цинка и их соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование» профиль «Химия». – Саратов. [Электронный ресурс], 2018. – 48 с. . http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/2114.pdf

17. Кожина Л.Ф., Косырева И.В., Ли Е.В. Никель и его соединения: свойства и методы определения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. 2017. – с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1828.pdf

18. Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А. Серебро, золото и их соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный вариант. 2017. – 50 с. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1842.pdf

19. Кожина Л.Ф., Егорова А.А. Металлы и их соединения: лабораторный практикум. Часть I. Учебно-методическое пособие для студентов Института химии СГУ направления «Педагогическое образование» профиль «Химия».

Электронный ресурс. Саратов, 2017. –135с.

http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1911.pdf

20. Кожина Л.Ф., Егорова А.А. Металлы и их соединения:

лабораторный практикум. Часть 2. Учебно-методическое пособие для студентов Института химии СГУ направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов, 2017. –135с.

http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1926.pdf

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО