Задача 4. Шпинели (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1.5	1.2	0.8	2	1	3.5	**10**
Оценка							

При нагревании индивидуальных карбонатов элементов X и Y (эти вещества также известны и как природные ископаемые элементов X и Y), а также при нагревании смеси этих карбонатов, взятых в мольном соотношении 1 : 2 и 2 : 1, образуются оксиды со структурой шпинели – **A**, **B**, **C** и **D**. Известно, что два оксида, содержащих только атомы элемента X (**A**) или Y (**B**), являются нормальной и обращенной шпинелями, соответственно.

1. Расшифруйте формулы исходных карбонатов, а также шпинелей **A** и **B**, если известно, что число неспаренных электронов в расчете на одну формульную единицу различается на 1. Определите, что это за соединения. Ответ обоснуйте.

Различие на 1 суммарного числа валентных электронов. Формула шпинели $M^{II}(M^{III})_2O_4$ и $M^{III}(M^{II}M^{III})O_4$. Обозначим за x и y число неспаренных электронов у M^{II}. Тогда, если число электронов ≤5, то число неспаренных электронов у M^{III} будет (x-1) или (y-1). Рассматриваются два высокоспиновых состояния. В тетраэдре катионы находятся в высокоспиновом состоянии (за исключением нескольких примеров), для октаэдрического окружения – возможны оба варианта, с преобладанием высокоспинового состояния; рассмотрение можно начать с высокоспинового состояния. Тогда возможны соотношения: $x + 2(x-1) \pm 1 = y + 2(y-1)$. Решая эти уравнения подходящего соотношения между x и y не находится.

Если число электронов ≥6, то число неспаренных электронов у M^{III} будет (x+1) или (y+1). Составляем уравнения $x + 2(x+1) \pm 1 = y + 2(y+1)$. Решая эти уравнения подходящего соотношения между x и y не находится.

Третий вариант – один катион относится к первой группе, а второй – ко второй. Тогда получаются два соотношения: $x + 2(x-1) \pm 1 = y + 2(y+1)$. Решая $x + 2(x-1) + 1 = y + 2(y+1)$, находим, что $x = y+1$, что означает, что такая ситуация может быть для случаев x = 5 и y =4 (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 7 и 8 групп), x = 4 и y = 3 (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 6 и 9 групп); x = 3 и y = 2 (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 5 и 10 групп); x = 2 и y = 1 (т.к. для одного катиона M^{II} число электронов от 1 до 5 (x), а у второго от 6 до 10 (y), то это получается вариант элемента 4 и 11 групп). Учитывая информацию о природных ископаемых, устойчивости карбонатов, проявлении степеней окисления +2 и +3 в оксидах, а также сведения о том какая шпинель образуется – нормальная или обращенная, можно сделать предположение, что это соединения марганца и железа (можно вспомнить, что хром, никель, ванадий входят в состав шпинелей, но в качестве одного из двух или более атомов металлов, поэтому вариант с марганцем и железом выглядит более предпочтительно).

$MnCO_3$ родохрозит, $FeCO_3$ сидерит, при нагревании при соблюдении определенного температурного режима образуются соответствующие шпинели **A** = Mn_3O_4 и **B** = Fe_3O_4.

$Mn_3O_4 = (Mn^{II})_T\ (Mn^{III}\ Mn^{III})_O O_4$ нормальная шпинель, т.к. у Mn^{II} электронная конфигурация d^5 и в высокоспиновом состоянии ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, в отличие от Mn^{III}, для катиона которого ЭСОО < 0 и энергетически более выгодную октаэдрическую позицию занимают катионы Mn^{III}.

$Fe_3O_4 = (Fe^{III})_T\ (Fe^{II}\ Fe^{III})_O O_4$ обращенная шпинель, т.к. у Fe^{III} электронная конфигурация d^5 и в высокоспиновом состоянии ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, в отличие от Fe^{II}, для катиона которого ЭСОО < 0 и энергетически более выгодную октаэдрическую позицию занимают Fe^{II} и Fe^{III}.

Биметаллические шпинели

2. Для соотношения исходных реагентов 1 : 2 (**C**) возможно образование как нормальной, обращенной, так и любых промежуточных случаев по совместному замещению позиций. Объясните это явление с точки зрения ТКП и данных по энергии стабилизации октаэдрического окружения.

$MnCO_3$ и $2FeCO_3 \rightarrow$ **C** = $Mn^{II}Fe^{III}{}_2O_4$. Для одного и второго присутствующих в структуре катионов ЭСКП=0 и ЭСОО = 0, т.к. конфигурация d^5.

Рисунок схемы расщепления d орбиталей $t_{2g}{}^3e_g{}^2$ для октаэдра, $e^2t_2{}^3$ для тетраэдра.

Расчет ЭСКП(о) = $3\cdot(-2/5)\Delta_o + 2\cdot(3/5)\Delta_o = 0$,

ЭСКП(т) = $2\cdot(-3/5)\Delta_т + 3\cdot(2/5)\Delta_т = 0$,

ЭСОО= ЭСКП(о)- ЭСКП(т)=0.

Поэтому, несмотря на более высокий заряд на катионах железа и большую склонность к заселению октаэдрических позиций, при синтезе возможно образование как нормальной $Mn^{II}Fe^{III}{}_2O_4$, так обращенной $Fe^{III}(Mn^{II}Fe^{III})O_4$ и любых промежуточных случаев совместного заселения позиций $(Mn^{II}{}_{1-x}Fe^{III}{}_x)\ (Mn^{II}{}_xFe^{III}{}_{2-x})O_4$.

3. В случае мольного соотношения исходных реагентов 2 : 1 (**D**) возможно также образование всех случаев заполнения пустот от нормальной до обращенной шпинели, причем зарядовое состояние катионов будет определяться занимаемыми позициями в структуре. Предложите варианты возможных распределений катионов по позициям и их зарядовые состояния.

$2MnCO_3$ и $1FeCO_3 \rightarrow$ **D** = Mn_2FeO_4.

Близость окислительно-восстановительных характеристик, повышение устойчивости с.о. в зависимости от занимаемой позиции, наличие конфигурации d^5, все эти факторы приводят к реализации различного распределения катионов по позициям.

$Mn^{II}(Mn^{III}Fe^{III})O_4$, $Fe^{III}(Mn^{II}Mn^{III})O_4$, $Fe^{II}(Mn^{III}Mn^{III})O_4$, $Mn^{III}(Mn^{III}Fe^{II})O_4$; вариант же $Mn^{III}(Mn^{II}Fe^{III})O_4$ представляется неосуществимым, т.к. в октаэдрической позиции находятся катионы с конфигурацией d^5 и значением ЭСОО = 0, в то время, как катион d^4, у которого предпочтение к октаэдрическому окружению значительно выше, находится в тетраэдрическом окружении.

Шпинель **A** кристаллизуется в тетрагональной сингонии ($a=b\neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$), в отличие от **B**, **C** и **D**, которые кристаллизуются в кубической сингонии и имеют практически совпадающие параметры элементарной ячейки.

4. Объясните различия в структурах, используя представления ТКП; почему происходит данное тетрагональное искажение?

Схема расщепления для Mn^{III} в октаэдрическом поле лигандов $t_{2g}^3e_g^1$ и дальнейшее снятие вырождения с образованием тетрагонально искаженного октаэдра ($d_{xz}^1d_{yz}^1\ d_{xy}^1\ d_{z2}^1\ d_{x2-y2}^0$) . Для Mn^{II} в тетраэдрическом окружении с конфигурацией $e^2t_2^3$ искажения не происходит. В структуре Mn_3O_4 экваториальные плоскости октаэдра, где расстояния Mn-O не увеличены, расположены параллельно плоскости ab и эти параметры кристаллической решетки практически не меняются и остаются одинаковыми, а аксиальные позиции, для которых будет увеличенное расстояние в октаэдре из-за искажения, расположены в структуре вдоль оси c, что и приводит к увеличению этого параметра и понижению симметрии .

Для шпинелей **B**, **C** и **D**, искажения не наблюдается. Схема ТКП для **B** Fe^{III} $t_{2g}^3\ e_g^2$ – симметричный октаэдр, для тетраэдрической позиции Fe^{II} $e^3t_2^3$ искажение не определяется, что связано с тем, что для тетраэдров искажение приводит к значительно меньшей энергетической выгоде, мы видим усредненную картину, наиболее сильно выраженные искажения могут быть ожидаемы для конфигураций с несимметричным заполнение t_2 орбиталей, например, d^9. При совместном заселении позиций в случае шпинели **C** все катионы с конфигурацией d^5, поэтому все полиэдры симметричные; для шпинели **D** наблюдается усредненная картина, что не позволяет выявить искажения полиэдров.

5. Сравните объемы газообразного продукта реакции взаимодействия эквимолярных количеств шпинелей **A** и **D** с концентрированной соляной кислотой при нагревании. Объясните, для чего необходимо нагревание при протекании данной реакции? Какие продукты реакции могут быть получены в отсутствие нагревания? Напишите уравнения соответствующих реакций.

$Mn_3O_4 + 8HCl(конц) =t°= 3MnCl_2 + Cl_2 + 4H_2O$

$2Mn_2FeO_4 + 16HCl(конц) =t°= 4MnCl_2 + 2FeCl_3 + 8H_2O + Cl_2$

Объем выделяющегося газа для эквимолярных количеств шпинелей различается в 2 раза.

Если реакцию проводить без длительного нагревания возможно образование и стабилизация в растворе хлоридного комплекса Mn^{III}.

$Mn_3O_4 + 12HCl(конц) = MnCl_2 + 2H_2[MnCl_5(H_2O)] + 2H_2O$

6. Растворение **C** в концентрированной серной кислоте и последующее добавление к раствору необходимого количества карбоната бария и избытка оксалата калия приводит к образованию в растворе пяти различающихся по строению и/или составу комплексных анионов. При охлаждении раствора образуется хорошо закристаллизованный осадок, являющийся смесью. Приведите их структурные формулы и названия.

$MnFe_2O_4 + 4H_2SO_4$(конц) $= MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$

$BaCO_3 + H_2SO_4 = BaSO_4 + CO_2 + H_2O$

$MnSO_4 + 2K_2C_2O_4 + H_2O = K_2[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + K_2SO_4$

$Fe_2(SO_4)_3 + 6K_2C_2O_4 + 6H_2O = 2K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O + 3K_2SO_4$

Рисунки 5 возможных изомеров: для $[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$: транс-, *l*-цис-, *d*-цис-диаквадиоксалатоманганат(II); для $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ - *l*- и *d*-триоксалатоферрат(III).