

# **Лекции курса «Неорганическая химия» для студентов 1 курса ФНМ**

**Осенний семестр.**

- [\*\*Лекция 1.\*\*](#) Галогены
- [\*\*Лекции 2.\*\*](#) Кислородные соединения галогенов
- [\*\*Лекции 3.\*\*](#) Межгалогенные соединения
- [\*\*Лекции 4.\*\*](#) Строение и реакционная способность кислорода
- [\*\*Лекции 5.\*\*](#) Молекулярное строение серы (селена, теллура)
- [\*\*Лекция 6.\*\*](#) Кислородные соединения азота
- [\*\*Лекция 7.\*\*](#) Водородные соединения элементов 5-7 групп
- [\*\*Лекция 8.\*\*](#) Окислительно-восстановительные реакции элементов 5 и 7 групп
- [\*\*Лекция 9.\*\*](#) Строение и реакционная способность элементов 5 группы
- [\*\*Лекция 10.\*\*](#) Кислородные кислоты фосфора
- [\*\*Лекция 11.\*\*](#) Строение и реакционная способность элементов 4 группы
- [\*\*Лекция 12.\*\*](#) Зонная теория строения: металлы, полупроводники, изоляторы
- [\*\*Лекция 13.\*\*](#) Строение и свойства кислородных соединений кремния
- [\*\*Лекции 14.\*\*](#) Особенности стереохимии соединений бора
- [\*\*Лекции 15.\*\*](#) Гидриды бора (бораны)
- [\*\*Лекция 16.\*\*](#) Химия инертных газов

# Лекции курса «Неорганическая химия» для студентов 1 курса ФНМ

## Весенний семестр

- [Лекция 1](#). Химия металлов
- [Лекция 2](#). Щелочные металлы
- [Лекция 3](#). Химия элементов 2a группы
- [Лекция 4](#). Жесткие и мягкие кислоты и основания
- [Лекция 5](#). Химия элементов 3a группы
- [Лекция 6](#). Комплексные соединения
- [Лекция 7](#). Теория кристаллического поля
- [Лекция 8](#). Комплексные соединения (ММО)
- [Лекция 9](#). Реакционная способность комплексных соединений
- [Лекция 10](#). Переходные (d) металлы
- [Лекция 11](#). Карбонилы металлов (и родственные соединения)
- [Лекция 12](#). Химия элементов 5b группы
- [Лекция 13](#). Кластерные соединения
- [Лекция 14](#). Химия элементов 6b группы
- [Лекция 15](#). Изополи- и гетерополисоединения (изополиоксометаллаты)
- [Лекция 16](#). Химия элементов 7b группы
- [Лекция 17](#). Соединения с кратными связями металл-металл
- [Лекция 18](#). Химия элементов триады железа
- [Лекция 19](#). Химия платиновых металлов
- [Лекция 20](#). Комплексные соединения платиновых металлов
- [Лекция 21](#). Химия элементов 1b группы
- [Лекция 22](#). Химия элементов 2b группы
- [Лекция 23](#). Химия Sc, Y, La, Ln (РЗЭ)
- [Лекция 24](#). Химия актинидов

## Галогены.

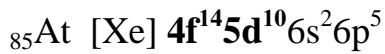
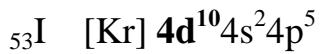
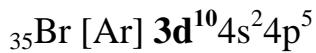


Таблица 1. Основные свойства элементов.

	F	Cl	Br	I	At
Эффективный радиус, $\overset{o}{A}$	0.39	0.73	0.87	1.07	-
Ковалентный радиус, $\overset{o}{A}$	0.72	0.99	1.14	1.33	-
Ионный радиус, $\overset{o}{A} (X^-)$	1.33	1.81	1.95	2.20	2.3
Ионизационный потенциал ( $I_1$ ), эв	17.42	12.97	11.81	9.45	9.2
Сродство к электрону, эв	3.5	3.6	3.5	3.3	-
Содержание в земной коре (ат. кларки)	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-6}$	следы

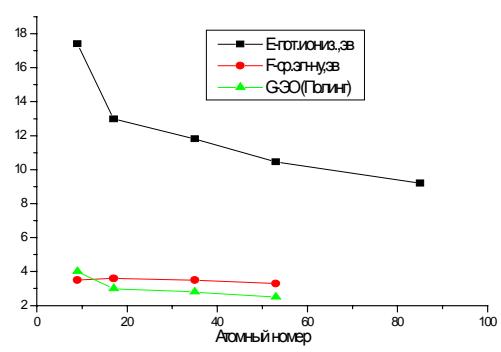
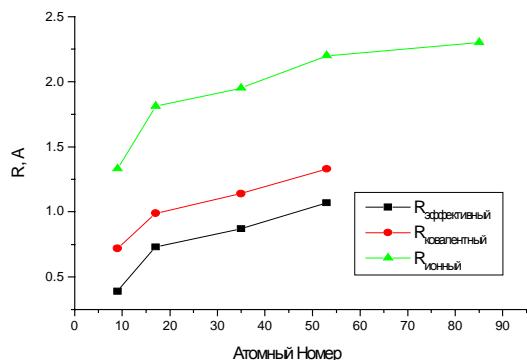


Рис.1. Изменение радиусов галогенов. Рис.3. Изменение  $I_1, E_{\text{ср.}}, \text{ЭО}$ .

${}^{210}\text{At}$  -  $\tau_{1/2} = 8,5$  часа;  ${}^{209}\text{At}$  -  $\tau_{1/2} = 5,4$  часа;  ${}^{208}\text{At}$  -  $\tau_{1/2} = 1,63$  часа

Таблица 2. Свойства простых веществ.

	$F_2$	$Cl_2$	$Br_2$	$I_2$	At
Длина связи, $\text{\AA}$	1.43	1.99	2.28	2.66	-
Энергия связи, кДж/моль	158	243	193	151	-
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-218.6	-101	-7.25	113.6	-
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-188.1	-34	59.5	185.2	-
$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{кДж/моль}$	0.51	6.41	10.57	15.52	-
$\Delta H_{\text{кип.}}, \text{кДж/моль}$	6.54	20.41	29.56	41.95	-
$P_{\text{т.т.}}, \text{мм Hg}$	1.44	10.16	34.9	71.3	-
$T, ^\circ\text{C} (1\%) X_2 \rightleftharpoons 2X$	765	975	775	575	-
$E^\circ, \text{в } X_2 \text{ aq. } +2e \rightleftharpoons 2X^-$	2.87	1.395	1.087	0.615	0.3
$\lambda_{\text{max.}}, \text{нм}$	285(?)	330	420	520	-

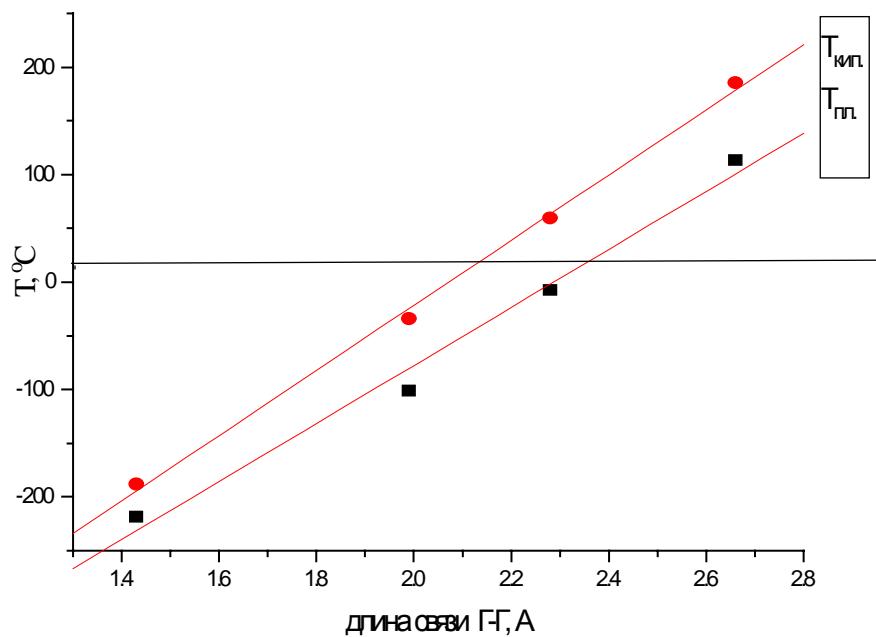


Рис.3. Изменение температур кипения и плавления галогенов от длины связи  $\Gamma - \Gamma$ .

Таблица 3. Межмолекулярные расстояния  $X_2$ .

<b>X</b>	$X - X, \text{ \AA}^o$	<b>X...X в слое</b>	<b>X...X межсл.</b>	$X - X/X...X$	$P_{\text{металл.}}, \text{гПа}$
<b>F</b>	1.49	3.24	3.84	1.91	
<b>Cl</b>	1.98	3.32; 3.82	3.74	1.68	$130 \pm 20$
<b>Br</b>	2.27	3.31; 3.79	3.99	1.46	80
<b>I</b>	2.72	350; 3.97	4.27	1.29	21

Гомолитический разрыв связи.

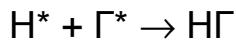
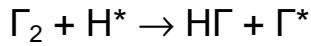
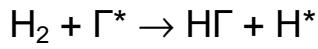
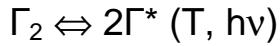


Таблица 4. Энталпии радикальных процессов галогенов с

водородом.

	<b>F</b>	<b>Cl</b>	<b>Br</b>	<b>I</b>
<b><math>\Gamma_2 \rightarrow 2\Gamma</math></b>	155	243	192	151
<b><math>H_2 + \Gamma^* \rightarrow H\Gamma + H^*</math></b>	-130	+9	+102	+199
<b><math>H^* + \Gamma_2 \rightarrow H\Gamma + \Gamma^*</math></b>	-410	-189	-170	-147
<b><math>\Delta H_f^o \text{ }_{298}, \text{ кДж/моль}</math></b>	-270	-90	-34	+26

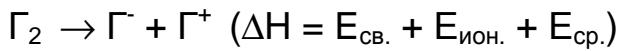
Таблица 5. Термодинамические параметры галогеноводородов.

	$\Delta_f H^o \text{ }_{298}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f S^o \text{ }_{298}, \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\Delta_f G^o, \text{ кДж/моль}$	$pK_p$
HF	-270.5	173.5	-272.6	-95
HCl	-89.82	186.6	-94.77	-33
HBr	-34.11	197.6	-51.12	-18
HI	+26.55	206.3	1.756	0.616

Таблица 6. Энергии химической связи галогенов (кДж/моль).

X	XX	HX	BX <sub>3</sub>	AlX <sub>3</sub>	CX <sub>4</sub>
F	158	574	645	582	456
Cl	243	428	444	427	327
Br	193	363	272	285	239
I	151	294	272	285	239

Гетеролитический разрыв связи Г-Г.

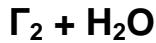
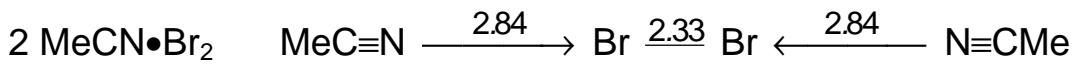


	F	Cl	Br	I
$\Delta H$ , кДж/моль	1503	1145	1008	863

Поляризация (поляризуемость связи).



)



1. Образование клатратов (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>).

2. Химическое взаимодействие.



K	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-13}$

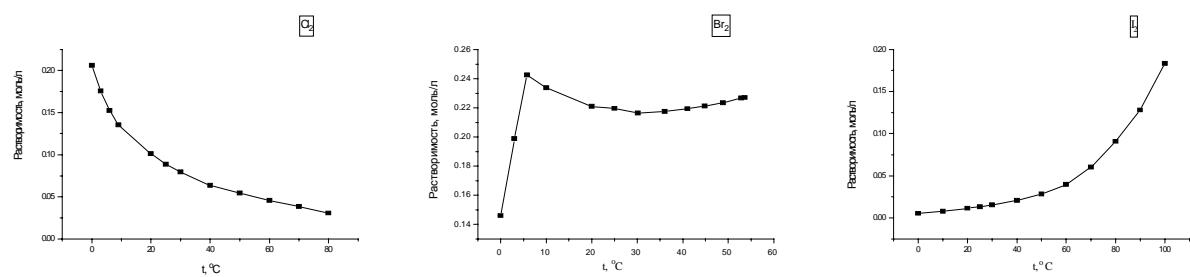


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости галогенов в воде.

Клатраты.

46 моль H<sub>2</sub>O: 6 полостей (V= 216 Å<sup>o</sup>) 2 полости (V=169 Å<sup>o</sup>)

8 Cl<sub>2</sub>• 46 H<sub>2</sub>O (Cl<sub>2</sub> •5,75H<sub>2</sub>O)

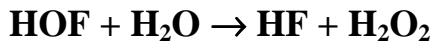
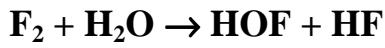
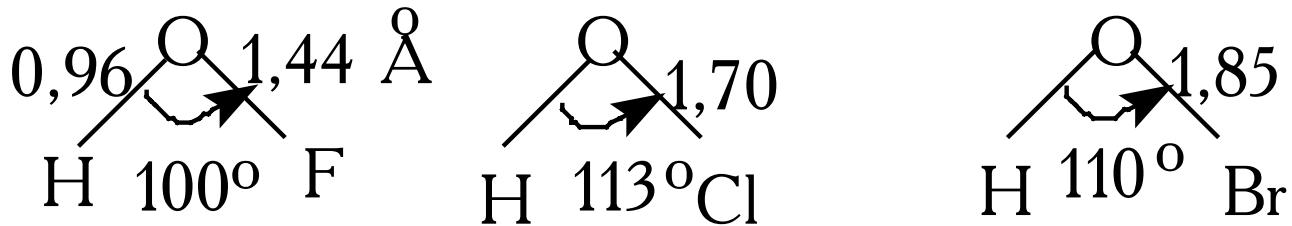
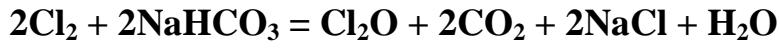
8 Br<sub>2</sub>• 46 H<sub>2</sub>O (Br<sub>2</sub>•72/3 H<sub>2</sub>O)

## Кислородные соединения галогенов.

F	Cl	Br	I
$\text{OF}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{Br}_2\text{O}$	$\text{I}_2\text{O}_4$ ( $\text{I}[\text{IO}_4]$ )
$\text{O}_n\text{F}_2$	$\text{Cl}_2\text{O}_4$	$\text{Br}_2\text{O}_2$	$\text{I}_2\text{O}_5$
	$\text{ClO}_2$	$\text{Br}_2\text{O}_5$	
	$\text{Cl}_2\text{O}_6$		
	$\text{Cl}_2\text{O}_7$		

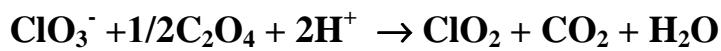
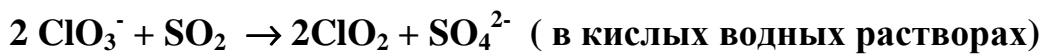
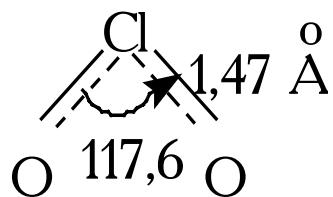
**Таблица 1.** Основные параметры низших оксидов галогенов  $\Gamma_2\text{O}$ .

$\Gamma_2\text{O}$	$T_{\text{кип.}}, \text{K}$	$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	$\Delta_f H^\circ_{298}, \text{ккал/моль}$	$l_{\Gamma-\text{O}}, \text{\AA}$	$\angle \text{ГОГ}, ^\circ$	$\mu, \text{D}$
OF	127,9	49,4	5,7	1,42	102,5	0,3
$\text{Cl}_2\text{O}$	275,2	152,6	19,2	1,70	111	0,78
$\text{Br}_2\text{O}$	256 <sub>p.</sub>	-	-	-	-	-



**Таблица 2. Кислородные соединения хлора.**

	Cl <sub>2</sub> O	ClO <sub>2</sub>	ClOClO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-120.6	-59	-117	3.5	-91.5
T <sub>кип.</sub> , °C	2.0	11	44.5 с	203 с	81
d, г/см <sup>3</sup> (0°)	-	1.64	1.806	-	2.02
Δ <sub>f</sub> H <sup>o</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	80.3	120.6	(180)	(155)	272
Δ <sub>f</sub> G <sup>o</sup> <sub>298</sub> , кДж/моль	97.9	120.6	-	-	-
Δ <sub>f</sub> S <sup>o</sup> <sub>298</sub> , Дж/моль•К	265.9	256.7	327.2	-	-
μ, D	0.78	1.78	-	-	0.72



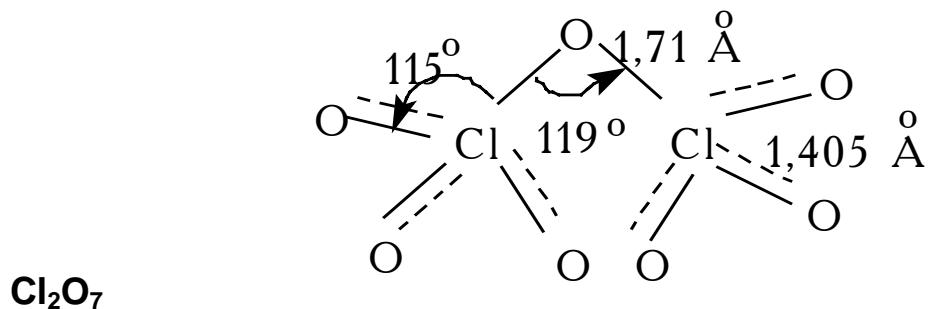
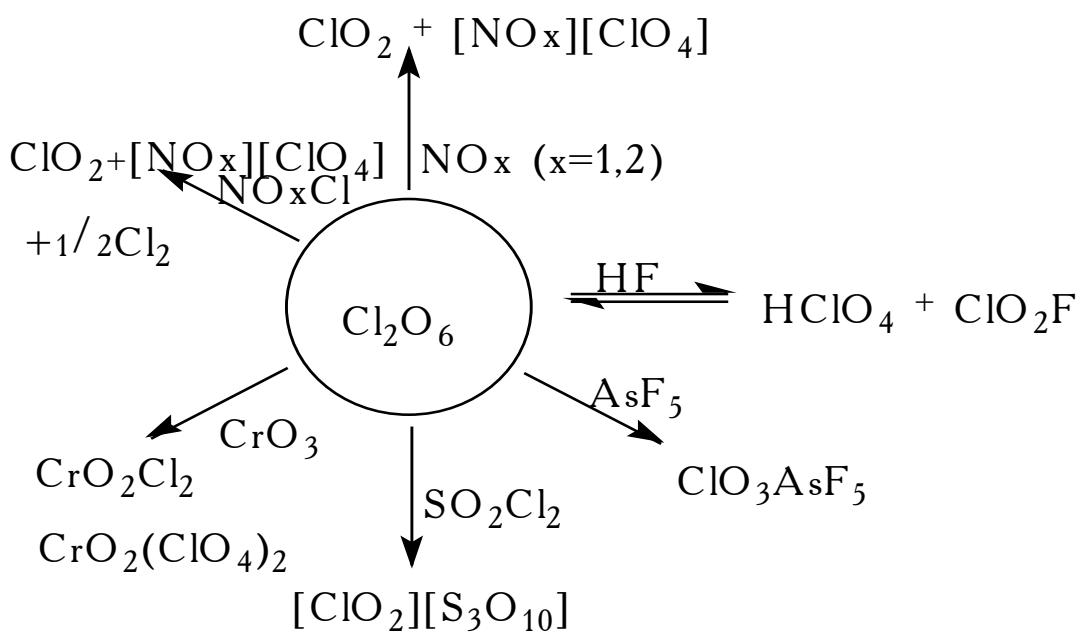
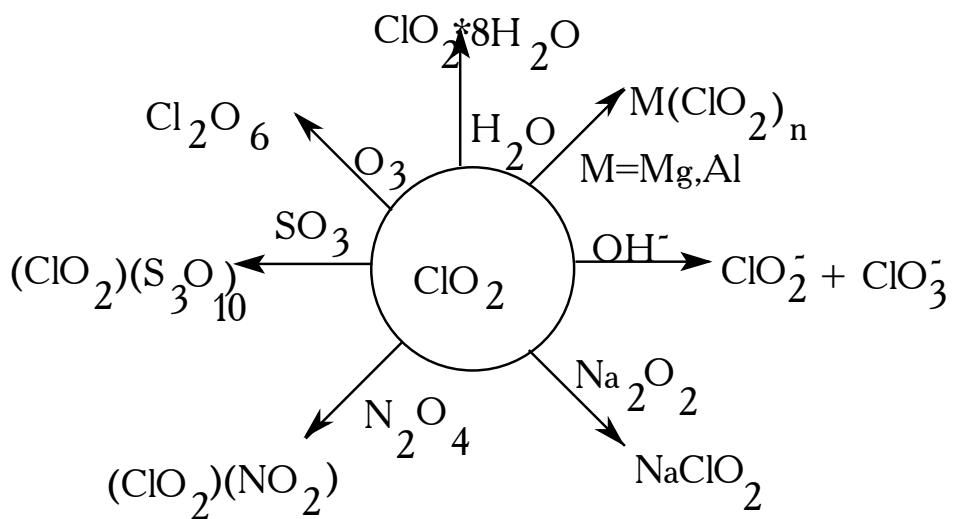


Таблица 3. Кислородные кислоты галогенов.

pK	Cl	Br	I
$\text{HXO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OX}^-$	7.25	8.7	11
$\text{HXO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_2^-$	2.0	-	-
$\text{HXO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_3^-$	0	0.7	0.8
$\text{HXO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{XO}_4^-$	-10	-	-
$\text{H}_5\text{XO}_6 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_4\text{XO}_6^-$	-	-	3.2
$\text{H}_4\text{XO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{XO}_6^{2-}$	-	-	6.7

Таблица 4. Значение стандартных электрродных потенциалов галогенов ( $E^\circ$ , в).

	Cl	Br	I
$\text{H}^+ + \text{HOX} + \text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{г,ж,тв})} + \text{H}_2\text{O}$	1.63	1.59	1.45
$3\text{H}^+ + \text{HXO}_2 + 3\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.64	-	-
$6\text{H}^+ + \text{XO}_3^- + 5\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{X}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47	1.52	1.20
$8\text{H}^+ + \text{XO}_4^- + 7\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{X}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.42	1.59	1.34
$\frac{1}{2}\text{X}_{2(\text{г,ж,тв})} + \text{e} \rightleftharpoons \text{X}^-$	1.36	1.07	0.54
$\text{XO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 2\text{OH}^-$	0.89	0.76	0.49
$\text{XO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 4\text{OH}^-$	0.78	-	-
$\text{XO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + 6\text{OH}^-$	0.63	0.61	0.26
$\text{XO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{OH}^-$	0.56	-	0.39

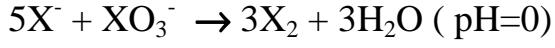
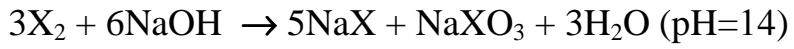


Таблица 5. Строение анионов ислородных кислот галогенов.

элемент	Cl	Br	I			
состав аниона	$l_{\Gamma-O}$ , Å	$\angle OGO$	$l_{\Gamma-O}$ , Å	$\angle OGO$	$l_{\Gamma-O}$ , Å	$\angle OGO$
$\Gamma O^-$	1.70	-	-	-	-	-
$\Gamma O_2^-$	1.56-1.59	108-116	-	--	-	-
$\Gamma O_3^-$	1.49	107	1.65	104	1.81	100
$\Gamma O_4^-$	1.43	109.5	1.61	109	1.78	107-114
$\Gamma O_6^{5-}$	-	-	-	-	1.85	90

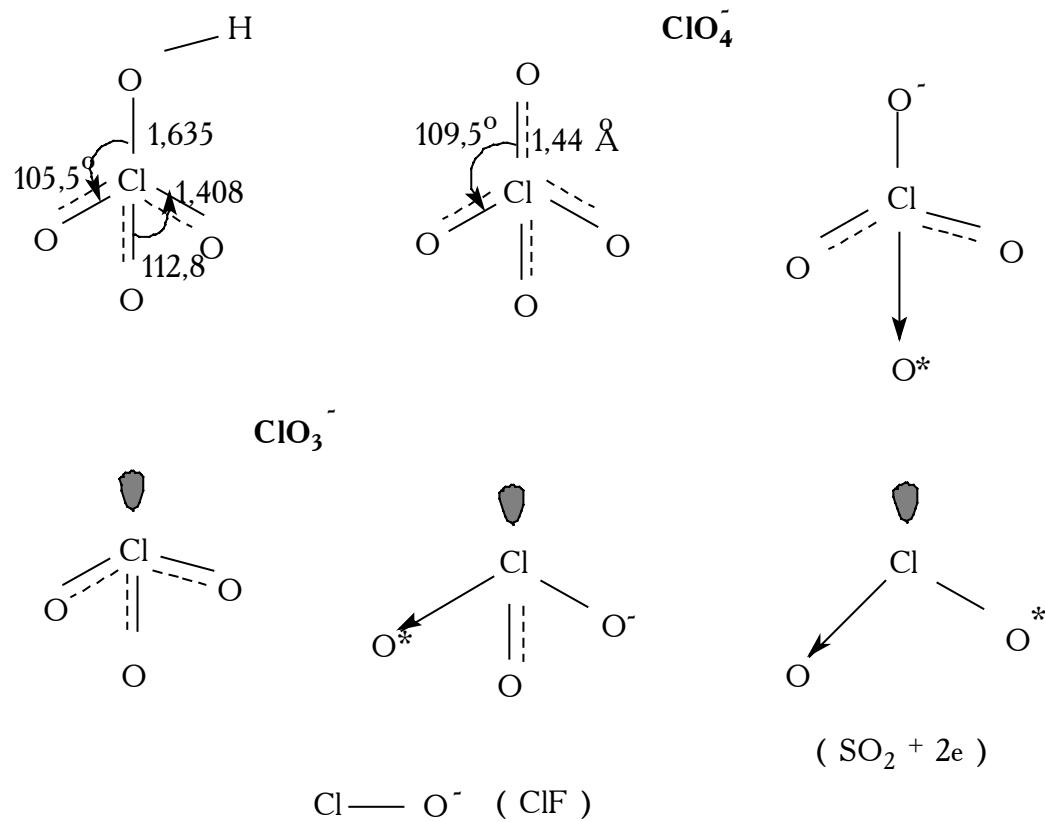


Таблица 6. Термодинамические свойства пергалогенатов калия.

	KClO <sub>4</sub>	KBrO <sub>4</sub>	KIO <sub>4</sub>
$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	-431.9	-287.6	-460.6
$\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль	-302.1	-174.1	-349.3

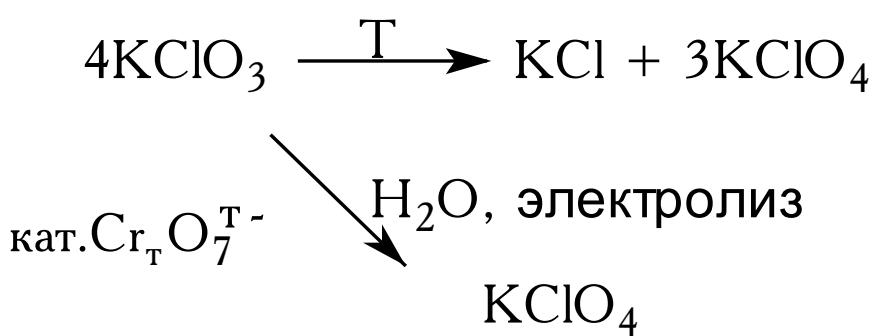


Таблица 6. Свойства  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

Процесс	K	pK= -lgK
$\text{H}_6\text{IO}_6^+ \rightleftharpoons \text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+$	6.3	-0.80
$\text{H}_5\text{IO}_6 \rightleftharpoons \text{H}_4\text{IO}_6^- + \text{H}^+$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	3.29
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{IO}_6^{2-} + \text{H}^+$	$4.9 \cdot 10^{-9}$	8.31
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{IO}_6^{3-} + \text{H}^+$	$2.5 \cdot 10^{-12}$	11.60
$\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{IO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	29	-1.46
$2\text{H}_4\text{IO}_6^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	820	-2.91

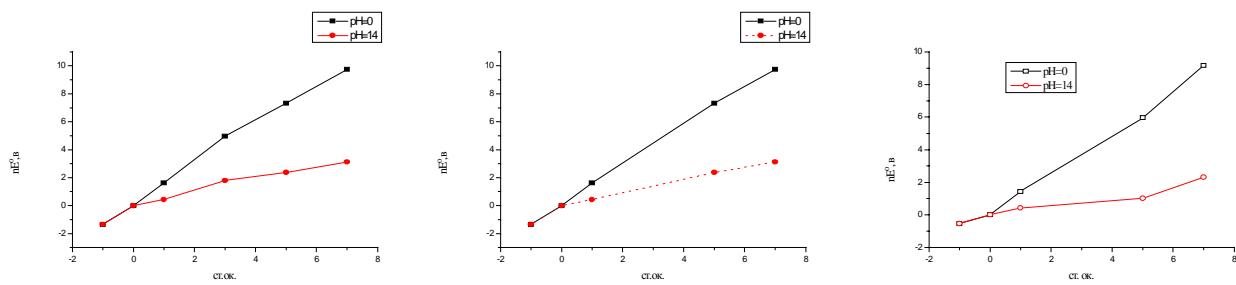
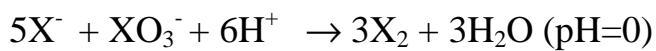


Рис.1. Диаграммы Фроста галогенов (хлор, бром, иод).



## Межгалогенные соединения.

$\text{XX}'_n$  ( $n = 1, 3, 5, 7$ )

	Cl	Br	I			
	ClF	BrF	IF			
фториды	ClF <sub>3</sub>	BrF <sub>3</sub>	IF <sub>3</sub>			
	ClF <sub>5</sub>	BrF <sub>5</sub>	IF <sub>5</sub>			
			IF <sub>7</sub>			
хлориды		BrCl	ICl			
			ICl <sub>3</sub>			
бромиды			IBr			

Таблица 1. Свойства низших межгалогенных соединений.

	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
агрегатное состояние	газ	газ	газ	газ	крист.	крист.
T <sub>пл.</sub> , °C	-155.6	-33	-	-66	27.2 α 13.9 β	41
T <sub>кип.</sub> , °C	-101.1	20	-	5	97-100	116
Δ <sub>f</sub> H° <sub>298</sub> , кДж/моль	-56.5	-58.6	-95.4	+14.6	-35.3	-10.5
Δ <sub>f</sub> G° <sub>298</sub> , кДж/моль	-57.7	-73.6	-117.6	-1.0	-13.95 α	+3.72
E <sub>св.</sub> , кДж/моль	252.5	248.6	277	215.1	207.7	175.4
l <sub>X-X'</sub> , Å	1.628	1.756	1.909	2.138	2.370	2.485
μ, D	0.881	1.29	-	0.57	0.65	1.21
ρ, ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	1.9•10 <sup>-7</sup>	-	-	-	5.5•10 <sup>-3</sup>	3.4•10 <sup>-4</sup>

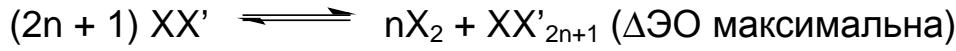
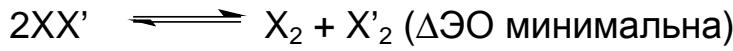
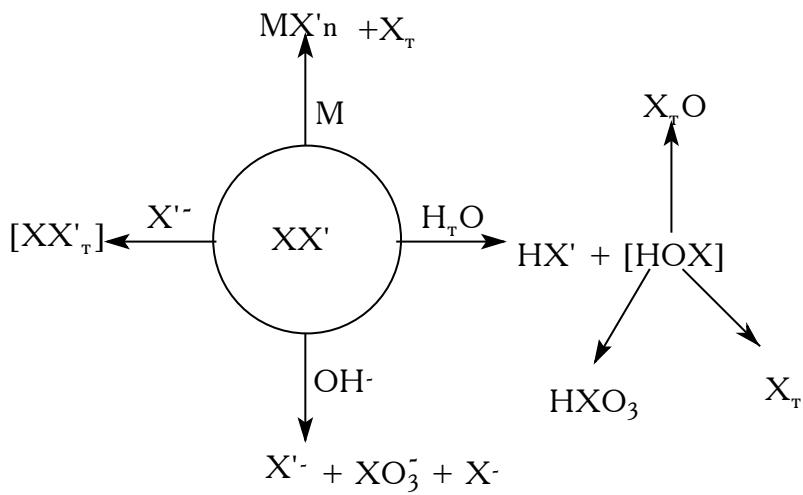
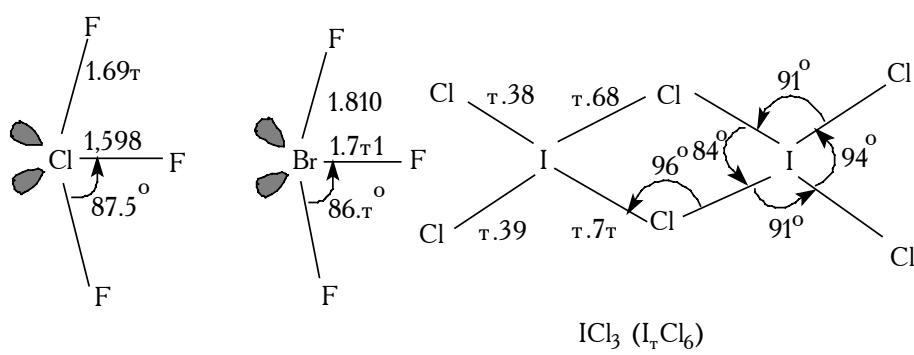


Таблица 2. Свойства  $XX'_3$ .

	$\text{ClF}_3$	$\text{BrF}_3$	$\text{IF}_3$	$\text{ICl}_3$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-76.3	8.8	-	101 (16 атм)
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	11.8	125.8	-	-
$\Delta_fH^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$	-164 (г)	-301 (ж)	-485	-83.3 (т)
$\Delta_fG^\circ_{298}, \text{ кДж/моль}$	-124 (г)	-241 (ж)	-460	-21.5 (т)
$l_{X-X'\text{акс.}}, \text{\AA}$	1.70	1.81	-	2.70
$l_{X-X'\text{экв.}}, \text{\AA}$	1.60	1.72	-	2.38
$\angle X'XX', ^\circ$	87°29'	86°12'	-	94°
$E_{\text{ср.}X-X'}, \text{ кДж/моль}$	174	202	275	-
Дипольный момент $\mu, \text{D}$	1.00	1.19	2.97	-
$\rho, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} (\text{T})$	$6.5 \cdot 10^{-9} (0)$	$8 \cdot 10^{-3} (25)$	-	$8.6 \cdot 10^{-3} (102)$

Строение  $XX'_3$ .



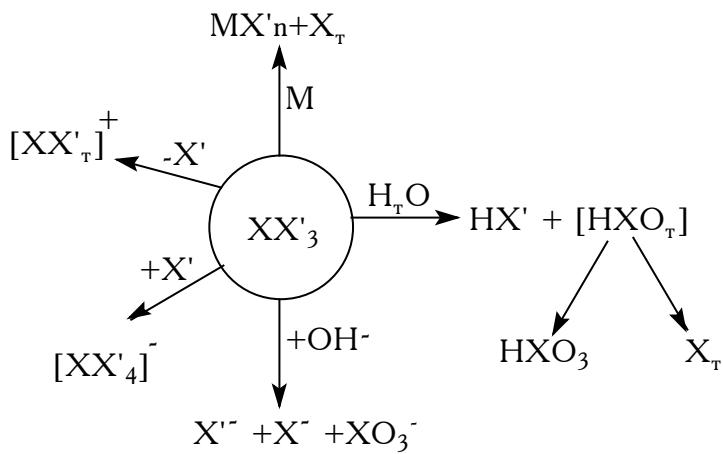
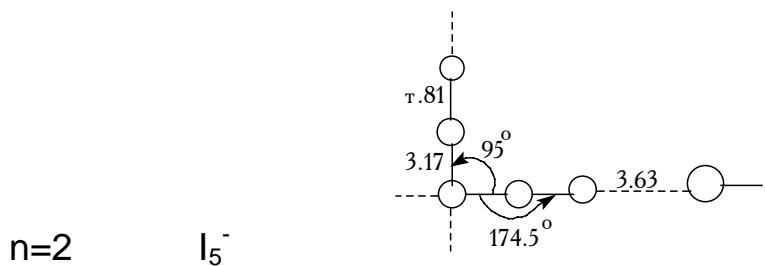
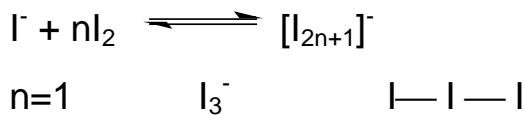
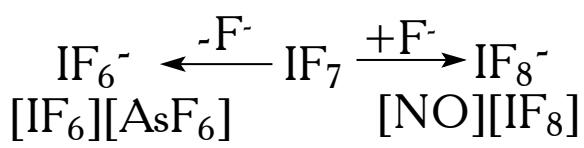
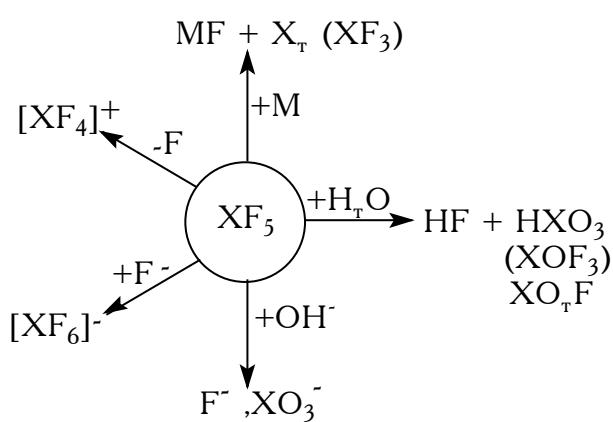
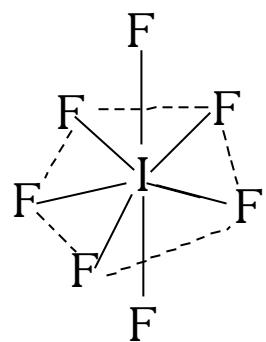
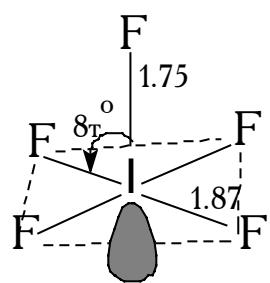
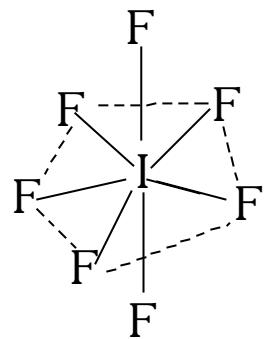
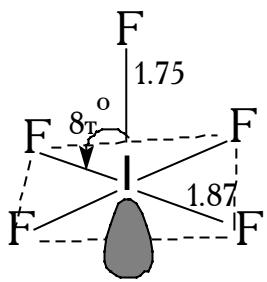


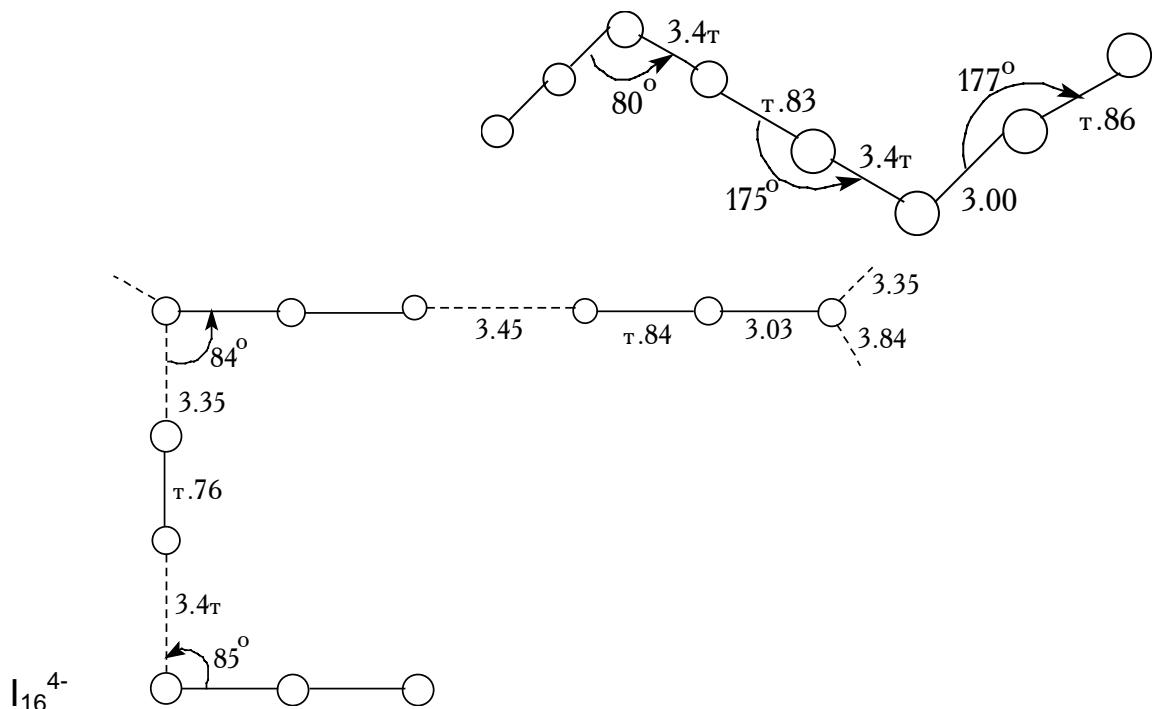
Таблица 3. Свойства  $\text{XX}'_5$  ( $\text{XX}'_7$ ).

	$\text{ClF}_5$	$\text{BrF}_5$	$\text{IF}_5$	$\text{IF}_7$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-103	-60.5	9.4	6.5 (т.т.)
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-13.1	41.3	104.5	4.8
$\Delta_f H^\circ, \text{кДж/моль}$	-255	-429	-843	-962
$\Delta_f G^\circ, \text{кДж/моль}$	-165	-351	-775	-842
$E_{\text{ср.Х-Х}}, \text{кДж/моль}$	154	187	269	232
$l_{\text{Х-Х'} \text{ акс.}}, \text{\AA}$	1.67	1.78	1.87	1.825
$l_{\text{Х-Х'} \text{ экв.}}, \text{\AA}$	1.58	1.68	1.75	1.825
$\angle \text{Х'ХХ'}, ^\circ$	86	84.5	82	90.72
Плотность, г/см <sup>3</sup> ( ${}^\circ\text{C}$ )	2.105 (-80)	2.47 (25)	3.207 (25)	2.67 (25)
Дипольный момент, $\mu$ (D)	1.00	1.51	2.18	0
Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$ ( ${}^\circ\text{C}$ )	4.28 (-80)	7.91 (25)	36.14 (25)	1.75 (25)
Электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ( ${}^\circ\text{C}$ )	$3.7 \cdot 10^{-8}$ (-80)	$9.9 \cdot 10^{-8}$ (25)	$5.4 \cdot 10^{-6}$ (25)	$10^{-9}$ (25)



$I_8^{2-} (Cs_2I_8)$

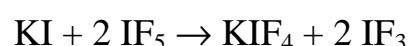
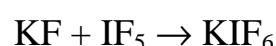
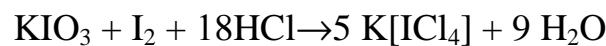
$(2I_3^{2-} + I_2)$



### Полигалогенид-ионы.

Состав	$XX'{}_2^+$	$XX'{}_2^-$	$XX'{}_4^+$	$XX'{}_4^-$	$XX'{}_6^+$	$XX'{}_6^-$
типа молекулы	$AL_2E_2$	$AL_2E_3$	$AL_4E$	$AL_4E_2$	$AL_6$	$AL_6E$
типа гибридизации	$sp^3$	$sp^3d$	$sp^3d$	$sp^3d^2$	$sp^3d^2$	$sp^3d^3$
изоэлектронные частицы	$SCl_2$	$XeF_2$	$SF_4$	$XeF_4$	$SF_6$	$XeF_6$
$\angle X'XX'$	$> 109^\circ$	$180^\circ$	$> 180^\circ$ $> 120^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	$\approx 90^\circ$
строение						

$X_3^-$	$XX'{}_2^-$	$XX'X''^-$
$[X—X—X]^-$	$[X'—X—X']^-$	$[X'—X—X'']^-$
$X=I\ l_{X-X}=2.93$ $KI_3$	$X=I\ l=2.55$	$X'=I\ l=2.78$
2.92 $AsPh_4I_3$	$X'=Cl$	$X=I\ 2.91$
$X=Br\ 2.54$	$X=I\ l=2.71$	$X''=Br$
	$X'=Br$	$X'=Cl\ 2.91$
		$X=I\ 2.51$
		$X''=Br$

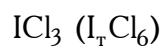
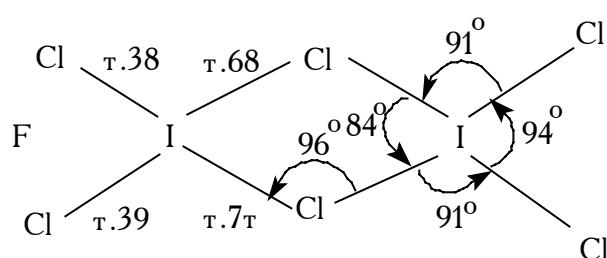


### Комплексные соединения.

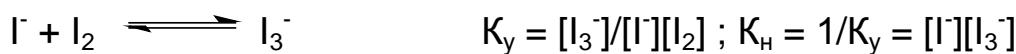
Центральный атом (комплексообразователь).

Координационное число.

Лиганды. Дентатность.



Константы комплексообразования (константы устойчивости и константы нестабильности).



Константы устойчивости (25°C).

$\text{Cl}_3^-$	$\text{Br}_3^-$	$\text{I}_3^-$	$\text{ICl}_2^-$	$\text{IBr}_2^-$	
$10^{-4}$	$1.8 \cdot 10$	$7.2 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^2$	$3.7 \cdot 10^2$	

### Литература.

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. “Современная неорганическая химия”. М., Мир, 1969, т.2. с.220-234, 419-453.
2. Некрасов Б.В. “Основы общей химии”. М., Химия, 1973, с.238-295.
3. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. “Неорганическая химия”. М., МГУ, 1991, часть 1, с. 49-78.

### Дополнительная литература.

1. Никитин И.В. ”Фториды и оксифториды галогенов”. М., Наука, 1989.
2. Никитин И.В. “Химия кислородных соединений галогенов”. М., Наука, 1986.
3. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. “Inorganic Chemistry”. (second edition) Oxford University Press, 1994, p.542-571.
4. Journal of Fluorine Chemistry. vol.33. N.1-4. October 1986. (Этот том журнала посвящен 100-летию получения фтора Г.Муассаном. Приведены исторические аспекты химии фтора, современные данные по производству и использованию фтора и его соединений. Много фотографий, в том числе фотография пятиметровой газовой кюветы, заполненной фтором.)

#### Л4. Строение и реакционная способность кислорода.

Кислород - кайносимметричный элемент VI-ой группы.

Табл.1. Свойства элементов VI-ой группы.

	r <sub>ион.</sub> , Å	r <sub>ков.</sub> , Å	r <sub>w</sub> , Å	I <sub>1</sub> , кДж/моль	ЭО
O	1,40	0,66	1,40	314	3,5
S	1,84	1,04	1,85	239	2,5
Se	1,98	1,17	2,0	225	2,4
Te	2,21	1,37	2,20	208	2,1
Po	(2,3)	-	-	-	2,0

**O<sub>2</sub>** 1777 г Лавуазье (Шееле, Пристли)

**O<sub>3</sub>** 1840 г Шёнбейн

**O<sub>2</sub>** 1848 г Фарадей (парамагнетизм)

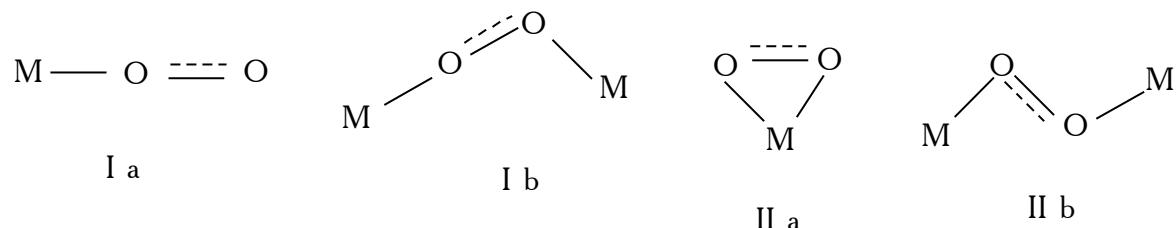
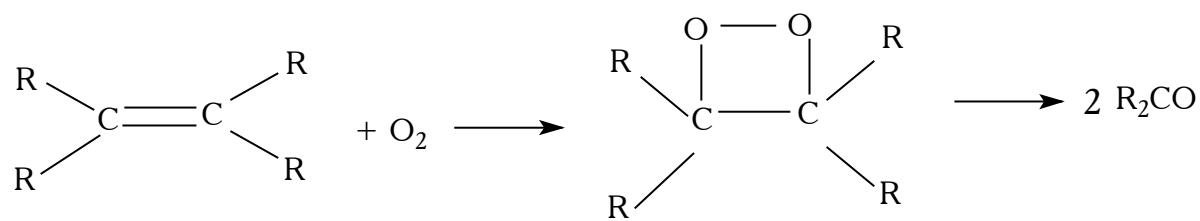
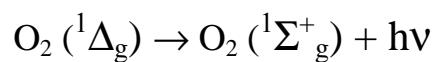
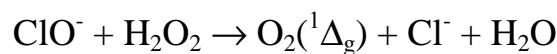
**O<sub>2</sub> (¹Σ<sup>+</sup><sub>g</sub>)** 1931 г Чилде, Мекке

**O<sub>2</sub> (¹Δ<sub>g</sub>)** 1934 г Герцберг

Табл.2. Свойства двухатомных фрагментов кислорода.

Фрагмент	Кратность связи	Длина связи l <sub>O-O</sub> , Å	E <sub>св.</sub> , кДж/моль	Пример соединений
O <sub>2</sub>	2,5	1,123	625	O <sub>2</sub> AsF <sub>6</sub>
O <sub>2</sub> (¹Σ <sup>+</sup> <sub>g</sub> )	2	1,207	490	O <sub>2</sub> (газ)
O <sub>2</sub> (¹Δ <sub>g</sub> )	2	1,210	396	O <sub>2</sub> (газ)
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,5	1,25	-	KO <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1	1,49	204	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
-O-O-	1	1,453	213	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>

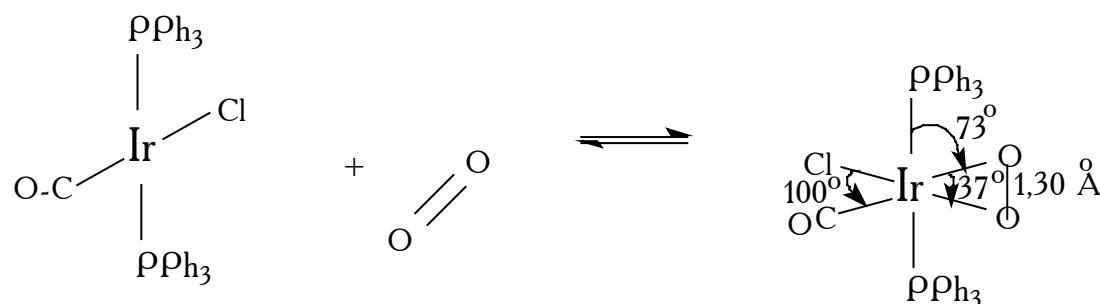
Координационные числа кислорода 1, 2, 3, 4, 5, 6.



супероксо

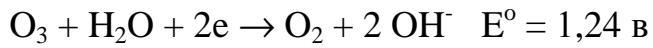
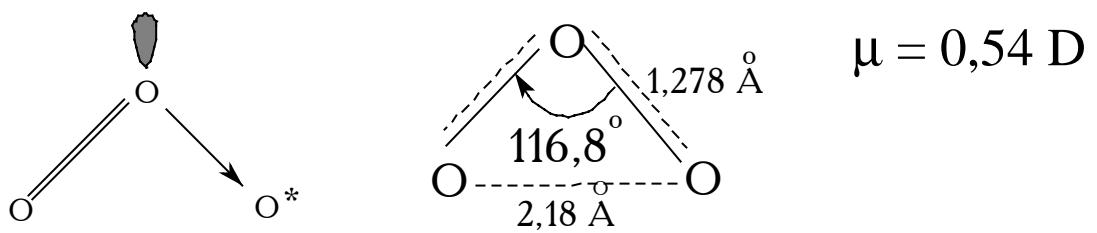
пероксо

	$\text{l}_{\text{O}-\text{O}}, \text{\AA}$	$\nu_{\text{O}-\text{O}}, \text{cm}^{-1}$
I a	1:1	1,25 - 1,35
I b	1:2	1,26 - 1,36
II a	1:1	1,30 - 1,55
II b	1:2	1,44 - 1,49



Озон (пахнущий греч.)  $\text{O}_3$ .





## Концентрация NaOH

время полураспада при 25 °C

1 M

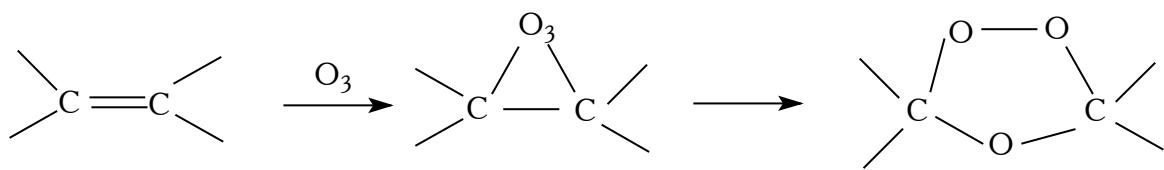
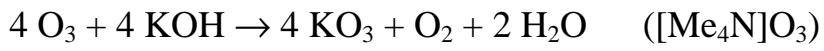
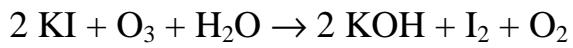
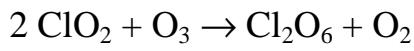
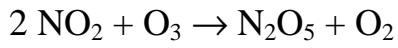
2 мин

5 M

40 мин

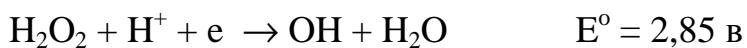
20 M

83 часа

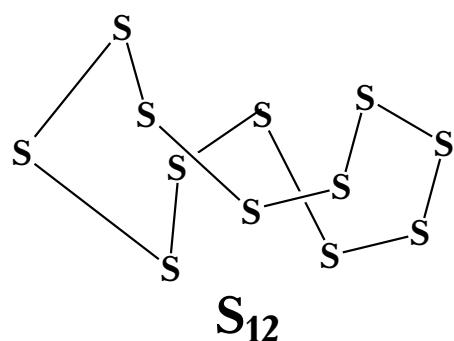
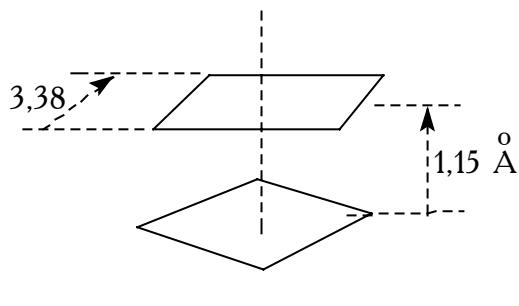
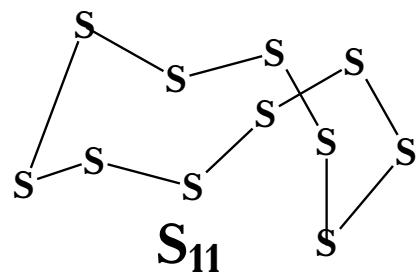
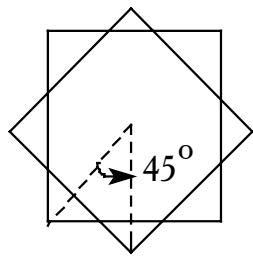
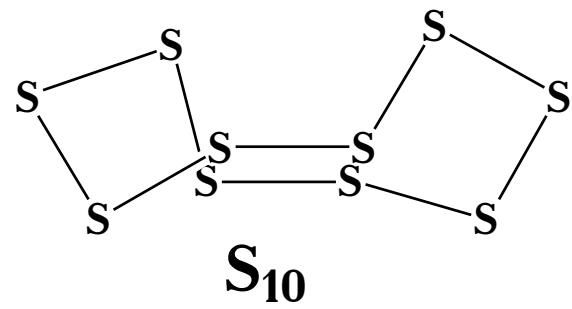
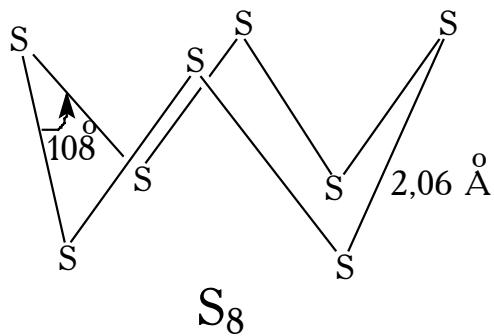
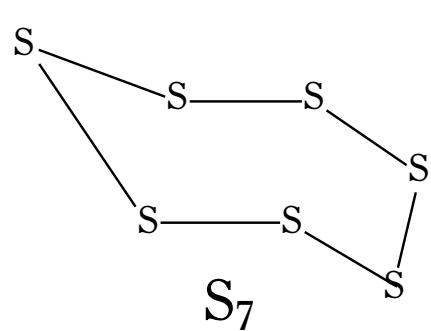
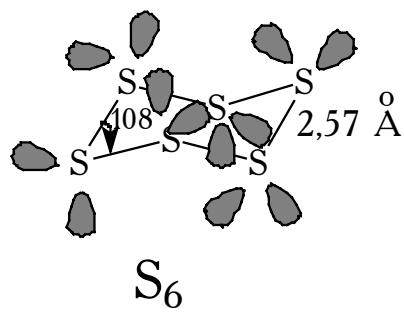


## переходное состояние

Кислая среда ( $\text{pH}=0$ ).



## Л5. Молекулярное строение серы (селена, теллура).



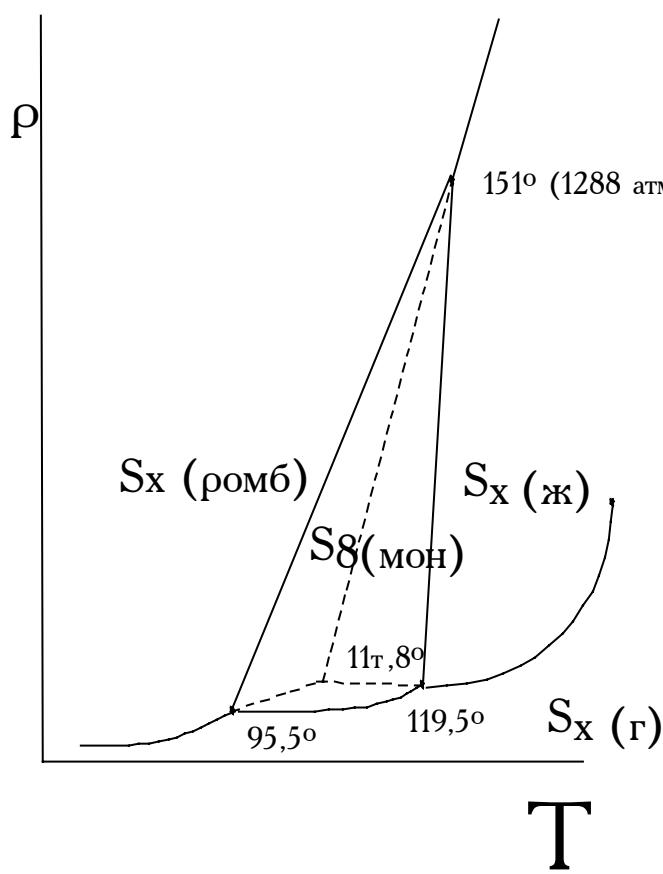
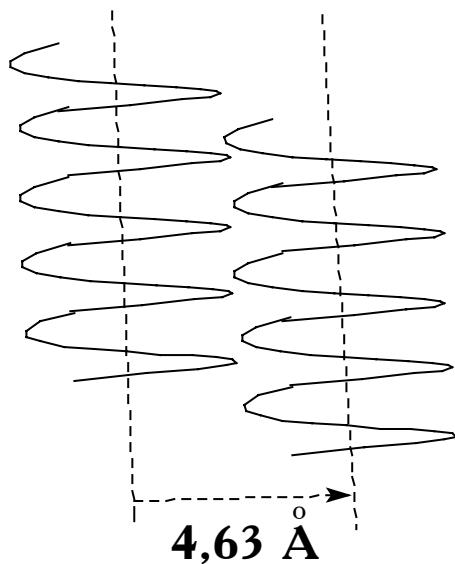
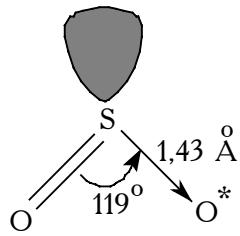


Рис.1. Схематическая Р - Т диаграмма серы.

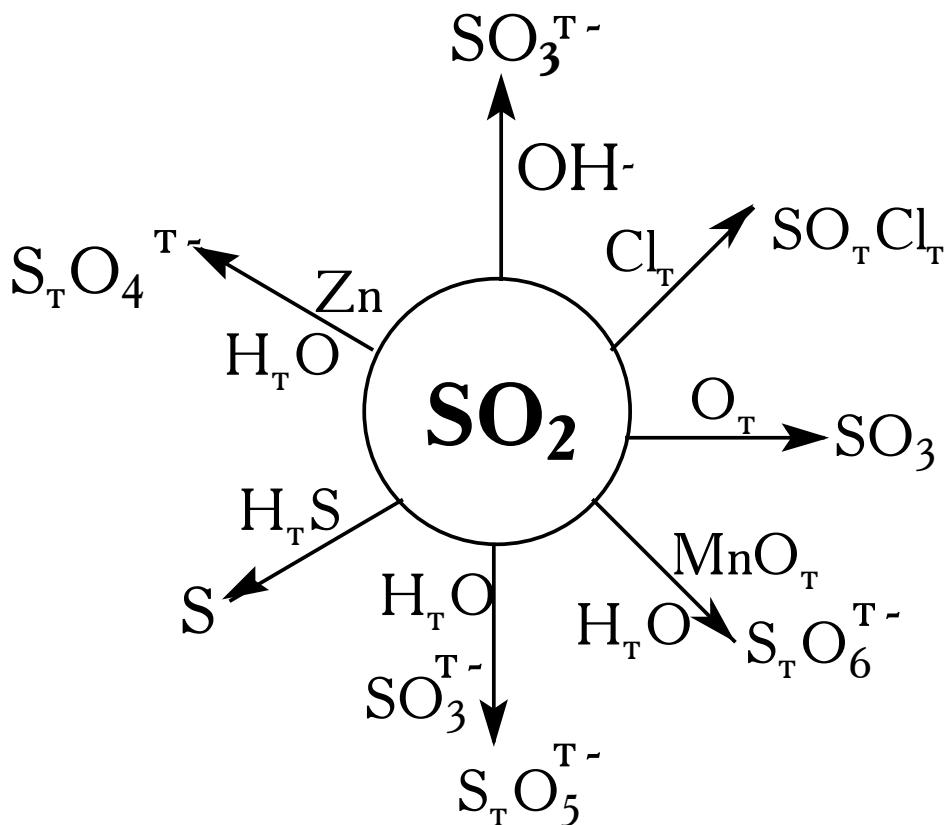


3 витка - 10 атомов S  $l_{\text{S-S}} = 2,07 \text{ \AA}^{\circ}$   
 $\angle \text{SSS} = 106^\circ$  (пластическая сера)  
 $l_{\text{Se-Se}} = 2,37 \text{ \AA}^{\circ} \quad \angle \text{SeSeSe} = 103^\circ \quad l_{\text{Te-Te}} = 2,385 \text{ \AA}^{\circ} \quad \angle \text{TeTeTe} = 103,2^\circ \quad \text{Se}_8$   
 $l_{\text{Se-Se}} = 2,33 \text{ \AA}^{\circ} \quad \angle \text{SeSeSe} = 106^\circ$

$(\text{S}_2\text{O}) (\text{S}_2\text{O}_2) \text{SO}_2 \text{SO}_3$

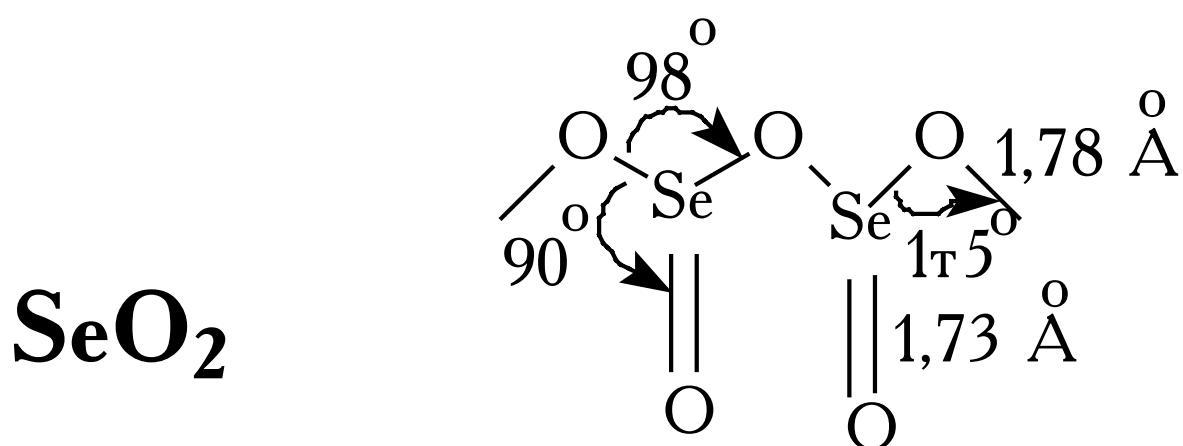


Оксид серы (IV), диоксид серы, двуокись серы.  $t_{\text{пл.}} = -75,5^\circ\text{C}$   $t_{\text{кип.}} = -10^\circ\text{C}$   $\mu = 1,67 \text{ D}$  (газ) Растворимость в воде:  $s = 22,8^\circ$ ;  $s = 11,5^{20}$ .



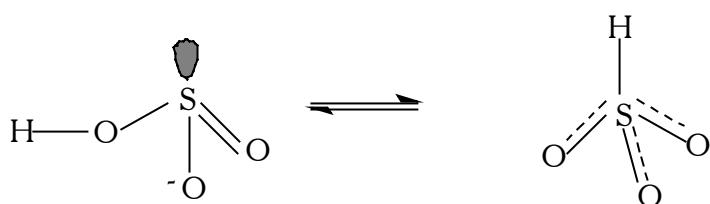
**Табл.1. Строение диоксидов ЭО<sub>2</sub>.**

ЭО <sub>2</sub>	Координационное число	Тип структуры
SO <sub>2</sub>	2	молекулярная
SeO <sub>2</sub>	3	цепочечная
TeO <sub>2</sub>	4	слоистая или трехмерная
PoO <sub>2</sub>	8	трехмерная (тип CaF <sub>2</sub> )

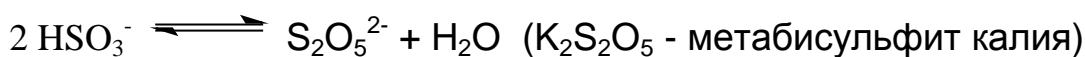


**Табл. 2. Свойства H<sub>2</sub>ЭО<sub>3</sub>.**

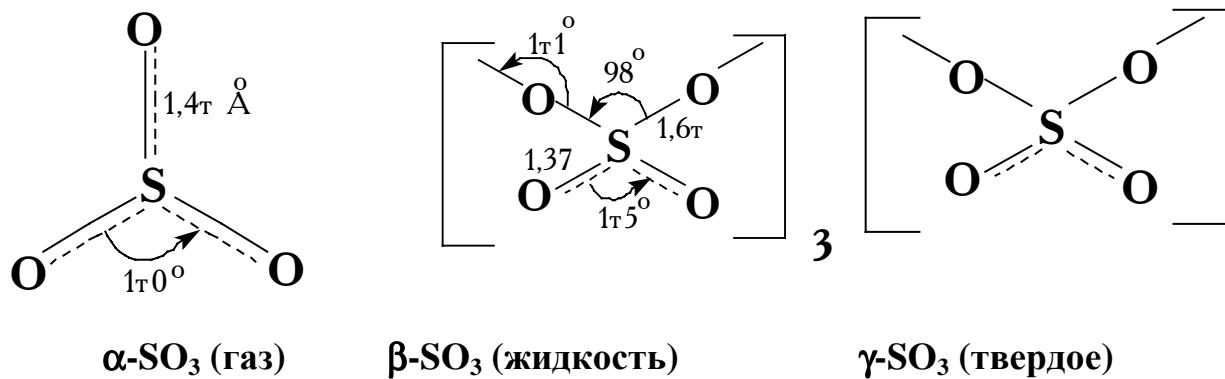
H <sub>2</sub> ЭО <sub>3</sub>	pK		
S	Se	Te	
H <sub>2</sub> ЭО <sub>3</sub> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + HЭО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,9	2,6	2,7
HЭО <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + ЭО <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	7,7	8,3	8,0



Примеры реакций с участием SH-формы гидросульфит-иона:

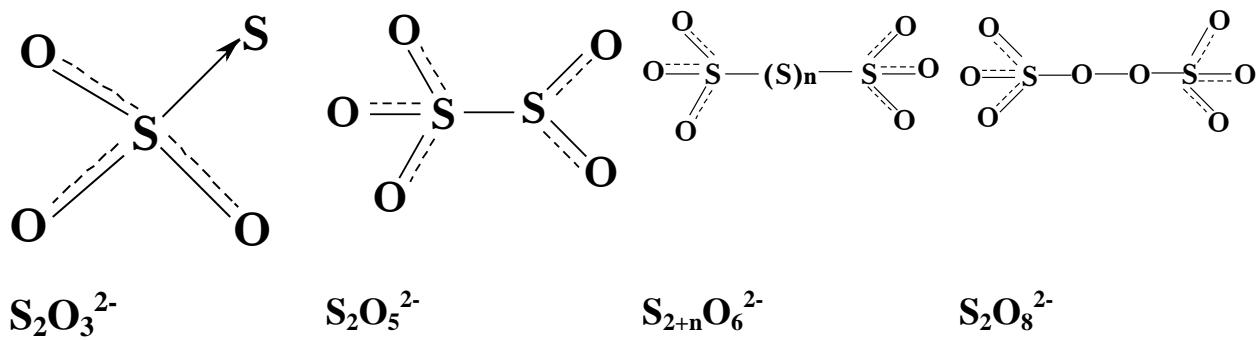
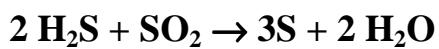
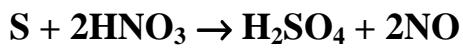
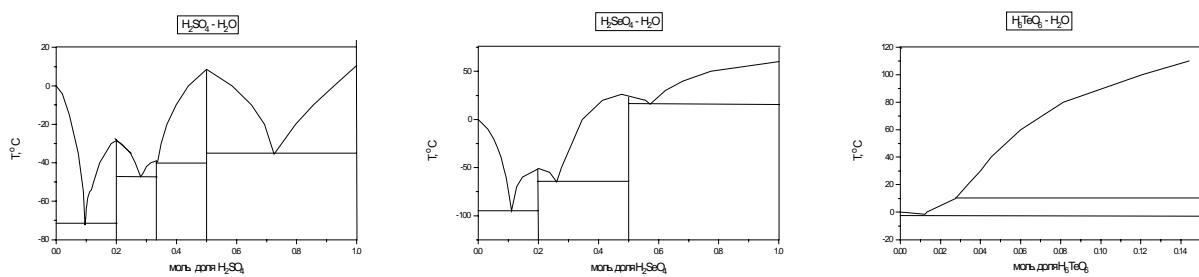


ЭО<sub>3</sub>



### H<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>)

pK	S	Se	Te
H <sub>2</sub> ЭО <sub>4</sub> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + HЭО <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-3,0	-1,0	7,7
HЭО <sub>4</sub> <sup>-</sup> $\rightleftharpoons$ H <sup>+</sup> + ЭО <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,92	2,0	11,2



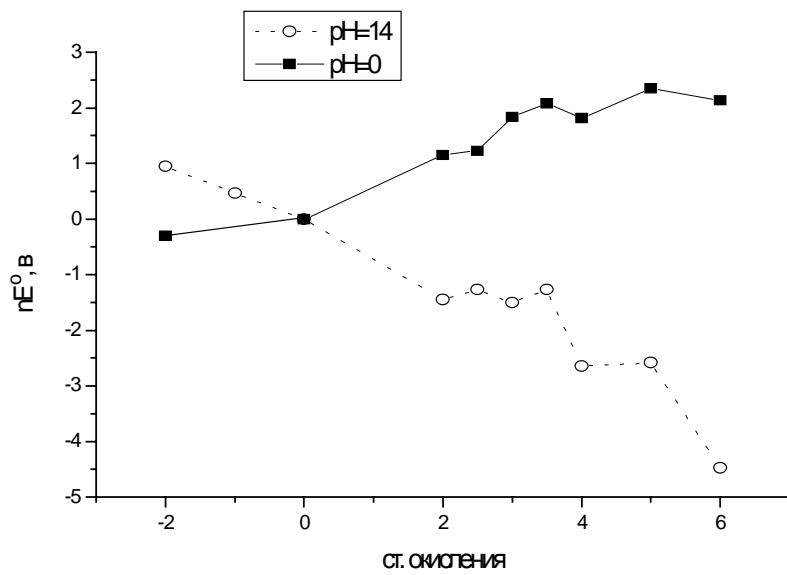


Рис.2. Диаграмма Фроста серы.

Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и нерганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.297-328.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, 1973, стр. 311-364.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.193-219, 374-418.

Дополнительная литература.

- 1.Разумовский С.Д., “Кислород - элементарные формы и свойства”, М., “Химия”, 1979.
2. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 191-216, 239-350, 437-542.

## Л6. Кислородные соединения азота.

Табл.1. Свойства оксидов азота.

Соединения	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$S_f^\circ, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	$\Delta H_f^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{кДж/моль}$	$\mu, \text{D}$
$\text{N}_2\text{O}$	-91.0	-88.5	219.9	82	104.1	0.1 66
$\text{NO}$	-163.7	-151.7	210.6	90.25	86.58	0.1 5
$\text{N}_2\text{O}_3$	-101	-40 (разл.)	307	83.3	1400.5	-
$\text{NO}_2 (\text{N}_2\text{O}_4)$	-11.2	21	240.2 309.2	33 9.16	51.5 97.83	0.3 2
$\text{N}_2\text{O}_5$	-	33 (возг.)	178	-427	1141	-

Оксид азота (I), закись азота.

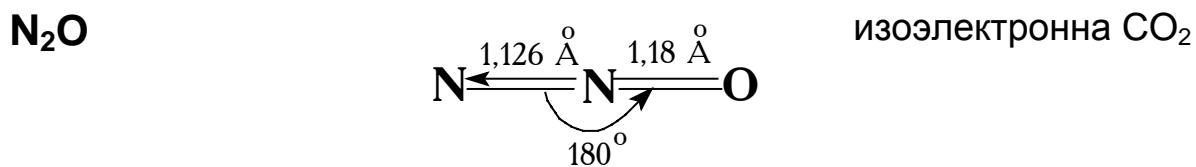
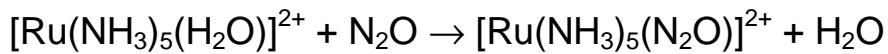
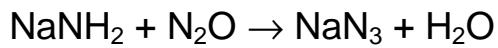
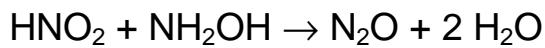
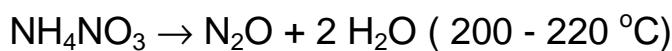


Табл.2. Сравнение свойств  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{крит.}}$	$P_{\text{крит.}}, \text{атм.}$	$d_{\text{крит.}}, \text{г/см}^3$	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_{\text{возг.}}, \text{кДж/моль}$	$\mu, \text{D}$
$\text{N}_2\text{O}$	-91	-88.5	36.43	7.255	0.453	6.52	23.08	0.16 6
$\text{CO}_2$	-56.6	-78 (возг.)	31.0	7.387	0.468	8.37	25.53	0



Оксид азота (II), окись азота.



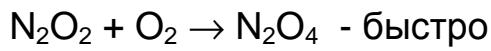
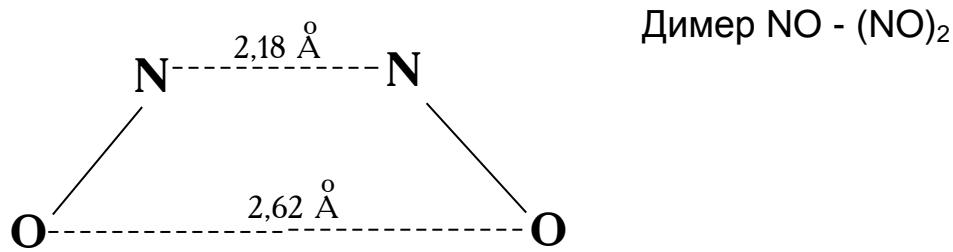
### Заселенность

Молекула	кратность	$\sigma_{\text{св.}}$	$\pi_x$	$\pi_y$
$\text{N}_2$	3,000	1,00	1,,00	1,00
NO	2,417	0,9820,9660,469		
$\text{NO}^+$	2,929	0,9770,9760,976		
CO	2,760	0,9080,9260,926		

$I_1 \text{NO}$  9,26 эв (890,6 кДж/моль)

$I_1 \text{N}$  (ат.) 14,534 эв  $\pi_y^* - 1 \text{ e}$

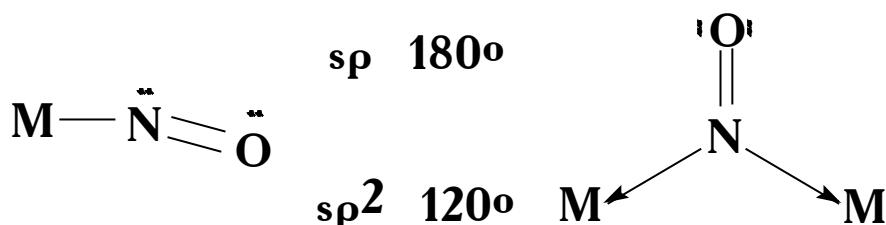
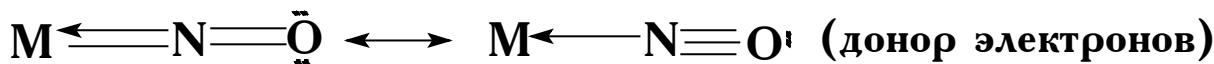
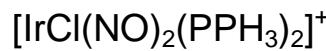
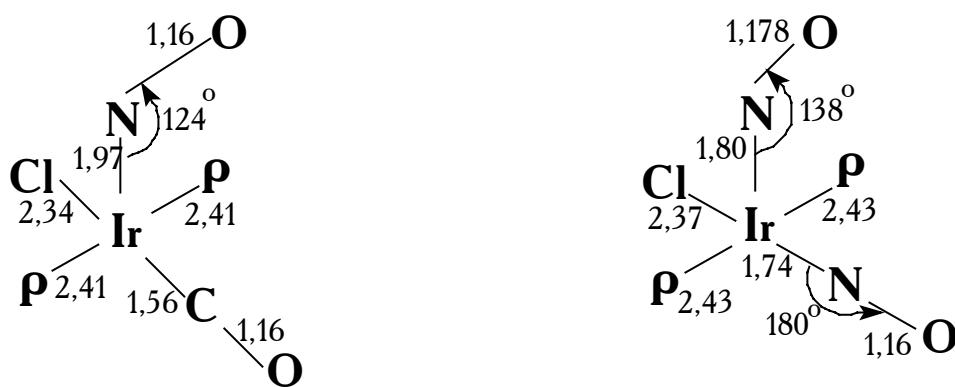
$I_1 \text{O}$  (ат.) 13,618 эв



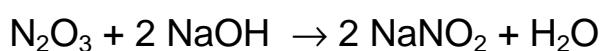
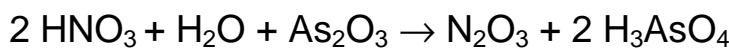
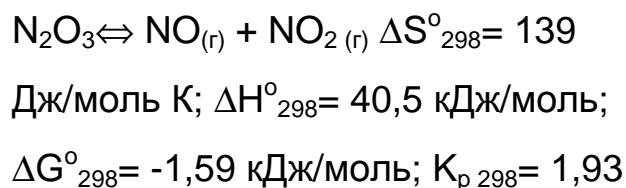
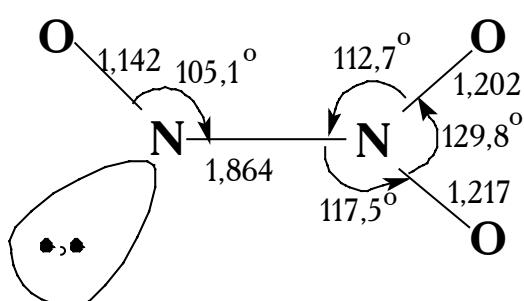
Нитрозильные комплексы.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  - коричневое окрашивание

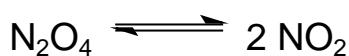
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  - нитропруссид натрия



Оксид азота (III), азотистый ангидрид.  $\text{N}_2\text{O}_3$ .



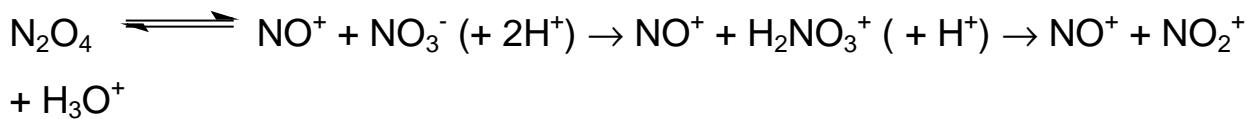
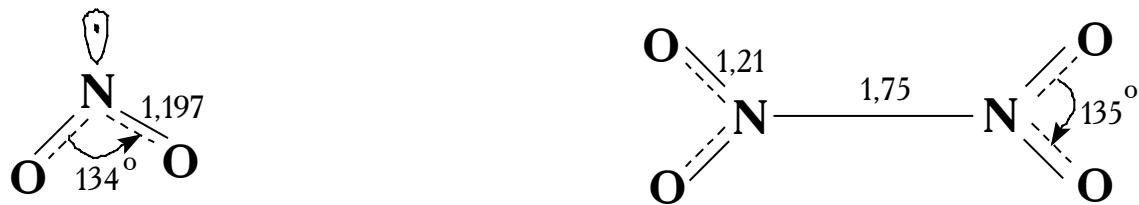
Оксид азота (IV), двуокись азота.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ /



$$\Delta S^\circ_{298} = 175.7 \text{ Дж/моль К}$$

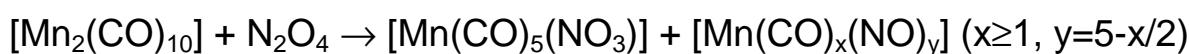
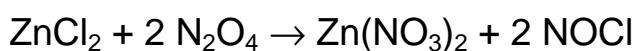
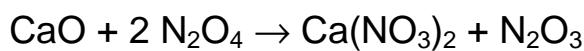
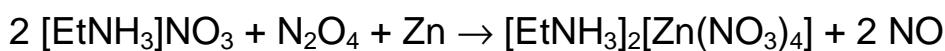
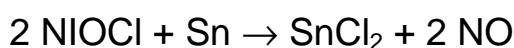
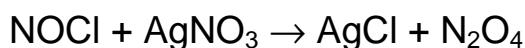
$$\Delta H_{298}^{\circ} = 57,20 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 4,77 \text{ кДж/моль}$$



$$\rho (0^\circ\text{C}) 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}; \xi = 2,42$$

“Нейтрализация”.



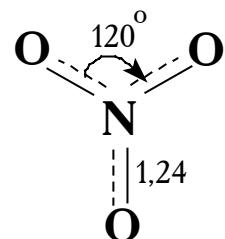
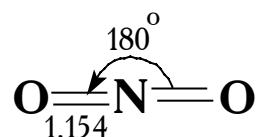
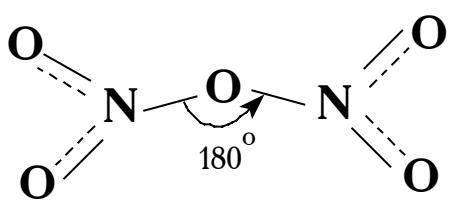
Оксид азота (V), азотный ангидрид.



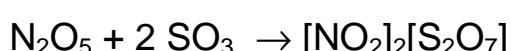
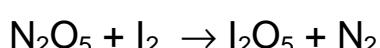
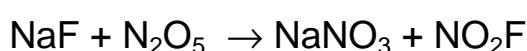
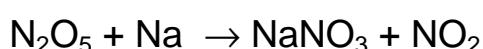
$\Delta H_f^{\circ} \text{ }_{298},$   
кДж/моль

$S_f^{\circ} \text{ }_{298}, \text{Дж/мольК}$   
кДж/моль

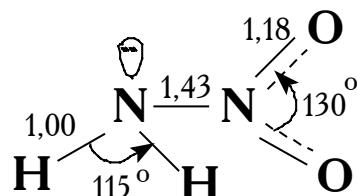
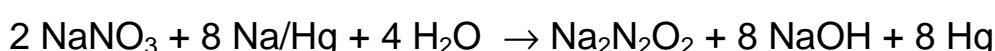




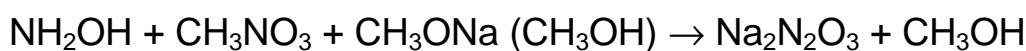
растворы в  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$ .



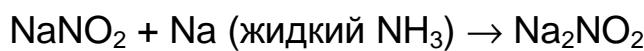
Гипонитриты.



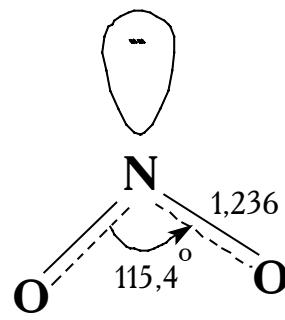
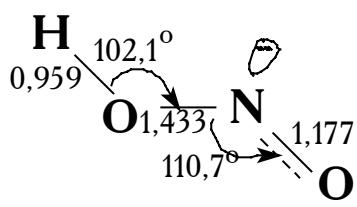
$\text{Na}_2\text{O}\text{NNO}_2$  (  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$  ) нитрогидроксомат натрия



(  $\text{H}_2\text{NO}_2$  )  $\text{Na}_2\text{NO}_2$  - (гидроазотистая кислота) соль Энгеля

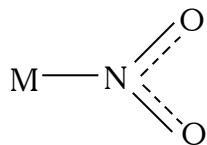


## Нитриты, азоотистая кислота.

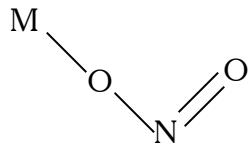


$$\Delta H = 38 \text{ кДж/моль} \quad K_p = 8 \cdot 10^3$$

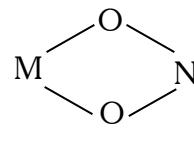
Координация нитрит-ионаю



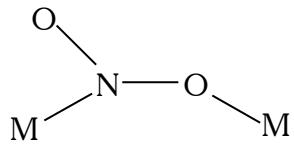
нитро-



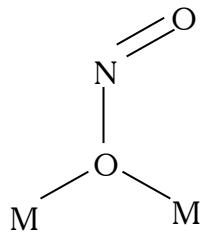
нитрито-



хелатная бидентатная

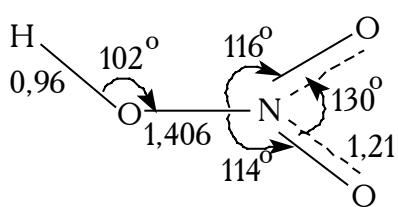


асимметрическая  
бидентатная



$\mu_2\text{-O}$  бидентатная

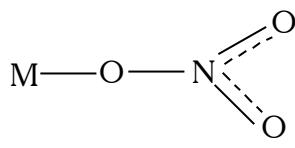
## Азотная кислота. Нитраты.



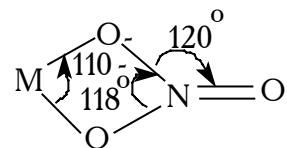
$$\rho (20^\circ\text{C}) = 3,72 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$$

$$\xi(14^\circ\text{C}) = 50 \pm 10$$

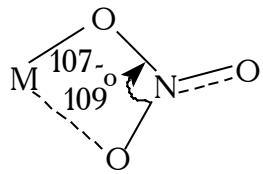
## Типы координации нитрат-иона.



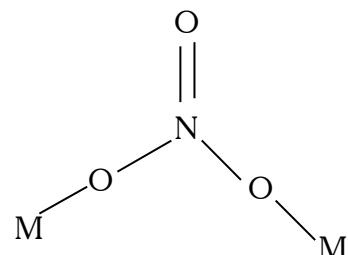
моноидентатная



бидентатная островная



асимметричная бидентатная  
островная



$\mu_2\text{-O},\text{O}'$  - бидентатная мостиковая

Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.337-347.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Мир”, 1973, т.1, стр.382 - 436.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, т.2, стр.175-188.

Дополнительная литература.

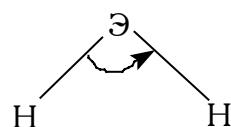
1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 566-589.

## Л7. Водородные соединения элементов V - VII групп.

### Галогеноводороды.

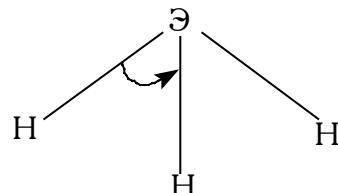
Соединение	$I_{H-X}$	$\mu, D$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$E_{св.}, \text{кДж/моль}$	$\Delta H_f^0, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_f^0, \text{кДж/моль}$	Растворимость, л/100г
HF	0,92	1,9	-92	+19,4	563,5	-271	-272	$\infty$
HCl	1,27	1,08	-112	-84	432	-92,8	-94,8	82,3
HBr	1,41	0,8	-89	-67	366	-34	-53	221
HI	1,60	0,4	-50,8	-35,5	299	+26,6	+1.78	224

$H_2\Theta$

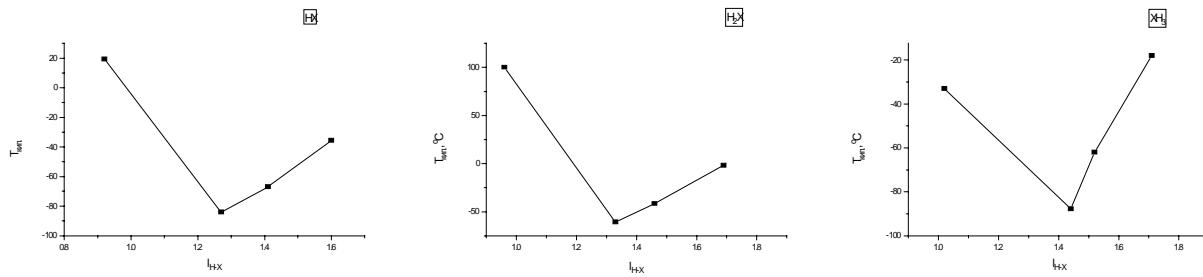


Соединение	$I_{H-X}$	$\angle H\Theta H, ^\circ$	$\mu, D$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$\Delta H_f^0, \text{кДж/моль}$	$E_{H-\Theta}, \text{кДж/моль}$	$K_a (\text{водн. раствор})$
$H_2O$	0,96	104,5	1,86	0	100	-242	463	$1,8 \cdot 10^{-16}$
$H_2S$	1,33	92,2	0,93	-85,6	-60,8	-22,2	276	$1 \cdot 10^{-7}$
$H_2Se$	1,46	91,0	-	-60,4	-41,5	+77,5	276	$1,7 \cdot 10^{-4}$
$H_2Te$	1,69	85,9	-	-51	-1,8	+143,2	238	$1 \cdot 10^{-3}$

$\Theta H_3$



Соединение	$I_{H-X}$	$\angle H\text{Э}H, {}^\circ$	$\mu, D$	$T_{\text{пл.}}, {}^\circ C$	$T_{\text{кип.}}, {}^\circ C$	$\Delta H_f^{\circ},$ кДж/моль	$E_{H-\text{Э}},$ кДж/моль
NH <sub>3</sub>	1,02	107,3	1,48	-77,8	-33	-46,2	380
PH <sub>3</sub>	1,44	93,3	0,55	-133,8	-87,7	+5,4	323
AsH <sub>3</sub>	1,52	92	0,17	-116	-62	+66,4	281
SbH <sub>3</sub>	1,71	91	0,04	-88	-18	+145	256



Водородная связь.

$I_1, \text{кДж/моль}$

Li 5,392

Be 9,323

B 8,298

C 11,260

H 13,599 N 14,534

P 10,487

As 9,82

Sb 8,64

O 13,618

S 10,360

Se 9,752

Te 9,010

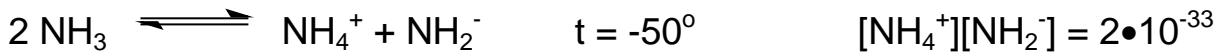
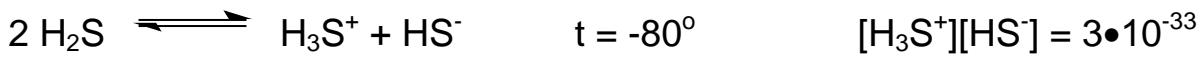
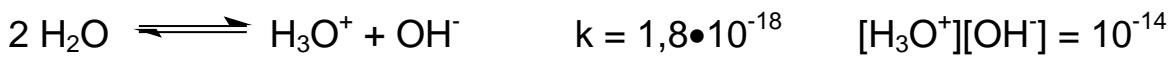
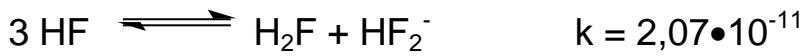
F 17,423

Cl 12,968

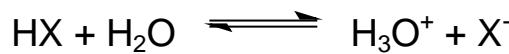
Br 11,84

I 10,451

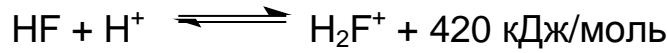
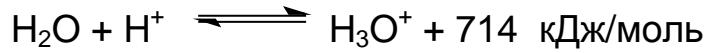
Автопротолиз.



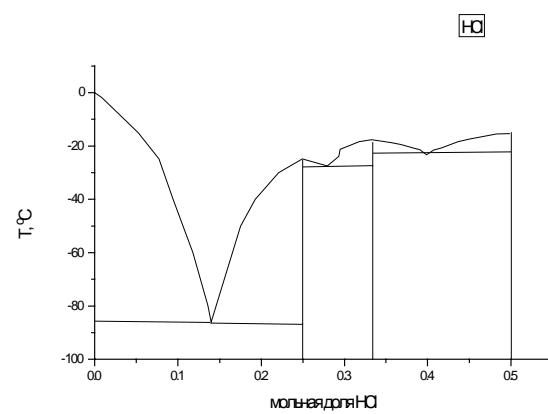
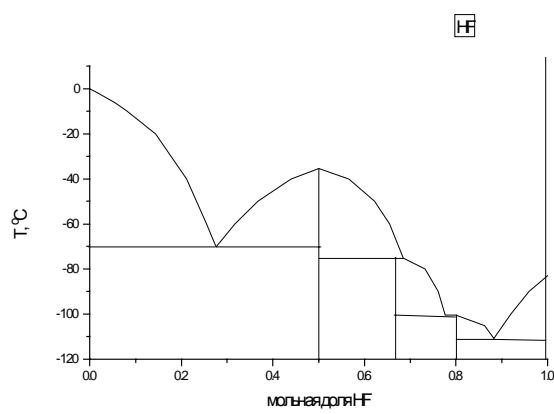
## Диссоциация в водном растворе.



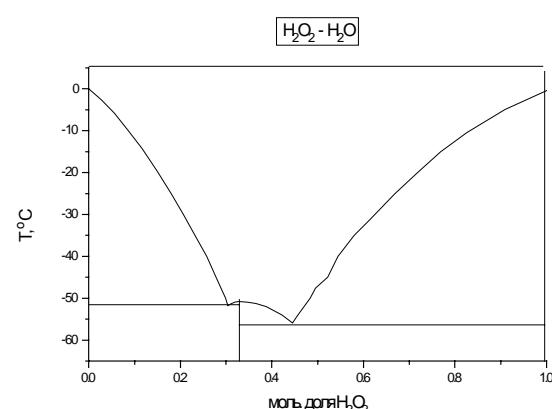
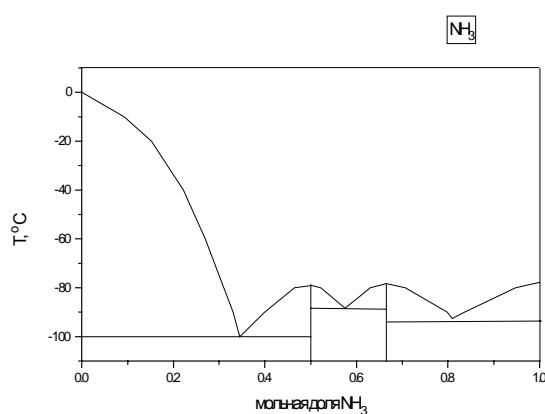
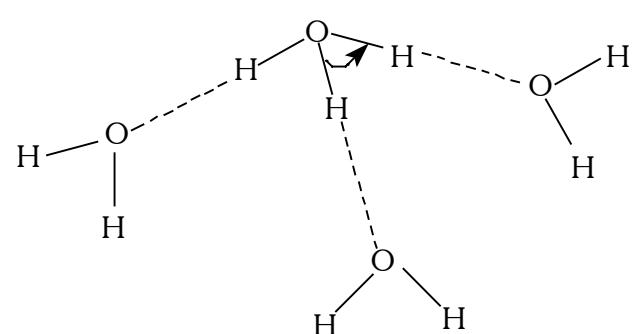
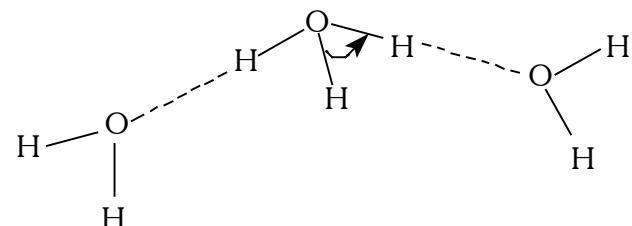
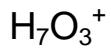
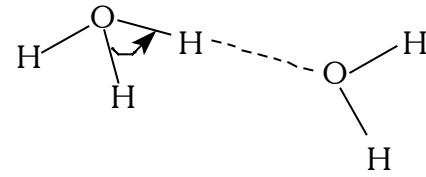
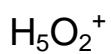
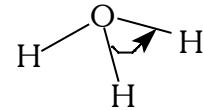
Реакции в газовой фазе.



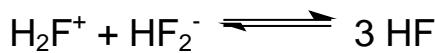
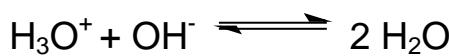
Процесс	$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/моль	HCl	HBr	HI
	HF	HCl	HBr	HI
$H\Gamma_{p-p} \rightleftharpoons H\Gamma_r$	24	-4	-4	-4
$H\Gamma_r \rightleftharpoons H_r + \Gamma_r$	537	405	340	269
$H_r - e \rightleftharpoons H_r^+$	1324	1324	1324	1324
$\Gamma_r + e \rightleftharpoons \Gamma_r^-$	-349	-368	-344	-316
$H_r^+ + \Gamma_r^- \rightleftharpoons H_{p-p}^+ + \Gamma_{p-p}^-$	-1518	1398	1368	1334
$\Sigma$	18	-41	-52	-61
$pK_a$	3,1	-7,1	-9,1	-10,7



Гидраты протона. ( $\angle \text{HOH} \approx 112^\circ$   $I_{\text{O-H}} \approx 0,8$ )



Сопряженные пары.



## Соединения со связью Э - Э.

Соединение	$I_{H-E}$	$I_{E-E}$	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	$\Delta G_f^\circ, kДж/моль$	$pK_B (a)$
$H_2O_2$	0,96	1,48	-0,43	152	-120,1	(11,7) (25)
$H_2S_2$	1,33	2,05	-89,7	71	-	(7,2)
$N_2H_4$	1,02	1,45	2	113,5	149,2	7,9 0,3
$NH_2OH$	0,95 1,02	1,47	333	-	-17,4	8,03
$P_2H_4$	1,44	2,20	-9,9	65,2	-	(26)

## Изменение длин связи при протонировании.

Соединение	$I_{H-E}$	Соединение	$I_{H-E}$
$N_2H_4$	1,46	$(N_2H_6)(HSO_4)_2$	1,40
$N_2H_4 \bullet H_2O$	1,446	$(N_2H_5)(HSO_4)$	1,44
$N_2H_6F_2$	1,42	$NH_2OH$	1,47
$N_2H_5Cl$	1,42	$(NH_3OH)Cl$	1,45
$N_2H_6Cl_2$	1,42	$(NH_3OH)Br$	1,45
$N_2H_5Br$	1,45	$(NH_3OH)ClO_4$	1,41

## Значение двугранного угла $HOO/OOH$ для $H_2O_2$ .

Соединение	Угол, град	Соединение	Угол, град.
$H_2O_2$ тв.	90,2	$Na_2C_2O_4 \bullet H_2O_2$	180
$H_2O_2$ газ	111 - 118	$Li_2C_2O_4 \bullet H_2O_2$	180
$H_2O_2 \bullet 2H_2O$	129	$K_2C_2O_4 \bullet H_2O_2$	101,6
		$Rb_2C_2O_4 \bullet H_2O_2$	103,4

# 1Lec8. Окислительно-восстановительные реакции соединений

## элементов V и VI групп.

V группа N, P, As, Sb, Bi

VI группа O, S, Se, Te, Po

pH = 0

+0,80в +1,07в +1,00в +1,59в +1,77в -3,09в -1,26в

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{HN}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+$

+1,41в +1,28в

$\rightarrow \text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

9 полу reactions (9! 9 + 8 + 7 + 6 + 5 + 4 + 3 + 2 + 1 = 45 )

окисленная форма	$E^\circ, в (1 M H^+)$								
	$\text{NH}_4^+$	$\text{N}_2\text{H}_5$	$\text{NH}_3\text{OH}$	$\text{HN}_3$	$\text{N}_2$	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{HNO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_4$
$\text{NO}_3^-$	+0,88	+0,83	+0,73	+0,10	+1,25	+1,11	+0,96	+0,94	+0,80
$\text{N}_2\text{O}_4$	+0,89	+0,83	+0,71	+1,01	+1,35	+1,02	+1,03	+1,07	
$\text{HNO}_2$	+0,86	+0,78	+0,62	+1,00	+1,45	+1,29	+1,00		
$\text{NO}$	+0,84	+0,73	+0,50	+1,00	+1,69	+1,59			
$\text{N}_2\text{O}$	+0,65	+0,44	-0,05	+0,56	+1,77				
$\text{N}_2$	+0,27	-0,23	-1,87	-3,09					
$\text{HN}_3$	+0,69	+0,34	-1,26						
$\text{NH}_3\text{OH}$	+1,36	+1,41							
$\text{N}_2\text{H}_5^+$	+1,28								



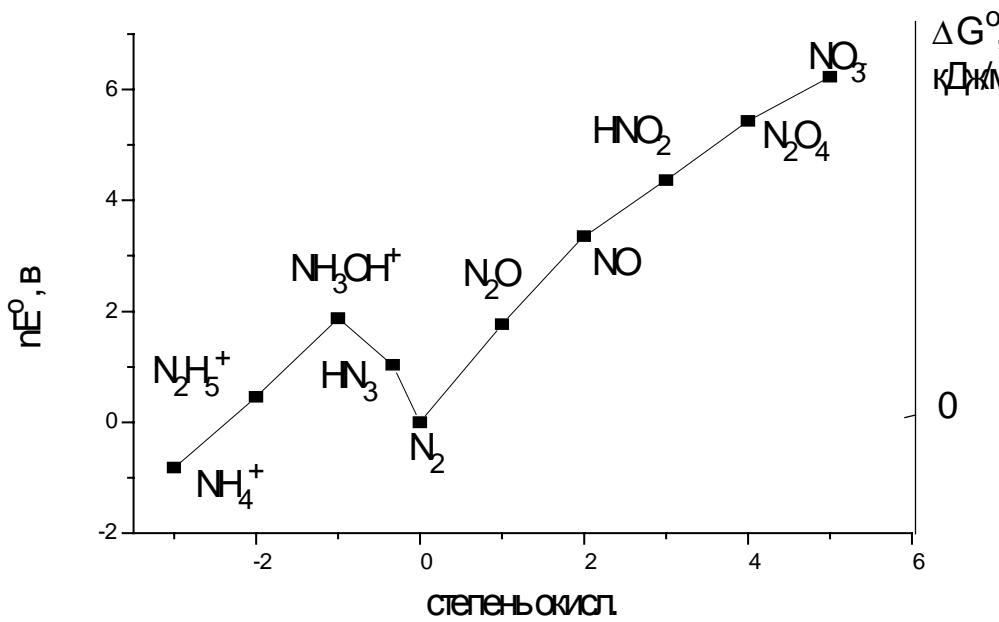


Рис.1. Диаграмма Фроста для азота.

### 1. Неравновесность процессов.

### 2. Окислительно-восстановительное диспропорционирование.

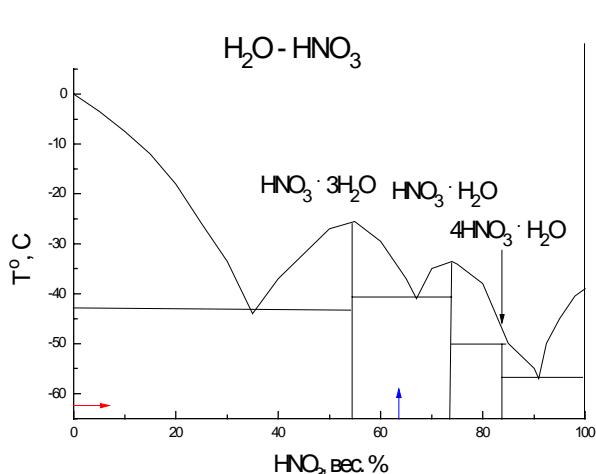
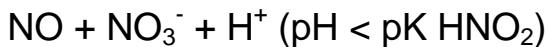
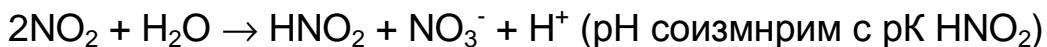
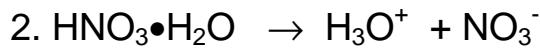
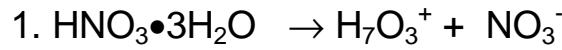
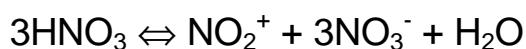


Рис.2. Т - x диаграмма  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{HNO}_3$

Составы соединений, свойства  $\text{HNO}_3$ .



или

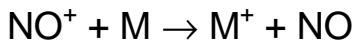
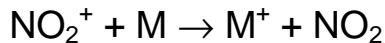


$$T_{\text{пл.}} = -41,6^\circ\text{C}$$

$$\chi(20^\circ) \text{ ом}^{-1} \bullet \text{см}^{-1} = 3,72 \bullet 10^{-2}$$

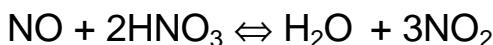
$$\varepsilon(14^\circ) = 50 \pm 10$$

### 3. Участие катионных форм в окислительно-восстановительных процессах ( $\text{NO}_2^+$ , $\text{NO}^+$ ). (Реакции с малоактивными металлами: Cu, Ag, Hg.)



#### **Взаимодействие металлов с $\text{HNO}_3$ .**

1. Водород (как правило) не выделяется: исключение - активные металлы с малым перенапряжением (Mg, Mn).
2. В концентрированной азотной кислоте основной продукт восстановления -  $\text{NO}_2$ :



3. Чем меньше концентрация азотной кислоты, тем выше степень восстановления азота.

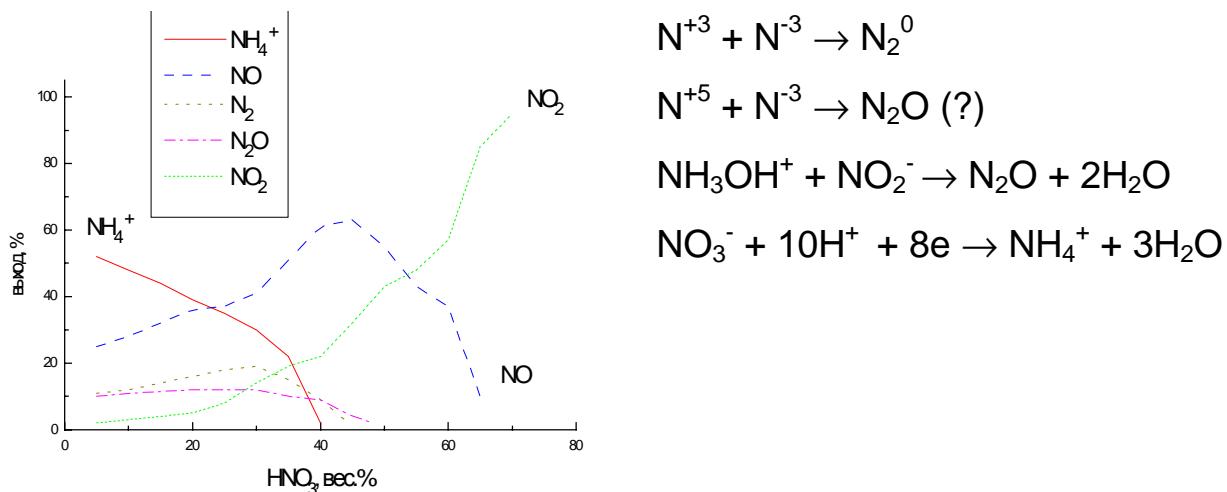
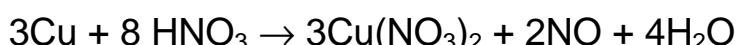


Рис.3. Выход продуктов восстановления (Fe) от концентрации кислоты.

Возможные пути образования продуктов восстановления.

Реакции с участием радикалов  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

4. Малоактивные металлы образуют только  $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ .



Аналогично для Ag, Hg.

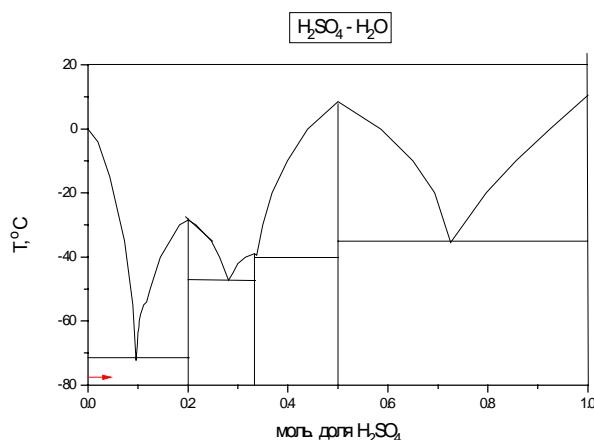
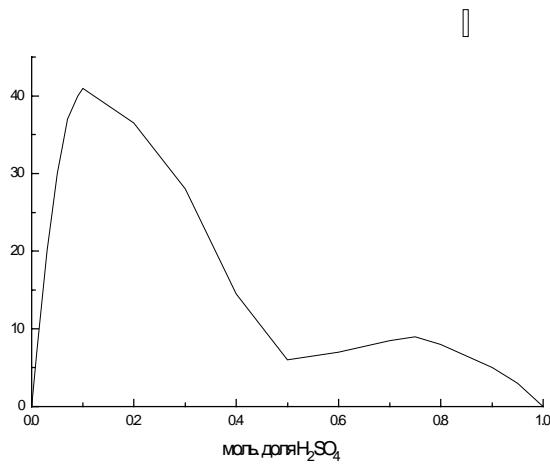


Рис.4. Т - х диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$  и  
относительная электропроводность  
растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

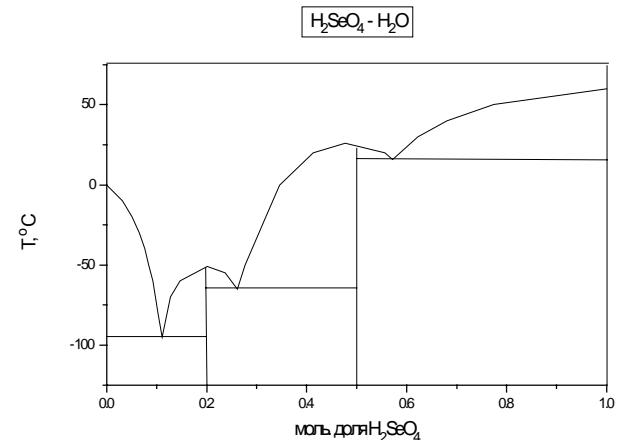
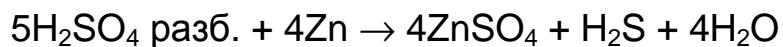
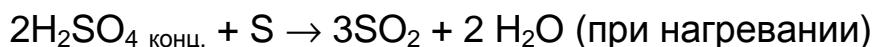
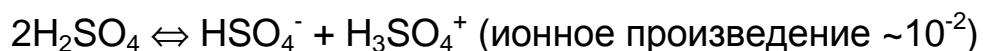


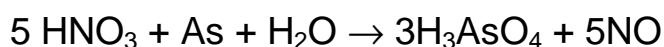
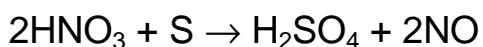
Рис.5. Т - х диаграмма  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SeO}_4$



( $\text{Cu}_7\text{S}_4$  - черный осадок в продуктах реакции)

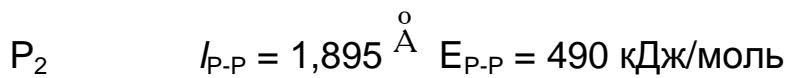


### Взаимодействие $\text{HNO}_3$ с неметаллами.



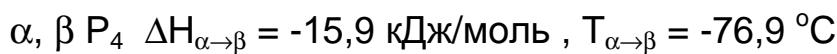
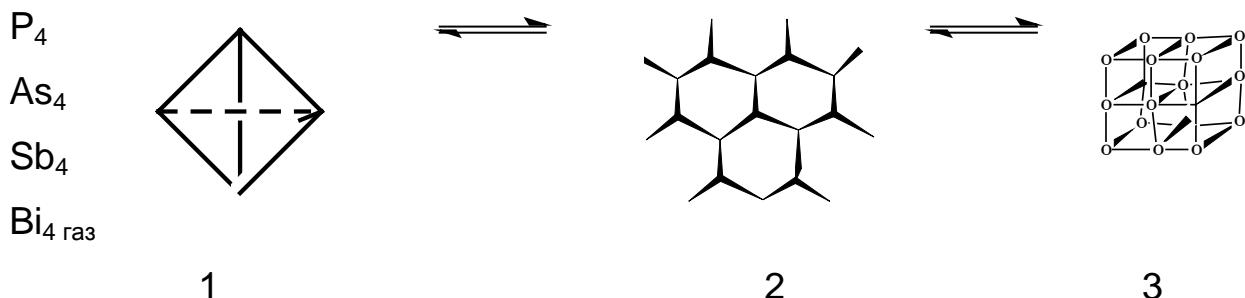
## Л9. Строение и реакционная способность элементов V-ой группы.

Простые вещества.



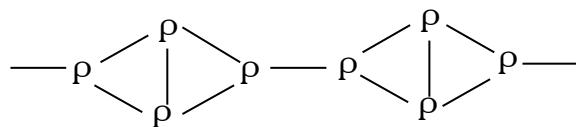
Энергия ординарной сигма связи

$$E_{N-N} \approx 159 - 296 \text{ кДж/моль; } E_{P-P} = 200 \text{ кДж/моль}$$



красный фосфор:  $P_4$  ( $270-300 \text{ } ^\circ$ )  $\rightarrow$

$$d=2,16 \text{ г/см}^3$$



Р моноклинный  $d = 2,35 \text{ г/см}^3$

черный: орторомбический  $d = 2,69 \text{ г/см}^3$

ромбический       $d = 3,56 \text{ г/см}^3$

кубический       $d = 3,88 \text{ г/см}^3$

Слоевые модификации:

	$r_1, \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$	$r_2, \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$	$r_1/r_2$	$\angle \text{ЭЭЭ}, \text{ } ^\circ$
$P$ черный	2,231	3,32	1,499	96,3/102
$\alpha$ -As	2,517	3,12	1,24	96,7
$\beta$ -As	2,908	3,355	1,153	96,6
$\alpha$ -Bi	3,072	3,529	1,149	95,5

## Кубические модификации.

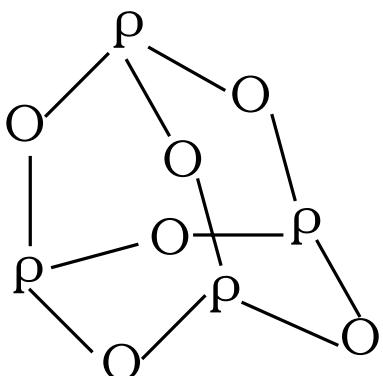
	$I_{\text{Э-Э}}, \text{ \AA}^{\circ}$
P	2,38
As	?
Sb	2,97
Bi	3,8 (3,29) при высоком давлении

## Оксиды.

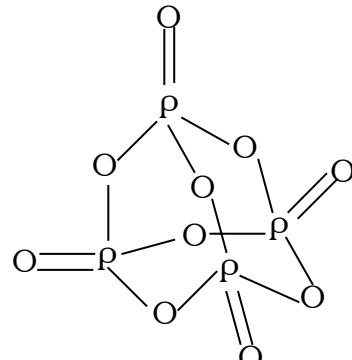
$\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}_2\text{O}_5$
$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_7$
$\text{As}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_8$
$\text{Sb}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_9$
$\alpha, \beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$
	$(\text{P}_2\text{O}_5)$
	$\text{As}_2\text{O}_5$
	$\text{Sb}_2\text{O}_5$

## Оксиды фосфора.

$\text{P}_4\text{O}_6$



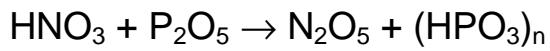
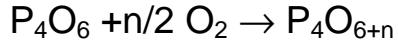
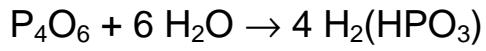
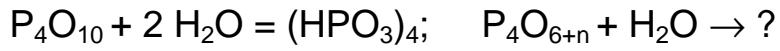
$\text{P}_4\text{O}_{10}$



## Строение $\text{P}_4\text{O}_{6+n}$ .

	$\text{P}_4\text{O}_6$	$\text{P}_4\text{O}_7$	$\text{P}_4\text{O}_8$	$\text{P}_4\text{O}_9$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$
Симметрия	43m	3m	2m	3m	43m
P <sup>III</sup> -O-P <sup>V</sup>	-	1.68	1.67	1.68	-
P <sup>III</sup> -O-P <sup>III</sup>	1.64	1.64	163	-	-
P <sup>V</sup> -O-P <sup>V</sup>	-	- 1.60	1.59		1.60
P <sup>V</sup> -O-P <sup>III</sup>	-	1.59	1.58	1.60	-
P <sup>V</sup> -O <sub>конц.</sub>	-	1.44	1.41	1.42	1.43

$\angle O_k - P^V - O$	-	115	115	117	117
$\angle O_m - P^V - O_m$	-	103	103	102	102
$\angle O_m - P^{III} - O_m$	100	99	98	97	-
$\angle P^V - O_m - P^V$	-	-	121	123	124
$\angle P^V - O_m - P^{III}$	-	124	124	127	-
$\angle P^{III} - O_m - P^{III}$	126	126	128	130	-



Строение пентаокиси фосфора  $P_2O_5$ .

1. Молекулрное  $P_4O_{10}$ .

2. Слоистое ( $PO_4$  - 3 связи): /  $P-O = 1,56, 1,49 \text{ \AA}^\circ$ ,  $\angle POP = 145^\circ$ .

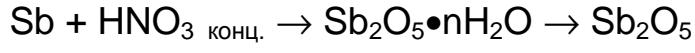
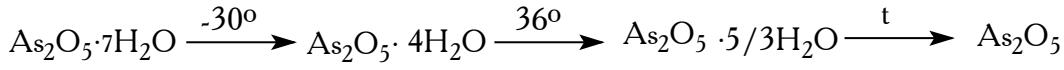
3. Каркасное (10  $PO_4$  - 3 связи).

4. Стеклообразное.

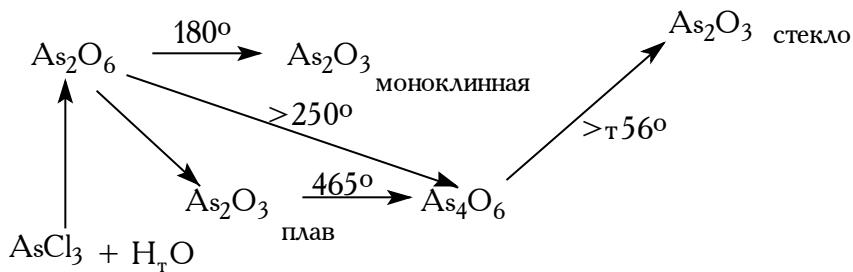
Строение  $As_4O_6$ .

$As_4O_6$	$As - O_m$	$As - O_{\text{конц.}}$	$\angle AsOAs$	$\angle OAsO$
$P_4O_6$	1.604	1.429	124	102, 117
$As_4O_6$	1.78	-	128	99
$Sb_4O_6$	2.00	-	129	98

Способы получения высших оксидов.

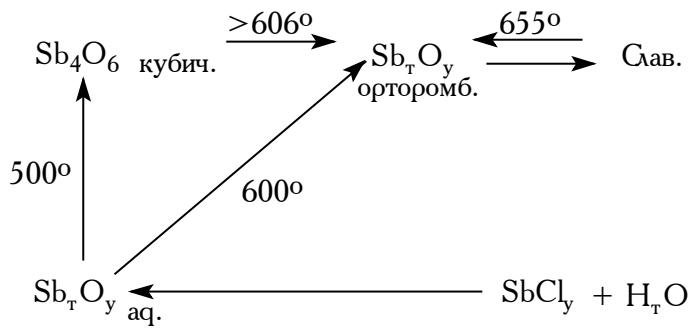


## Получение и превращения $\text{As}_2\text{O}_3$ .



$\text{As}_2\text{O}_3$  моноклинный /  $\text{As} - \text{O} = 1,97 \text{ \AA}$ ,  $\angle \text{OAsO} = 95,5^\circ$

## Получение и превращения $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

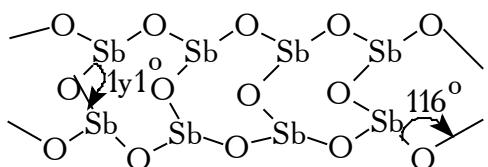


$\text{Sb}_2\text{O}_3$  орторомбический

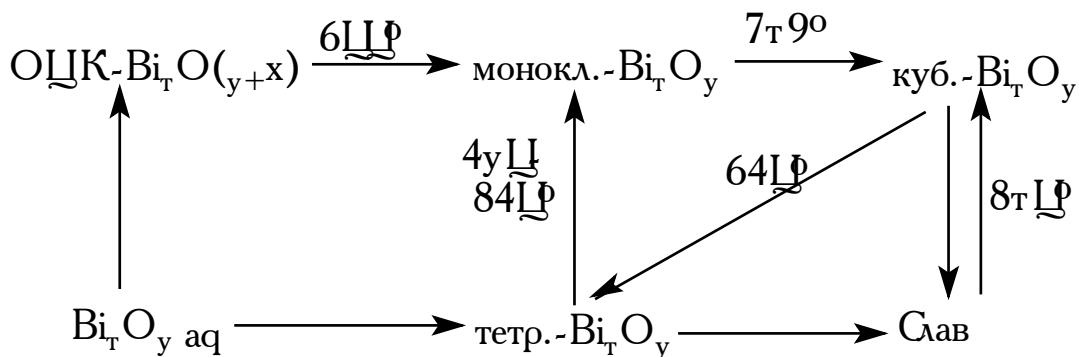
$\text{Sb} - \text{O} = 2,01 \text{ \AA}$

$\angle \text{OsbO} = 80, 92, 98^\circ$

$\angle \text{SbOSb} = 116^\circ, 131^\circ$ .



## Получение и превращения $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



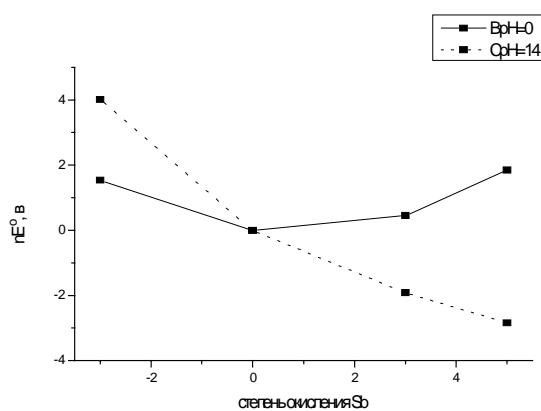
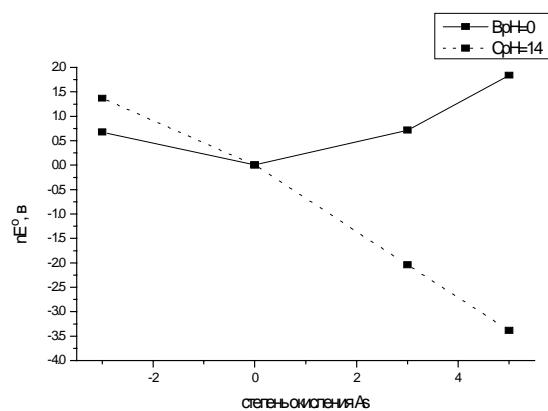
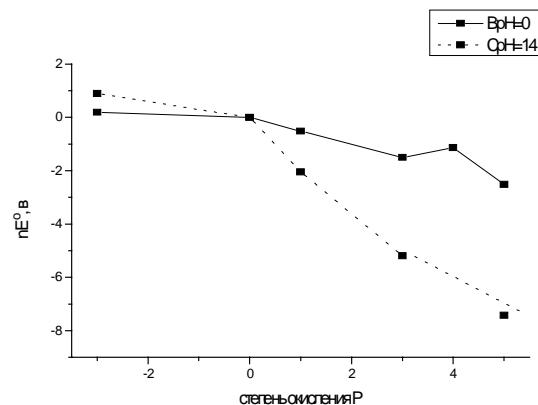
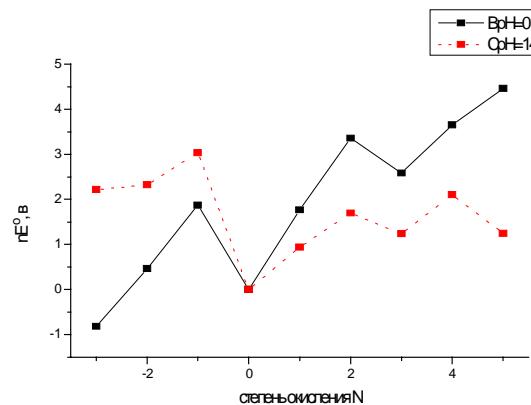
Моноклинная модификация  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : кч Bi = 5, 2,13 -2,6  $\text{\AA}^\circ$

6 2,8  $\text{\AA}^\circ$

Тетрагональная модификация  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Объемноцентрированная кубическая модификация  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{BO}_5\text{E}$ )

Кубическая модификация  $\sigma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



## Литература.

- Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.347-371.
- Некрасов
- Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.337-374.

## Дополнительная литература.

- Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 602-686.

## Л10. Кислородные кислоты фосфора.

Координационное число (к.ч.) фосфора =4.

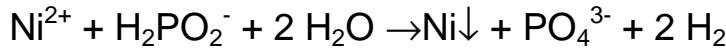
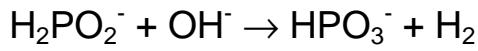
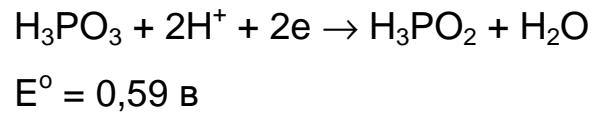
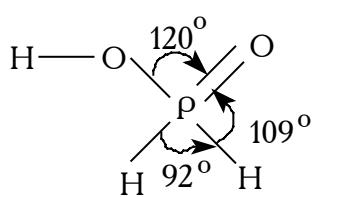
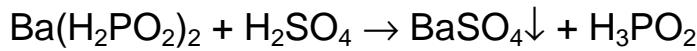
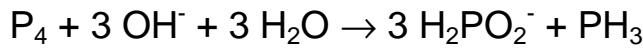
Связи: 1) P -O -(H) -σ, ковалентная, полярная.

- 2) P=O σ, π, ковалентная, полярная
- 3) P -H σ, ковалентная, неполярная.
- 4) P -O - P σ, полярная.
- 5) P - P σ, ковалентная, неполярная.

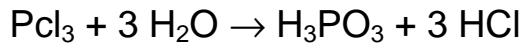
Табл.1. Состав и свойства кислородных кислот.

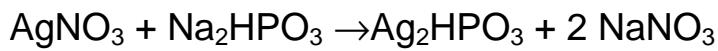
Состав	основность	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	T <sub>пл., °C</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	1	1,1	-	-	-	26,5
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	2	1,29	6,74	-	-	73 -74
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4	2,22	2,82	7,27	10,03	73 (дигид)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3	2,15	7,10	12,3	-	42
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4	0,85	1,96	6,68	9,38	54

Фосфорноватистая кислота (соли - гипофосфиты).

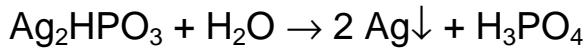


Фосфористая кислота (соли - фосфиты).



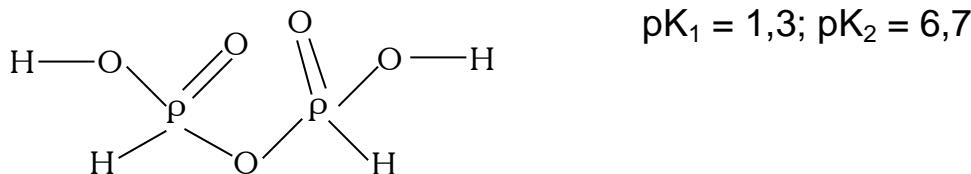


коричневый (?)

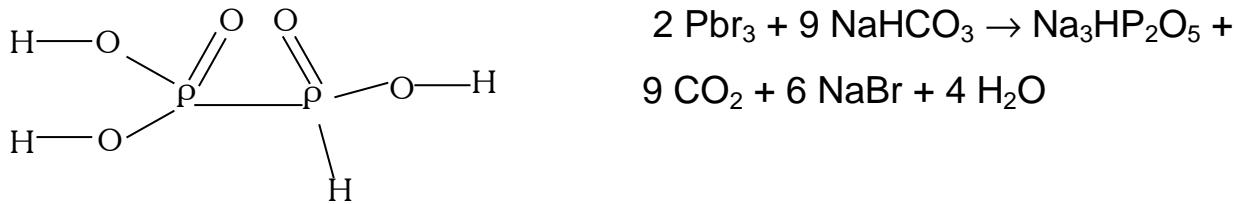


$Ba(H_2PO_3)_2$  - растворим;  $BaHPO_3$  - малорастворим

Пирофосфористая кислота (соли - пирофосфиты).



Дифоосфористая кислота :  $H_4P_2O_5$ .



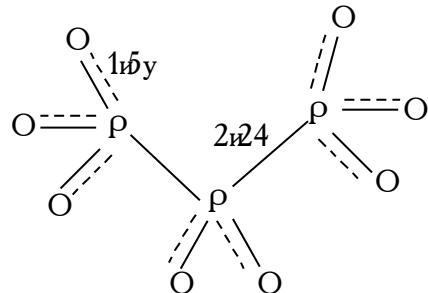
Трифосфористая кислота :  $H_5P_3O_8$ .



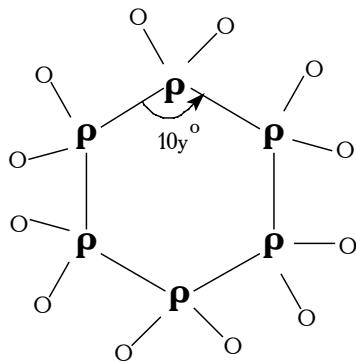
степень окисления фосфора:

2 - +3

1 - +2



## Гексаfosфористая кислота $H_6P_6O_{12}$ .



P - P 2,2 Å,

конформация - кресло  
( $P_6$ )

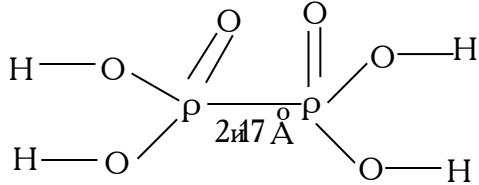
$P_{\text{крас.}} + NaClO + NaOH$

$Na_6P_6O_{12}$  получение

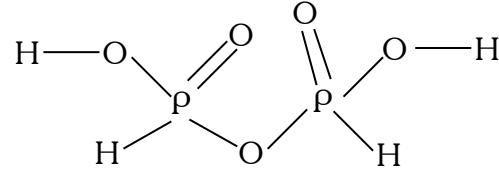
похоже на синтез

мелитовой кислоты из  
графита

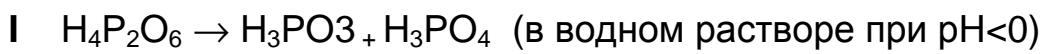
## Фосфорноватая кислота (изофосфорноватая) : $H_4P_2O_6$ .



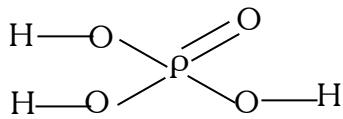
I



II



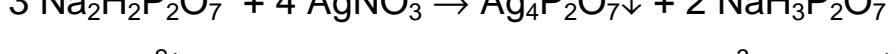
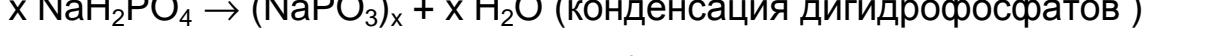
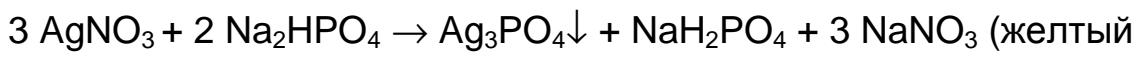
## Ортофосфорная кислота: $H_3PO_4$ .



$H_2PO_4^-$  - дигидрофосфаты

$HPO_4^{2-}$  - гидрофосфаты

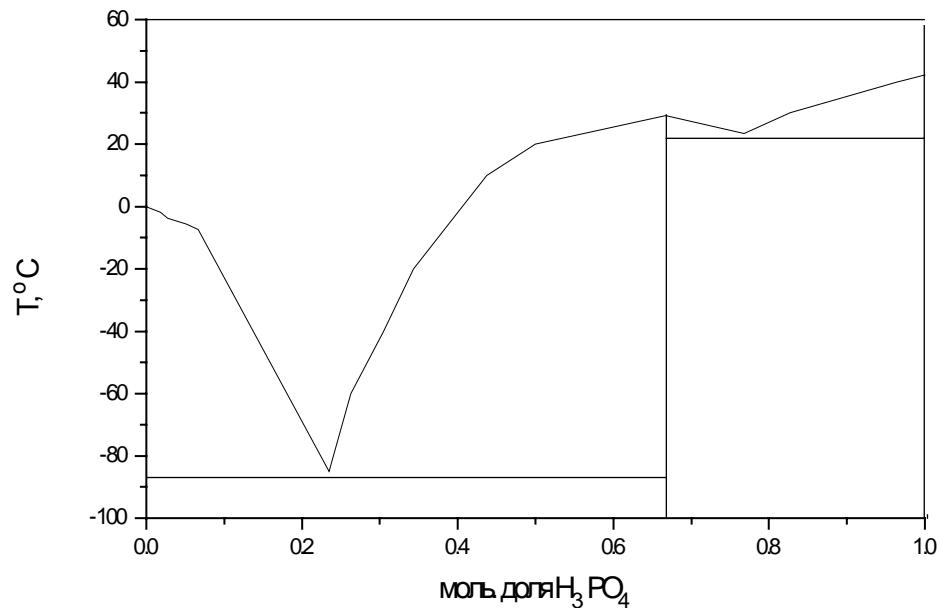
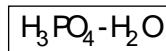
$PO_4^{3-}$  - фосфаты (ортото-)



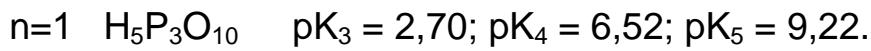
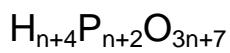
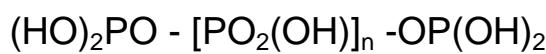
$(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  - желтый осадок - фосформолибдат аммония

$PO_4$  - центральный тетраэдр

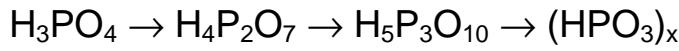
$12 MoO_6$  -  $(4 \times 3)$



Полифоосфаты.



$n \rightarrow \infty$  - линейная метаfosфорная кислота.



## Качественные реакции метаfosфатов.

Соль	Метод получения	Свойства
Маддреля	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 300-400°	крист. нераств.в-во
Кнорре	1. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 500-600° 2. Соль Грема 300-400°	раствооримое в-во, нет осадков с $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , осадок с $\text{Ca}^{2+}$ .
$(\text{NaPO}_3)_4$	$\text{CuO} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4$ , 400°. Обмен с $\text{Na}_2\text{S}$ .	Белое растворимое в-во, Осаждается с $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ . Нет осадка с $\text{Ag}^+$ .
Грэма	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ плавление выше 500°, быстрое охлаждение <200°.	Растворимое стеклообразное в-во. Осаждается $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ . Нет осадка с $\text{Ca}^{2+}$ .
Курроля	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ нагревается выше 300°.	Нерастворимое в-во.

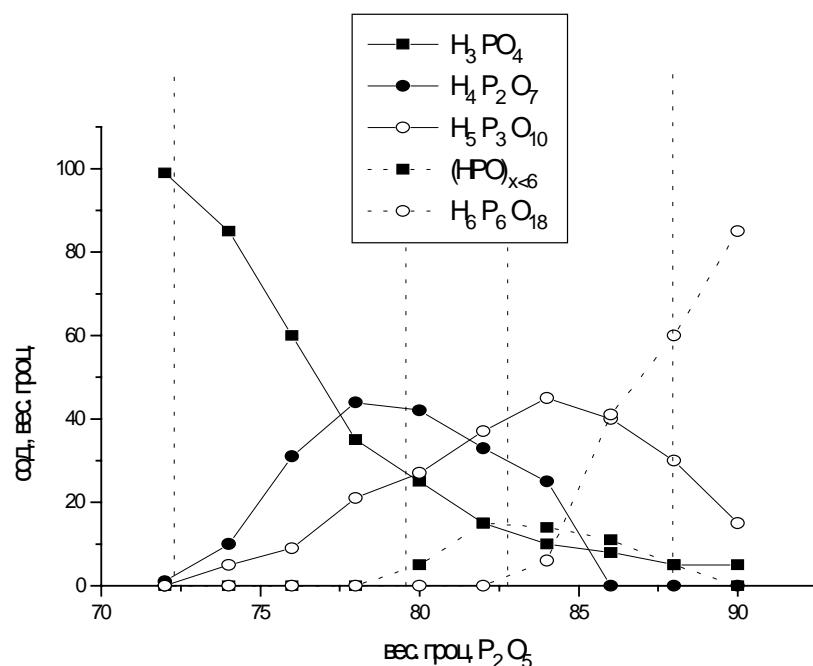


Рис.1. Содержание фосфорных кислот в растворе в зависимости от концентрации  $\text{P}_2\text{O}_5$ . ( Вертикальным пунктироом отмечены составы, соответствующие последовательно  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{HPO}_3$ .)

**Литература.**

1. Ф.А.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М. “Мир”, 1968, т.2, стр.175-184.
2. Ф.А.Коттон, Дж. Уилкинсон, “Основы неорганической химии”, М., “Мир”, 1979, стр. 137-145, 334-339, 345-350.

**Дополнительная литература.**

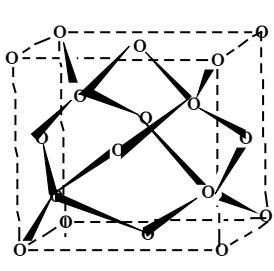
1. Ф.Уэллс, “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр.566-589, 620-632.,
2. “Руководство по неорганическому синтезу” под ред. Г.Брауэра, М., “Мир”, 1985, т.2, стр. 508-524, 568-587, 623-625, 638-640, 649.

## Л. 11. Строение и реакционная способность элементов IV-ой группы.

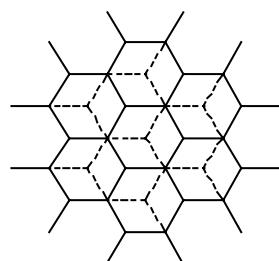
$ns^2p^2$  (  $2s^2p^2$  - полузаполненный второй уровень)

конфигурация	$2s^2p^2$	$2s^2p^2$	$2s^2p^2$	$2s^1p^3$
терм	$^3P$	$^1D$	$^1S$	$^5S$
E, кДж/моль	0	121,5258,2402,3		

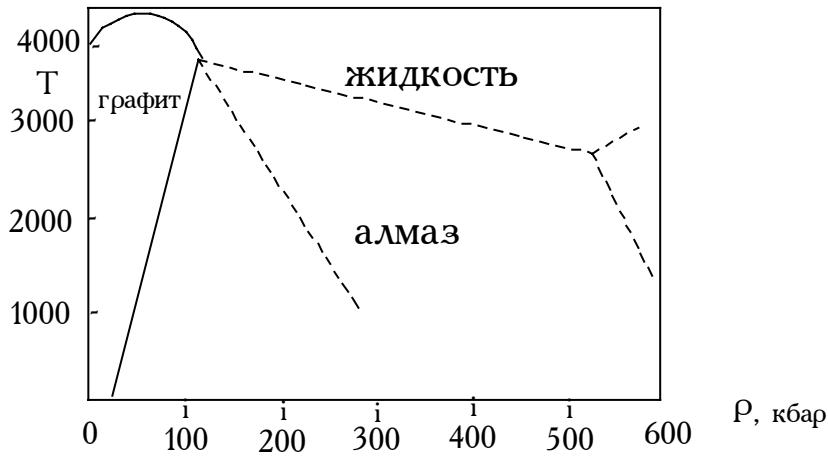
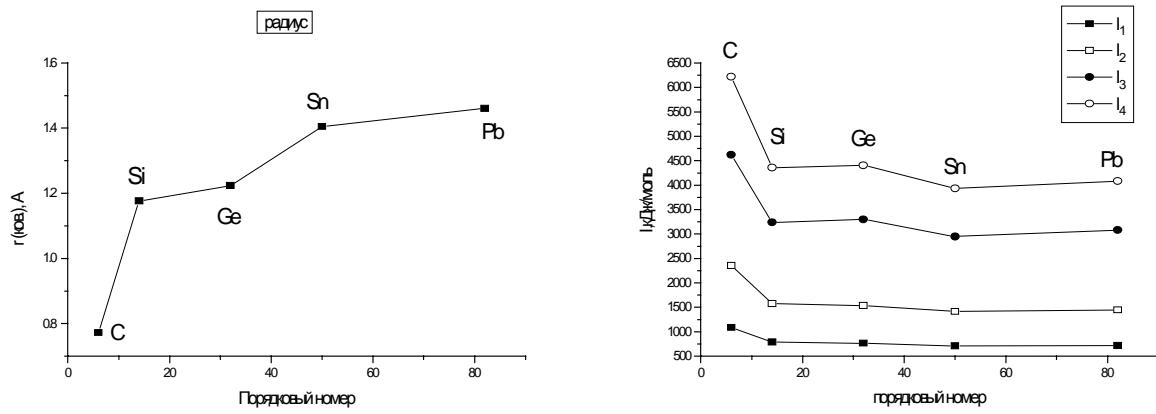
	C	Si	Ge	Sn	Pb
$r_{\text{ков.}}$	0.772	1.176	1.223	1.405	1.46
ЭО	25	18	18	18	19
$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	4100	1420	945	232	327
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	~5000 субл	3820	2850	2613	1751
$d, \text{ г/см}^3$	ал.3,514 гр.2,256	2.336 2.905	5.323 6.71	5.769 7.26	11.342
$\Delta H_{\text{пл.}},$ кДж/моль	105,0	50.6	36.8	7.07	4.81
$\Delta H_{\text{исп.}},$ кДж/моль	710,9	383	328	296	177
$\Delta H_{\text{ат.}},$ кДж/моль	716.7	454	383	300.7	195
$\rho, \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$10^{-14}\text{-}10^{-16}$	48	47	$\beta 10^{-6}$	$10^{-10}$
$\Delta E_{\text{зап.з.}},$ кДж/моль	580	106.8	64.2	$\alpha$ -7,7 $\beta$ -0	0



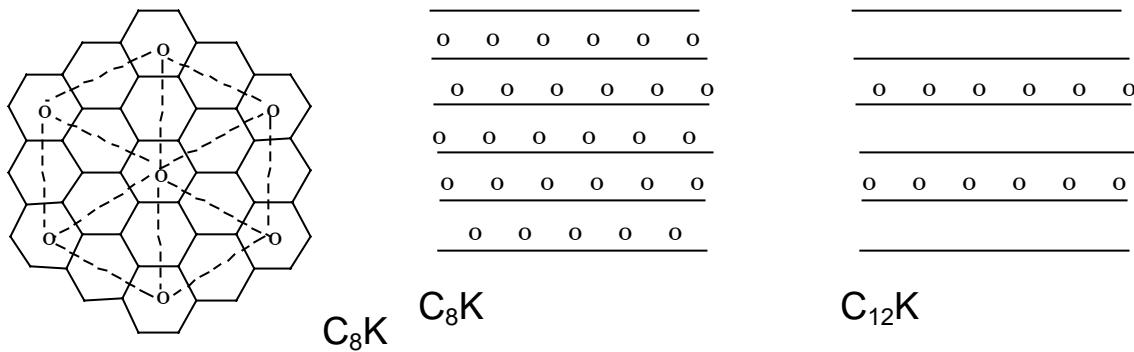
алмаз



графит



Интеркалированные соединения графита.



Вещество	$\rho$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (90 К)	$\rho$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ (285 К)
α - графит	37,7	28,4
C <sub>8</sub> K	0,768	1,02
C <sub>12</sub> K	0,932	1,15

$K_xC_{60}$

$T_c = 18,0 \pm 0,1$  К

J.Inorg.Chem. ,1991, v.30, p.2838

$Rb_xC_{60}$

$T_c = 28,6$  К

p.2962

Получение фуллеренов.

$C_{\text{grp.}}$  → пар → конденсация → перекристаллизация (разделение  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ).

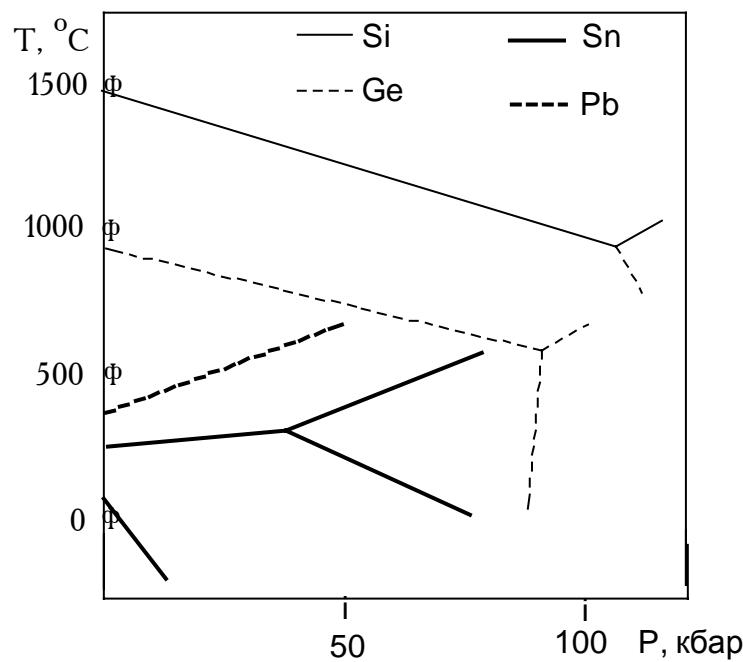


Рис.1. Р - Т диаграммы высокого давления для простых веществ IV-ой группы.

1. Уменьшение Р,Т тройной точки ( $C \rightarrow Pb$ ).
2. Уменьшение параметров поля (Р,Т) алмазоподобной модификации.
3. Увеличение устойчивости металлической фазы.

$C_{\text{алмаз}}$  кубический → гексагональный ( $P,T = ?$ )

Ланцелит  $d_{\text{куб.}} = d_{\text{гекс.}}$

**Si** 1. кубический

2. тетрагональный (тип белого олова).

**Ge** 1. кубический  $a = 5,6575$

2. тетрагональный (тип белого олова)

**Sn** 1. кубическое ( $\alpha$  -Sn)  $a = 6,4892$

2. о.ц.тетрагональное ( $\beta$ - Sn)  $a = 5,8317$ ,  $c = 3,1813$

**Pb** ГЦК  $a = 4,9502$

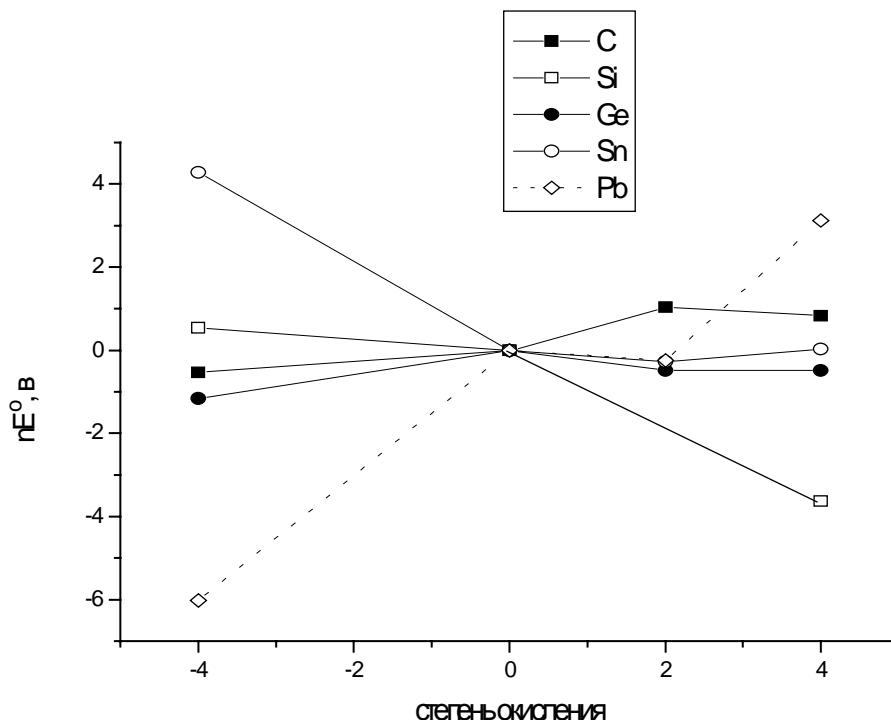
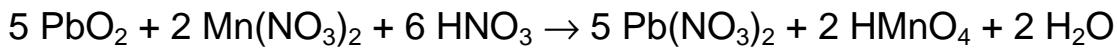
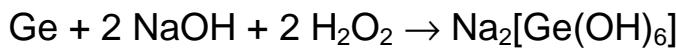
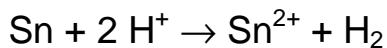
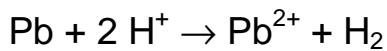
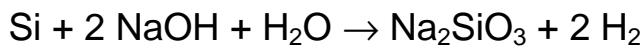


Рис.2. Диаграмма Фроста для элементов IV-ой группы при  $\text{pH}=0$ .

координационные C - 2 (sp); 3 ( $\text{sp}^2$ ); 4 ( $\text{sp}^3$ ); 5, 6 (гипervalентные со.)

числа  $\text{Si} - \underline{4}, 6 (\text{SiF}_6^{2-})$

$\text{Ge} - \underline{4} (\text{GeO}_2); \underline{6} (\text{GeO}_2)$

$\text{Sn} (2+) 3 (\text{SnCl}_2, \text{CsSnCl}_3)$

4 ( $\text{SnO}$ )

$\text{Sn}(4+) - 4 (\text{SnCl}_4); 6 (\text{K}_2\text{SnCl}_6)$

$\text{Pb}(2+) - 4 (\text{PbO})$

$\text{Pb}(4+0 - 4 (\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4); 6 (\text{K}_2\text{PbCl}_6)$

## Оксиды углерода.

	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-205,1	-56,6 (5,2 атм)	-112,5
T <sub>кип.</sub> , °C	-191,5	-78,5 (субл.)	6,7
ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> , кДж/моль	-110,5	-393,5	+97,8
I <sub>C-O</sub> , Å	1,128	1,163	1,16

## Свойства COX<sub>2</sub>.

	COF <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>	COBr <sub>2</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-114	-127,8	-
T <sub>кип.</sub> , °C	-83,1	7,6	64,5
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,139 (-114)	1,392 (-19)	-
I <sub>C-O</sub> , Å	1,174	1,166	1,13
I <sub>C-O</sub> , Å	1,312	1,746	(2,05)
∠X-C-X, °	108	111,3	110±5
∠O-C-X, °	126	124,3	125

## Свойства гидридов.

	CH <sub>4</sub>	SiH <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	GeH <sub>4</sub>	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	-182,5	-185	-132,5	-164,8	-109
T <sub>кип.</sub> , °C	-161,5	-111,8	-14,3	-88,1	29
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	0,242 (-164)	0,68 (-186)	0,686 (-25)	1,52 (-142)	1,98 (-109)

## Галогениды..

### 1. Фториды.

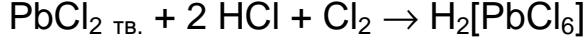
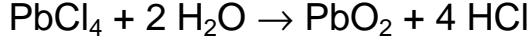
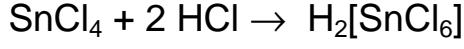
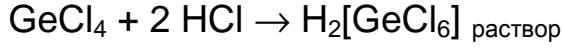
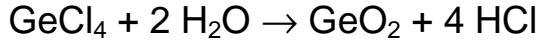
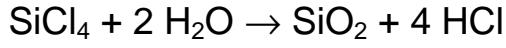
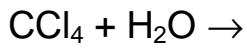
	CF <sub>4</sub>	SiF <sub>4</sub>	GeF <sub>4</sub>	SnF <sub>4</sub>
T <sub>пл., °C</sub>	-183,5	-86,8	-151 (4 атм)	-
T <sub>кип., °C</sub>	-128,5	-95,25 субл.	-36,5 субл.	<b>705 субл.</b>
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,96 (-184)	1,66 (-95)	2,126 (0)	4,78 (20)

### 2. Хлориды.

	CCl <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>	SnCl <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub>
T <sub>пл., °C</sub>	-22,9	-68,9	-49,5	-33,3	-7
T <sub>кип., °C</sub>	76,6	57	83,1	114	взр. 100°
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	1,594 (20)	1,48 (20)	1,844 (30)	2,234 (20)	3,18 (0)

### 3. Бромиды.

	CBr <sub>4</sub>	SiBr <sub>4</sub>	GeBr <sub>4</sub>	SnBr <sub>4</sub>
T <sub>пл., °C</sub>	90,1	5,4	26	31
T <sub>кип., °C</sub>	189,5	152,6	186	205
d, г/см <sup>3</sup> (°C)	2,94 (10)	2,77 (25)	2,10 (30)	3,40 (35)



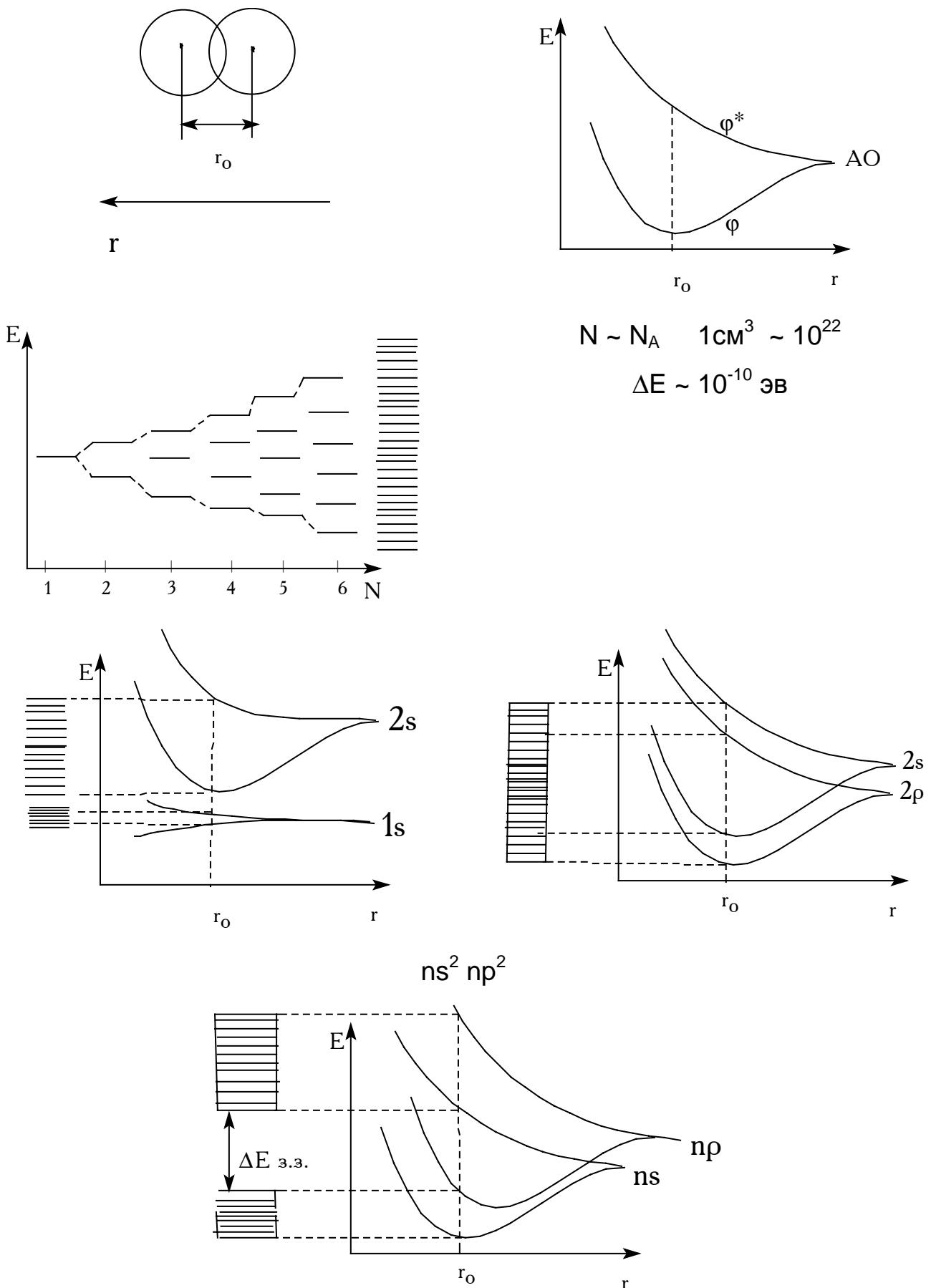
Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.371-409.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, стр.492-535, 620-643, 1973.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.117-154, 306-338.

Дополнительная литература.

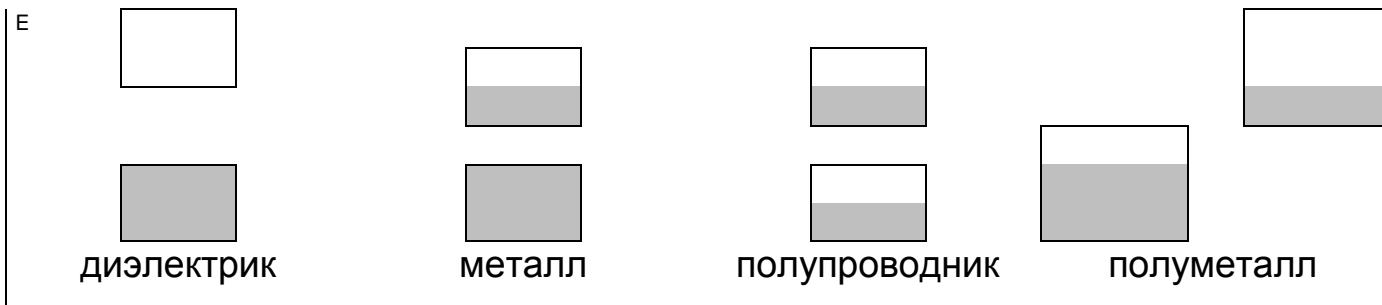
1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.3, стр. 5-114, 316-336.
2. “Химические и физические свойства углерода”, под.ред Ф.Уокера, М., “Мир”, 1969.

## 1lec12. Зонная теория строения: металлы, полупроводники, изоляторы.

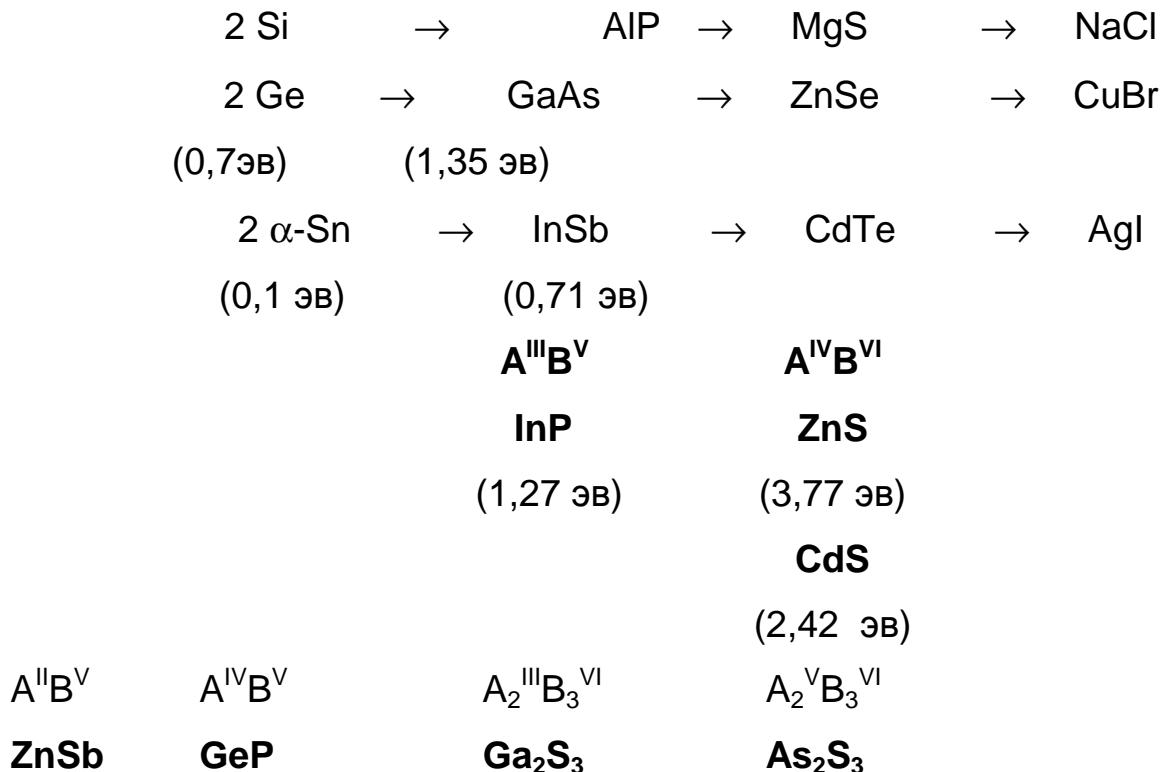


элемент	$r_0, \text{ Å}$	$\Delta E_{\text{ns-np}}, \text{ эв}$	$\Omega, \text{ } \Omega\text{-}1\text{см}^{-1}$	$\Delta E_{\text{з.з.}}, \text{ эв}$	свойства
---------	------------------	---------------------------------------	--	--------------------------------------	----------

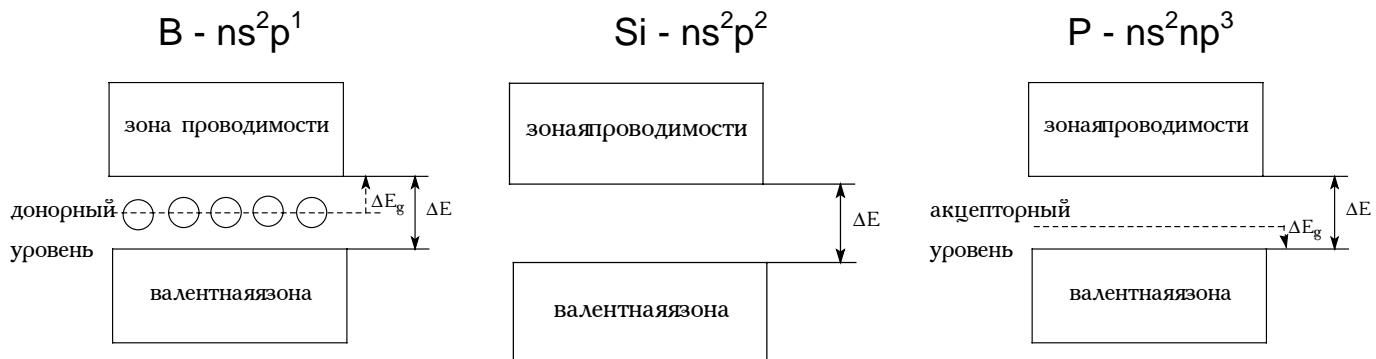
C	0,772	5,3	$10^{14}$ - $10^{16}$	6	диэлектрик
Si	1,176	5,2	~48	1,1	полупроводник
Ge	1,223	6,7	~47	0,7	полупроводник
Sn	1,405	5,8	$10^{-6}$	0,1	металл
Pb	1,46	~9	$10^{-10}$	~0	металл



Изоэлектронные аналоги.



Допирование Si(P).



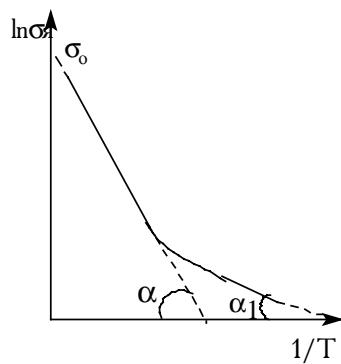
### Электропроводность.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT} \text{ (собственная электропроводность)}$$

Примесные полупроводники.

$$\sigma_{\text{п}} = \sigma_{\text{п0}} \cdot e^{-\Delta E/2kT}, \quad \sigma_{\text{р}} = \sigma_{\text{р0}} \cdot e^{-\Delta E/2kT}$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \Delta E/2kT \cdot 1/T$$



$$\operatorname{tg} \alpha_1 = -\Delta E_{D(a)} / 2k$$

$$\operatorname{tg} \alpha = -\Delta E / 2k$$

$$(n_e/n_a) + b = 8$$

$n_e$  - общее число валентных электронов (s, p) на формульную единицу;

$n_a$  - число атомов IV - VII групп (анионообразователей);

$b$  - число "анион - анионных" связей.

Энергетическая разность ns - np орбиталей ( $\Delta E_{ns-np}$ , эВ).

2-ой период	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	1,9	2,8	4,6	5,3	6,0	14,9	20,4	26,8
3-ий период	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
	2,1	2,7	4,5	5,2	5,6	9,8	11,6	13,5
4-ый период	-	-	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
			5,9	6,7	6,8	10,4	12,0	13,,2
5-ый период			In	Sn	Sb	Te	I	-
			5,2	5,,8	6,6	8,8	10,1	
6-ой период			Tl	Pb	Bi	Po	At	-
			(7)	(9)	(10)	(12)	(16)	

### Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 118-122.
2. Я.Ф.Угай, “Общая химия”, М., “Высшая школа”, 1977, стр. 275-289.

## Л.13. Строение и свойства кислородных соединений кремния.

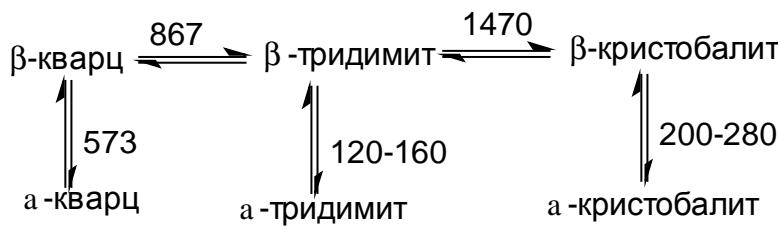


Рис.1. Фазовые превращения при обычном давлении.

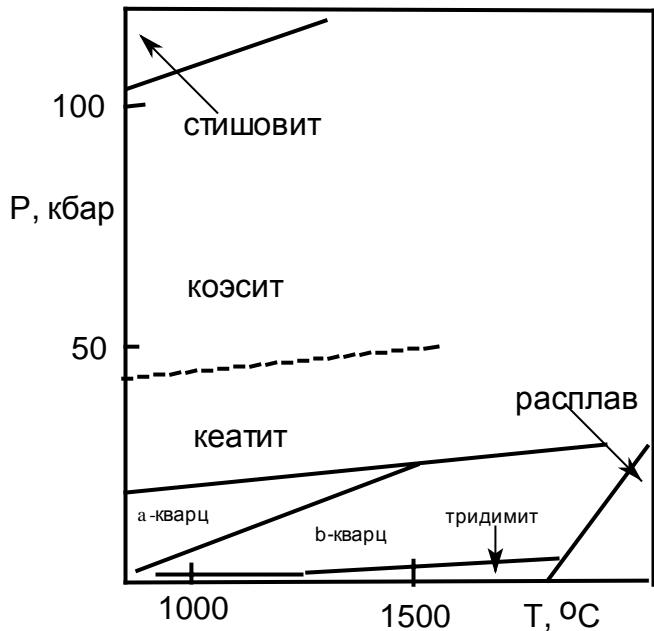
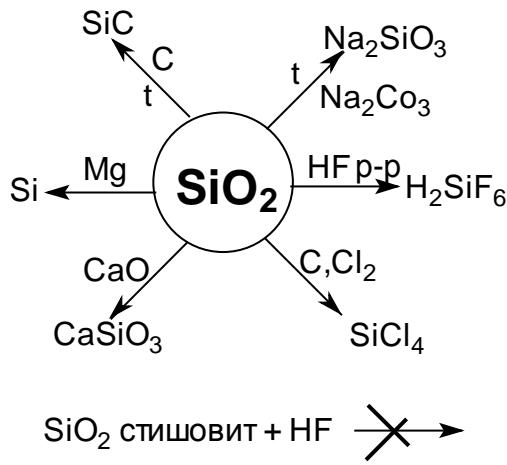


Рис.2. Р - Т фазовая диаграмма оксида кремния при высоких давлениях.

Табл.1. Свойства различных модификаций оксида кремния.

Модификация	$d, \text{ г}/\text{см}^3$	$I_{\text{Si-O}}, \text{ A}$	$\angle \text{Si-O-Si}, {}^\circ$	к.ч. Si
аморфный	2,196			4
тридимит $\alpha$	2,265		1,50	4
тридимит $\beta$		1,61	144	4
кристобалит $\alpha$	2,334	1,61	147	4
кристобалит $\beta$	2,334	1,61	147	4
кварц $\alpha$	2,655	1,597	144	4

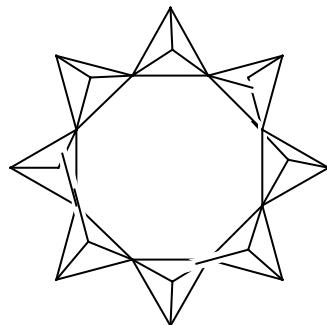
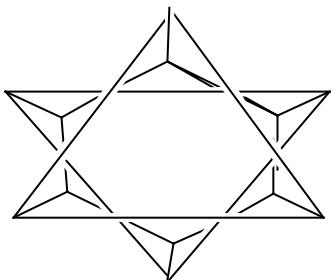
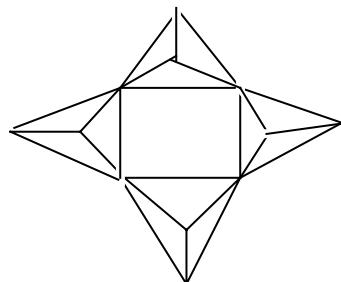
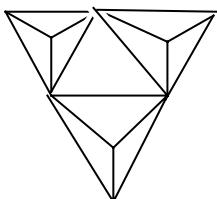
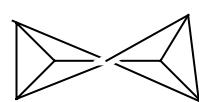
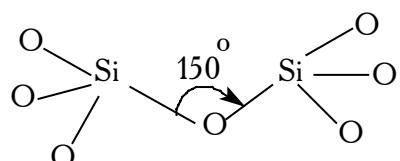
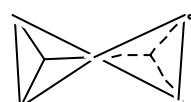
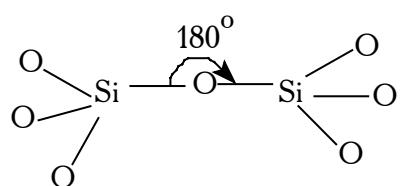
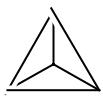
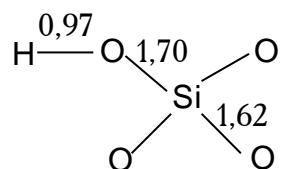
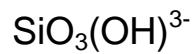
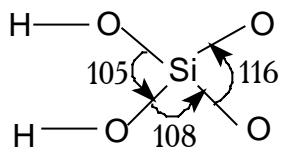
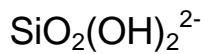
кварц $\beta$	2,533		155	4
коэсит	2,911	-	137-150	4
кеатит	3,010	-	-	4
стишовит	4,387	$4 \times 1,76$ $2 \times 1,81$	$\approx 180$	6

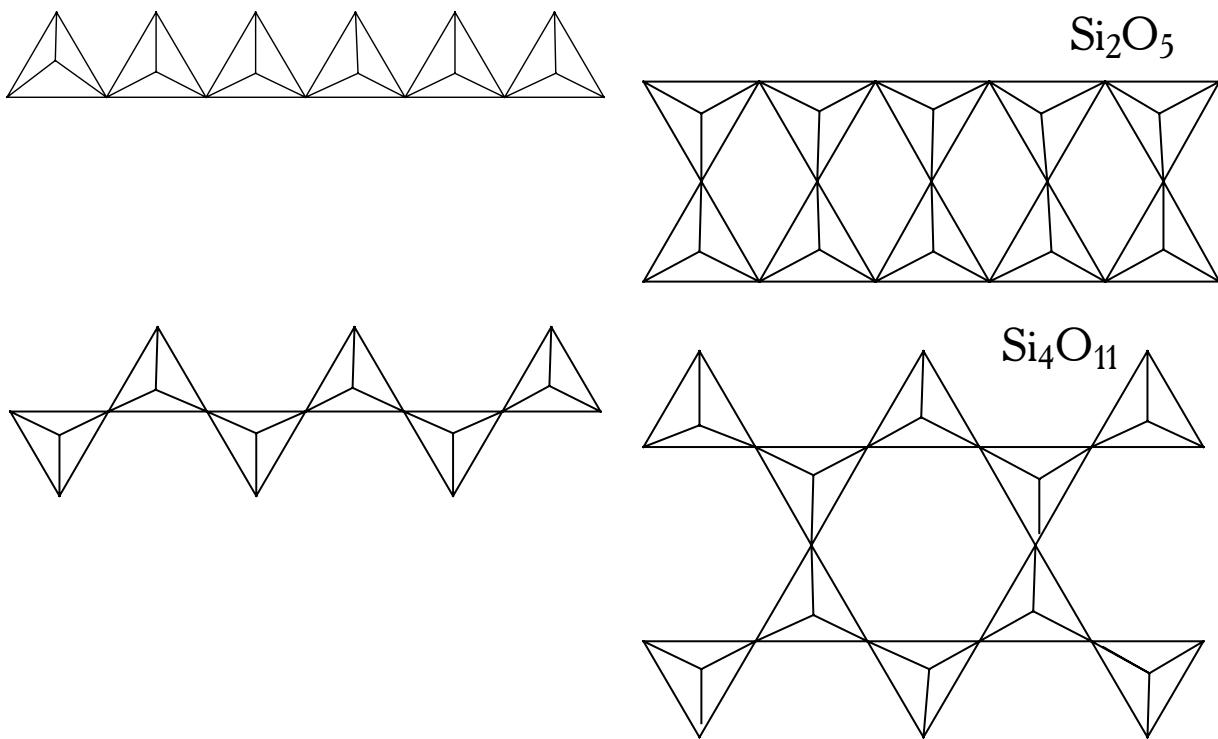


### Силикаты.



## Гидроксосиликаты.





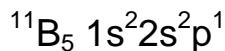
Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр. 395-398.
2. Некрасов Б.В., “Основы общей химии”, М., “Химия”, т.1, стр. 582-589, 1973.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.319-326.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.3, стр. 114-162.

## Л.14. Особенности стереохимии соединений бора.



Элемент	Be	B	C	N	O	F
r, Å	1,13	0,88 (к) 0,71 (м)	0,77	0,70	0,66	0,64
I <sub>1</sub> , кДж/моль	899,5	800,6	1086	1402	1314	1681

Табл.2. Процессы ионизации.

Исходный атом (ион)	Электронное состояние	Основной терм	I <sub>1</sub> , кДж/моль
B	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<sup>2</sup> P <sub>1/2</sub>	800,6
B <sup>+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	2426,5
B <sup>2+</sup>	1s2s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	3658,7
B <sup>3+</sup>	1s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>	25018,1
B <sup>4+</sup>	1s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>	32816,8

ст.ок 3 (1)                            к.ч. 3 (аналогично C,N)

$$\Delta E_{2s-2p} = 4,6 \text{ эв} \quad 4 \text{ (аналогично Si)}$$

Табл.3. Длины связей.

Связь	B - B	B - N	B - O	B - S	B - H	B - F	B - Cl
I, Å	1,589	1,281	1,2049	1,609	1,2325	1,262	1,715
$\Sigma r_{\text{ков.}}$	1,76	1,58	1,54				

Простое вещество.

T<sub>пл.</sub> 2450 ± 20 K                            ΔH<sub>пл.</sub> = 5,39 ккал/моль

T<sub>кип.</sub> 3931 K                                    ΔH<sub>субл.</sub> = 131,6 ± 4 ккал/моль

Плотность

В аморфный 2,35 ± 0,05 г/см<sup>3</sup>

β-ромбоэдрич. 2,35 г/см<sup>3</sup>

α - ромбоэдрич. 2,45 ± 0,01 г/см<sup>3</sup>

фазы высокого давления 2,46 - 2,52 г/см<sup>3</sup>

Табл.4 Полиморфные модификации бора.

Модификация	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$\alpha$	$Z, \beta$
$\alpha$ -ромбоэдрическая	5,057	-	58,06	12
гексагональная	4,908	12,567	-	36
$\beta$ -ромбоэдрическая	10,145	-	65,28	105
гексагональная	10,96	23,78	-	324 (12x7)
$\alpha$ -тетрагональная (I)	8,75	5,06	-	50
$\alpha$ -тетрагональная (II)	8,57	8,13	-	78
тетрагональная (III))	10,12	14,14	-	192
гексагональная	8,932	9,8	-	90

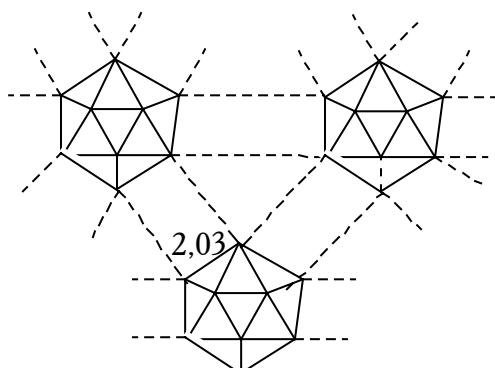


Рис.1. Фрагмент структуры  $B_{12}$ /

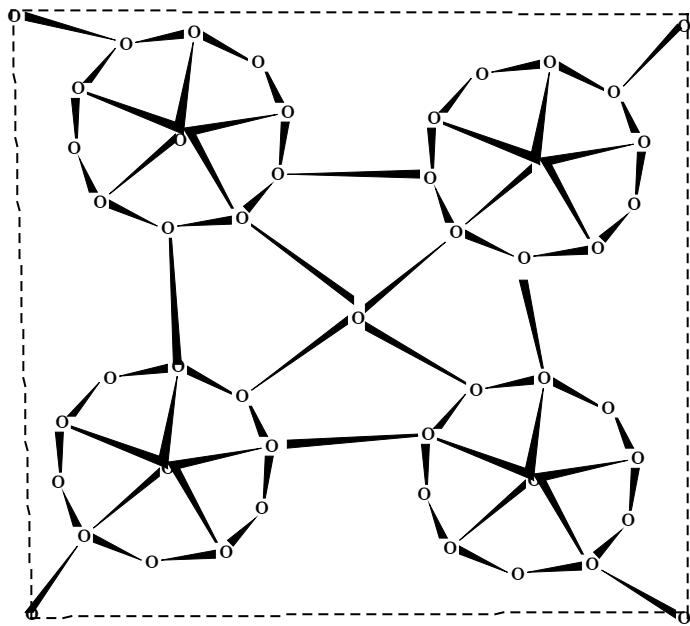
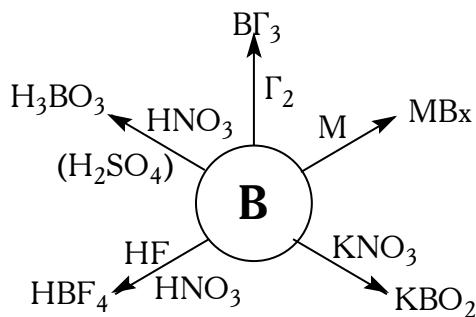
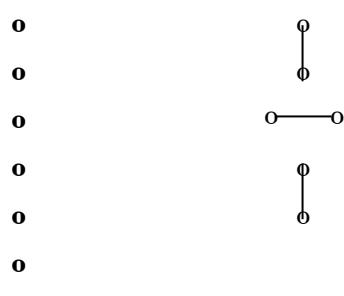


Рис. 2. Структура  $B_{50}$ .

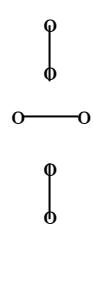
## Химические свойства.



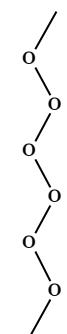
## Бориды.



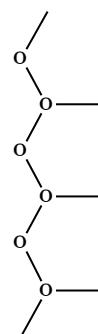
$\text{M}_3\text{B}$



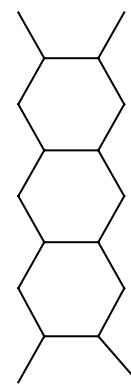
$\text{M}_3\text{B}_2$



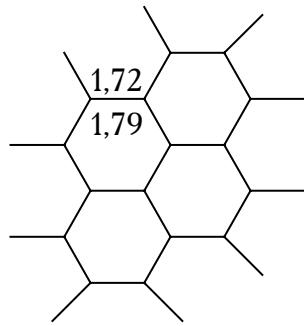
$\text{MB}$



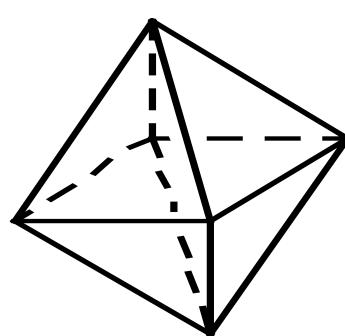
$\text{Ru}_{11}\text{B}_8$



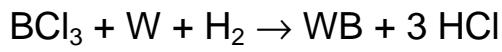
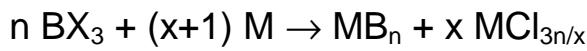
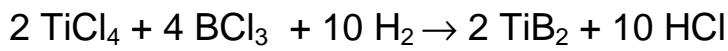
$\text{M}_3\text{B}_4$



$\text{MB}_2$



$\text{MB}_{12}$  ( $\text{AlB}_{12}$ )

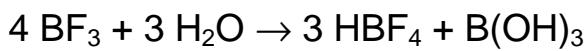
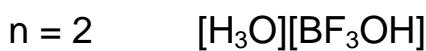
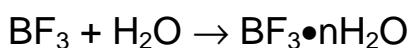
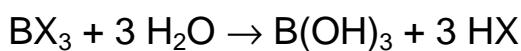


Состав	$\text{B}_4\text{C}$	$\text{TiB}_2$	$\text{ZrB}_2$	$\text{HfB}_2$	$\text{BN}$	$\text{NbB}_2$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	2456	2980	3040	3250	3000	3000

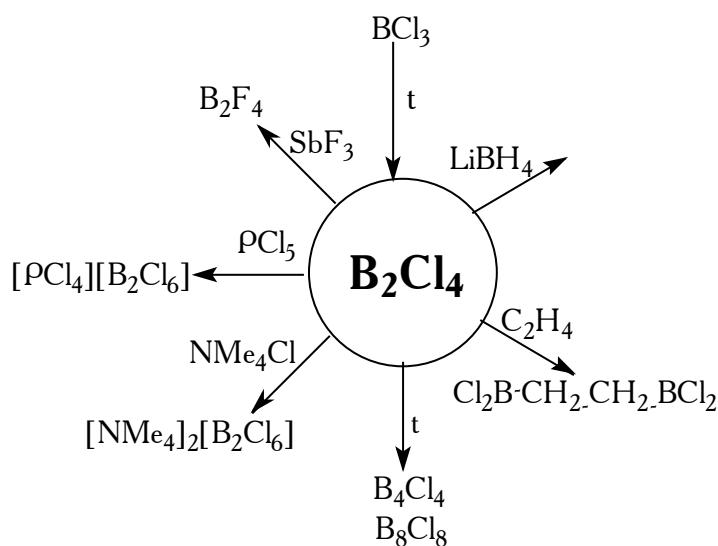
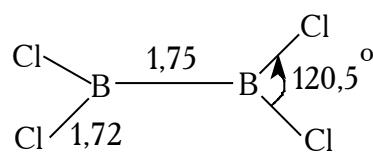
$\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$ ,  $\text{CrB}_2$  - нерастворимы в горячей  $\text{HNO}_3$ .

Табл.5. Высшие галогениды бора.

	$\text{BF}_3$	$\text{BCl}_3$	$\text{BBr}_3$	$\text{BI}_3$
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	-127,1	-107	-46	49,9
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	-99,9	12,5	91,3	210
$\Delta H_f^\circ, \text{ ккал/моль}$	-268,5	-97,5	-49,5	-
$S^\circ_{298}, \text{ кал/моль град}$	61,1	69,29	74,49	-
$I_{\text{B-X}}, \text{ A}$	1,30	1,75	1,87	2,10
$E_{\text{B-X}}, \text{ ккал/моль}$	154,3	106,1	88,0	63,7
$\angle \text{XBX}, ^\circ$	120	120	120	120



Низшие галогениды.



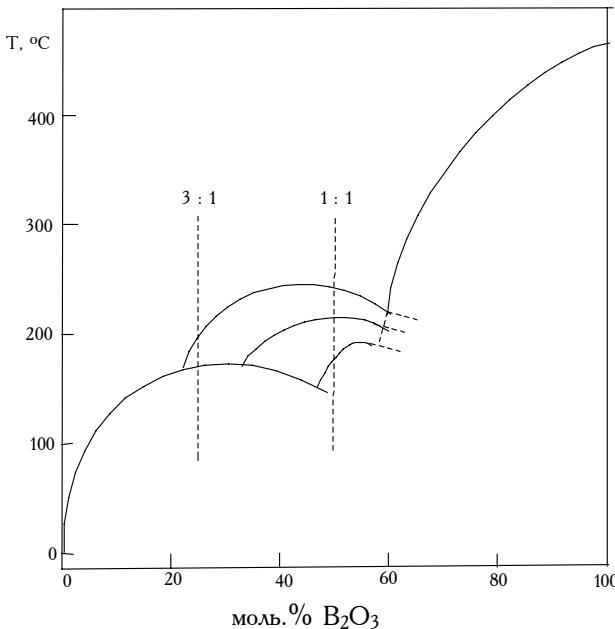
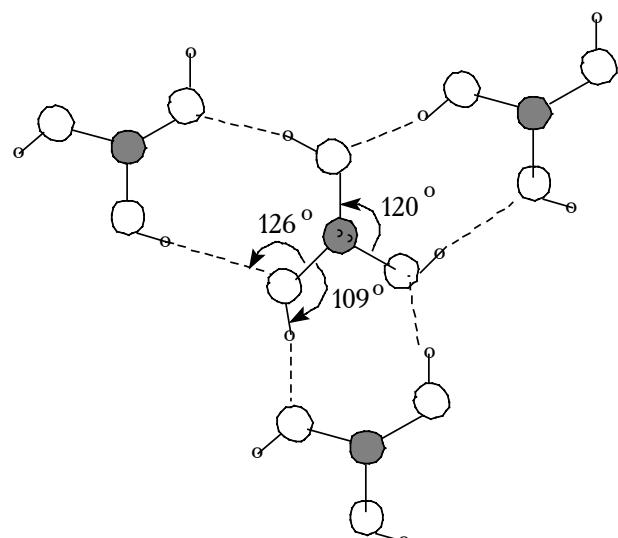
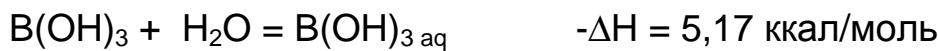
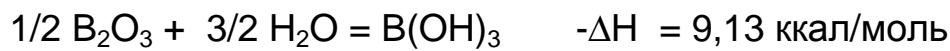
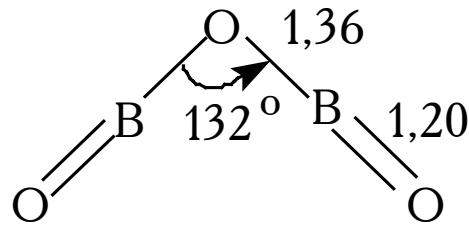
## Кислородные соединения бора.

$T_{\text{пл.}} 450^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{кип.}} 2250^{\circ}\text{C}$

$d_{\text{крист.}} 2,46 \text{ г/см}^3$

$d_{\text{ам.}} 1,8 - 1,84 \text{ г/см}^3$

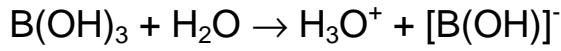


Строение  $\text{B(OH)}_3$ .

$T$  - x диаграмма  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

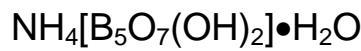
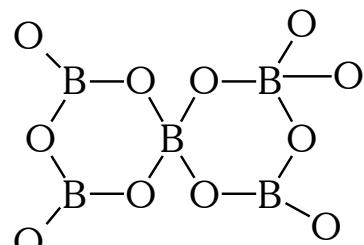
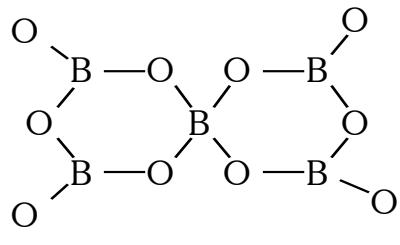
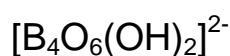
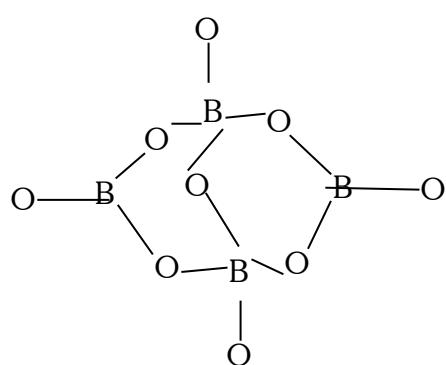
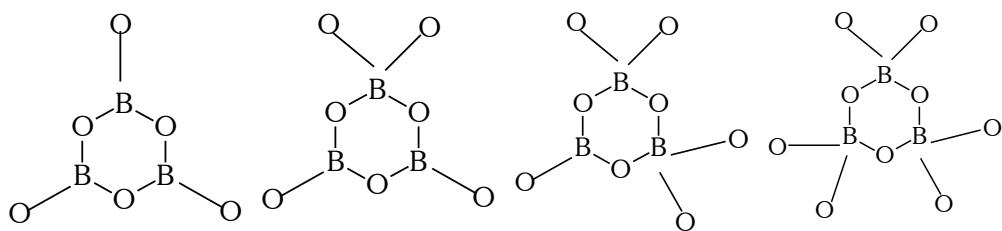
Табл. 6. Кристаллические модификации  $\text{HBO}_2$ .

Модификация	структурный мотив	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	коорд.число В	$d, \text{г/см}^3$
ромбическая	слои $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_3$	176	3	1,874
моноclinная	цепи $\text{B}_3\text{O}_4\text{OH}(\text{OH})_2$	201	3, 4	2,045
кубическая	каркас $\text{BO}_4$	236	4	2,487



## Бораты.

Отношение O:B	Структурный тип	Число мостиковых O
3	ортобораты $\text{BO}_3^{3-}$	0
2,5	пироббораты $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$	1
2	метабораты циклы	2
1,5	$\text{B}_2\text{O}_3$ - цепи	3



## Л.15. Гидриды бора ( бораны).

А.Шток 1912 - 1930 гг.



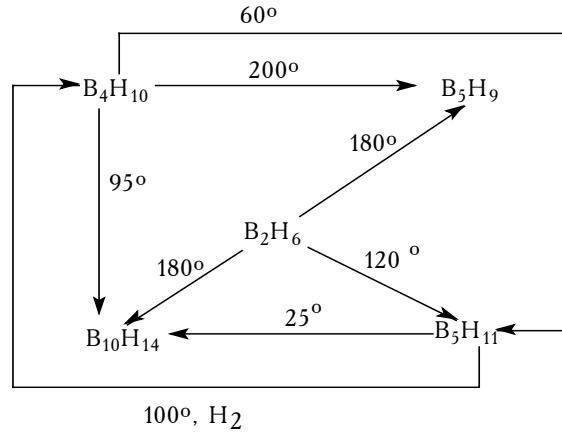
Табл.1. Свойства боранов.

Состав	Название	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$
$\text{B}_2\text{H}_6$	диборан	-165,6	-92,6	36
$\text{B}_4\text{H}_{10}$	тетраборан	-120	18	-
$\text{B}_5\text{H}_9$	пентаборан-9	-46,8	60	54
$\text{B}_5\text{H}_{11}$	пентаборан-11	-122	65	-
$\text{B}_6\text{H}_{10}$	гексаборан-10	-62,3	-	71
$\text{B}_6\text{H}_{12}$	гексаборан-12	-82,3	80	-
$\text{B}_8\text{H}_{12}$	октаборан-12	-20	-	-
$\text{B}_8\text{H}_{18}$	октаборан-18	-	-	-
$\text{B}_9\text{H}_{15}$	эннеаборан-15	2,6	-	-
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	декаборан-14	99,5	213	32

Нидобораны  $\text{B}_n\text{H}_{4+n}$  ( нидо - “гнездышко”)

Арахнобораны  $\text{B}_n\text{H}_{6+n}$  (арахно - “паутинка”)

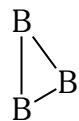
Термическое взаимопревращение боранов.



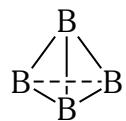
# Архно



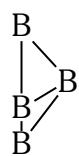
Нидо



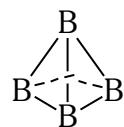
Клозо



B  
B

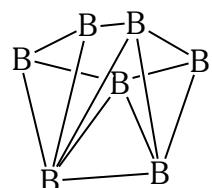
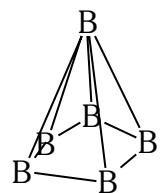


A diagram of the Boron Trichloride (BCl<sub>3</sub>) molecule. It features a central boron atom (B) at the bottom, bonded to three chlorine atoms (Cl) arranged in an equilateral triangle above it. Each bond is represented by a single line.

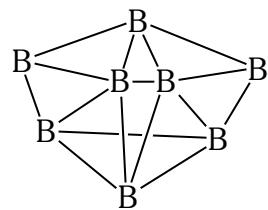


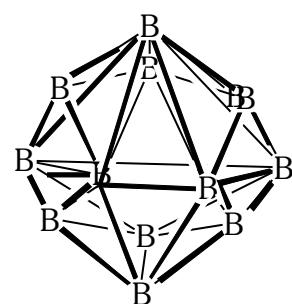
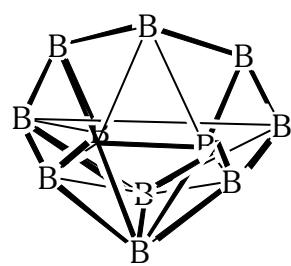
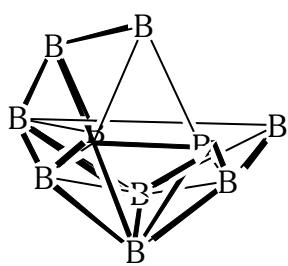
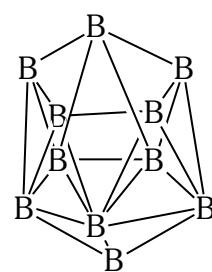
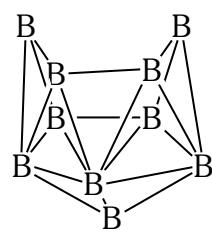
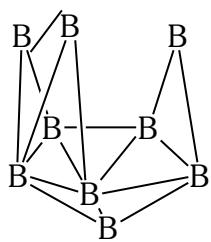
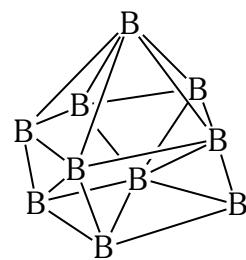
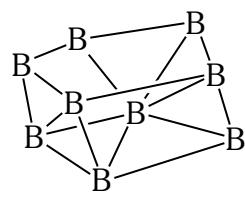
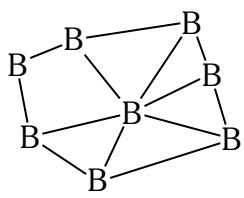
The diagram shows a central boron atom (B) with three single bonds extending upwards, downwards, and to the right. Each bond is labeled with a small letter 'e' at its midpoint, representing a pair of electrons.

A diagram of a boron atom (B) at the top vertex of a triangle. Three single bonds extend downwards from the Boron atom to three carbon atoms (C) located at the bottom vertices of the triangle.

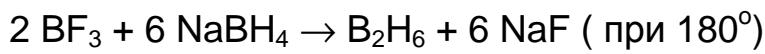
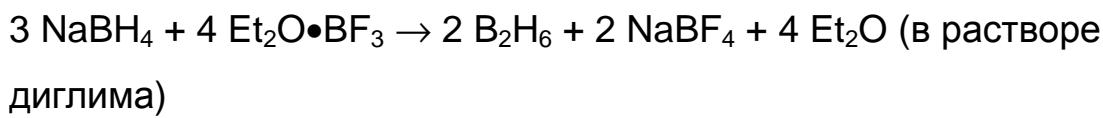
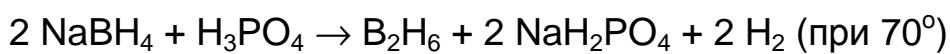
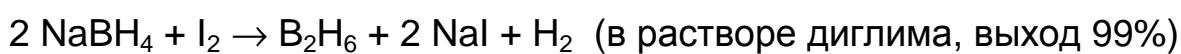


A diagram showing a cluster of 10 boron atoms (B) arranged in a pentagonal bipyramidal geometry. The cluster has 15 edges connecting the atoms.

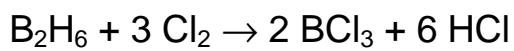




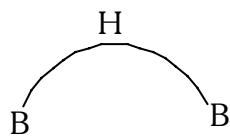
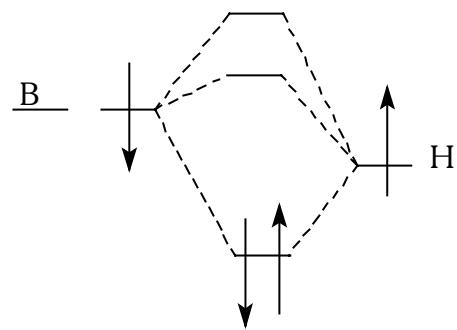
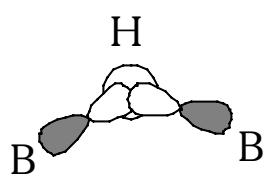
Получение боранов.



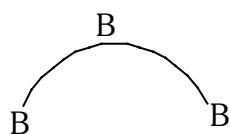
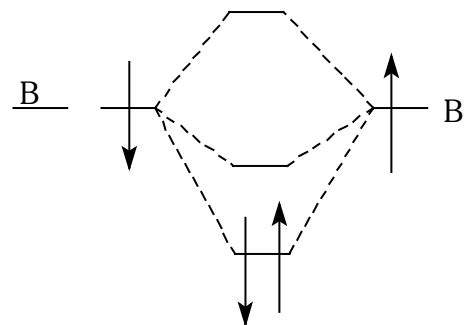
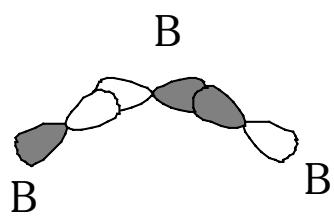
Химические свойства.



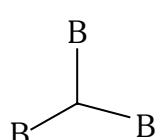
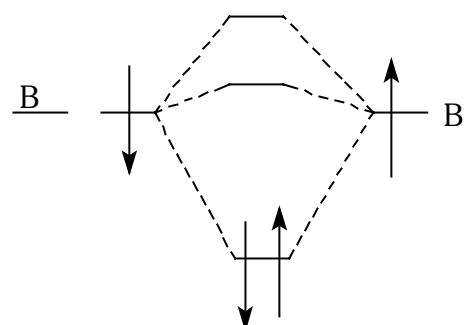
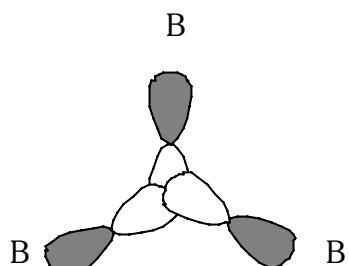
## Химическая связь (трехцентровая двухэлектронная).



открытая трехцентровая связь  
BHB

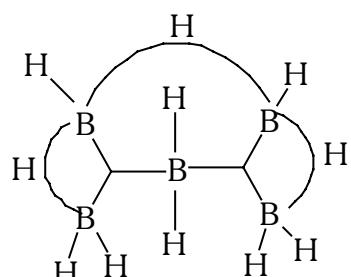
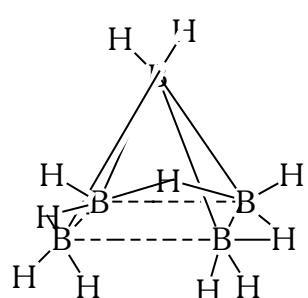
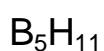
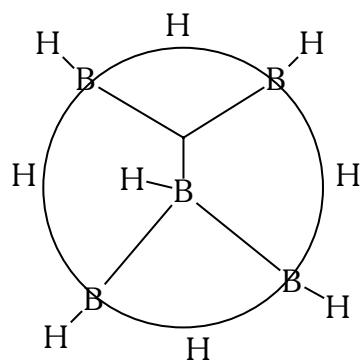
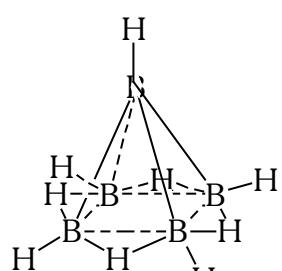
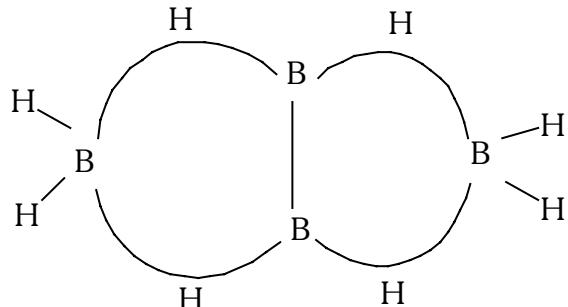
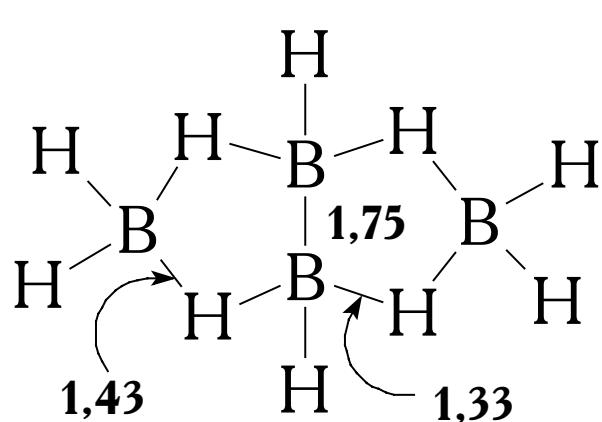
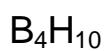
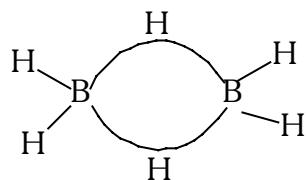
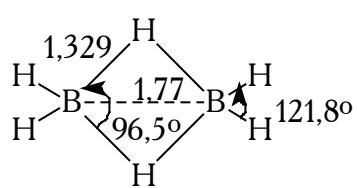


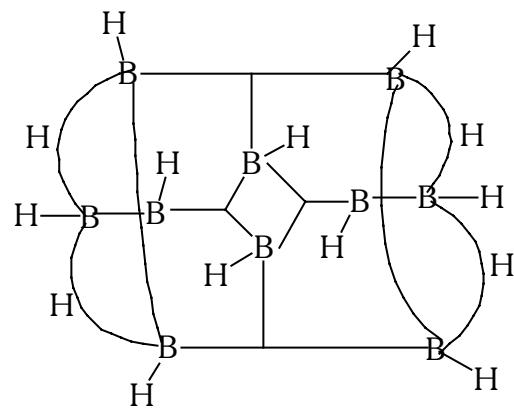
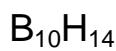
открытая трехцентровая связь  
BBB



закрытая трехцентровая связь  
BBB

## Строение боранов.





Карбораны.

$\text{B}_{10}\text{H}_{14} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12} + 2 \text{H}_2$  (катализитический процесс при нагревании)

$$I_{\text{C}-\text{C}} = 1,40 \text{ \AA} (\text{в } \text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12})$$

$$I_{\text{C}-\text{C}} = 1,64 \text{ \AA}$$

$$I_{\text{C}=\text{C}} = 1,54 \text{ \AA}$$

$$I_{\text{C}=\text{C}} = 1,34 \text{ \AA}$$

Табл.2. Связи в боранах.

Состав	Число ат. орбиталей	Число вал.электронов	Число трехцент. связей	BHB	BBB (з)	BBB (от)
$\text{B}_2\text{H}_6$	$8+6=14$	$6+6=12$	2	2	-	-
$\text{B}_4\text{H}_{10}$	$16+10=26$	$12+10=22$	4	4	-	-
$\text{B}_5\text{H}_9$	$20+9=29$	$15+9=24$	5	4	1	-
$\text{B}_5\text{H}_{11}$	$20+11=31$	$15+11=26$	5	3	2	-
$\text{B}_6\text{H}_{10}$	$24+10=34$	$18+10=28$	6	4	2	-
$\text{B}_6\text{H}_{12}$	$24+12=36$	$18+12=30$	6	4	2	-
$\text{B}_8\text{H}_{12}$	$32+12=44$	$24+12=36$	8	4	4	-
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	$40+14=54$	$30+14=44$	10	4	4	2
$\text{B}_{10}\text{H}_{16}$	$40+16=56$	$30+16=46$	10	8	2	-

Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр. 413-427.
2. Некрасов Б.В. “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.5-32.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.78-118.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 163-222.

## Л.16. Химия инертных газов.

Табл.1. Свойства элементов.

Элемент	N пп	Электронное строение	I <sub>1</sub> , эв	E np <sup>6</sup> →np <sup>5</sup> (n+1)s
He	2	1s <sup>2</sup>	24,58	-
Ne	10	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	21,56	16,5
Ar	18	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	15,76	11,5
Kr	36	4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	14,0	9,9
Xe	54	5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>6</sup>	12,13	8,3
Rn	86	6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	10,75	6,8

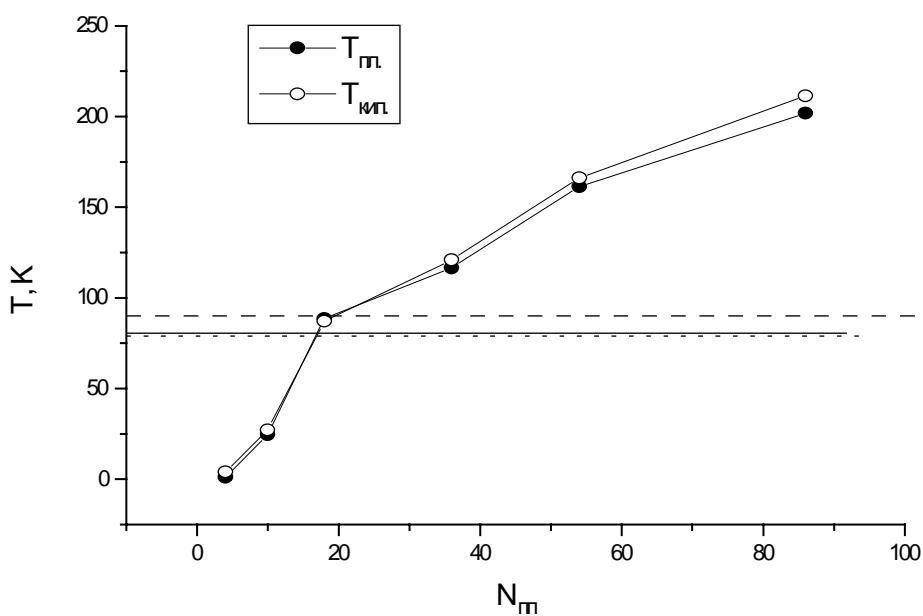
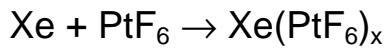
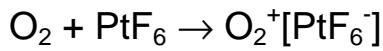


Рис.1. Температуры плавления и кипения He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (в сопоставлении с  $T_{\text{кип.}}$  N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$\Delta H_{\text{исп.}}$ , ккал/моль	0,02	0,44	1,5	2,3	3,3	4,3
содержание, об.%	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,934	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	-

Открытие инертных газов. Рамзай (NP 1904 г)

Фториды ксенона. Бартлет (1962 г).



$\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$  (при нагревании, избыток ксенона)

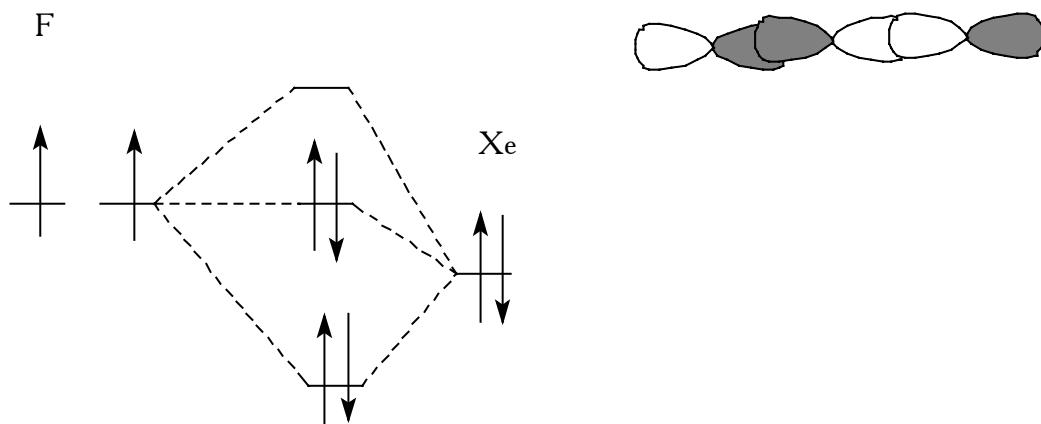
$\text{Xe} + 3 \text{ F}_2 \rightarrow \text{XeF}_6$  (при нагревании, избыток фтора)

$\text{Xe} + 2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{XeF}_4$  (в смеси с другими продуктами)

Табл.2. Свойства фторидов ксенона.

Соединение	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^\circ,$ ккал/моль	строение	молекулы
$\text{XeF}^2$	140	-	линейное	
$\text{XeF}_4$	114	-68	квадрат	
$\text{XeF}_6$	47,7	-96	октаэдр	

Трехцентровые четырехэлектронные связи (гипервалентные).



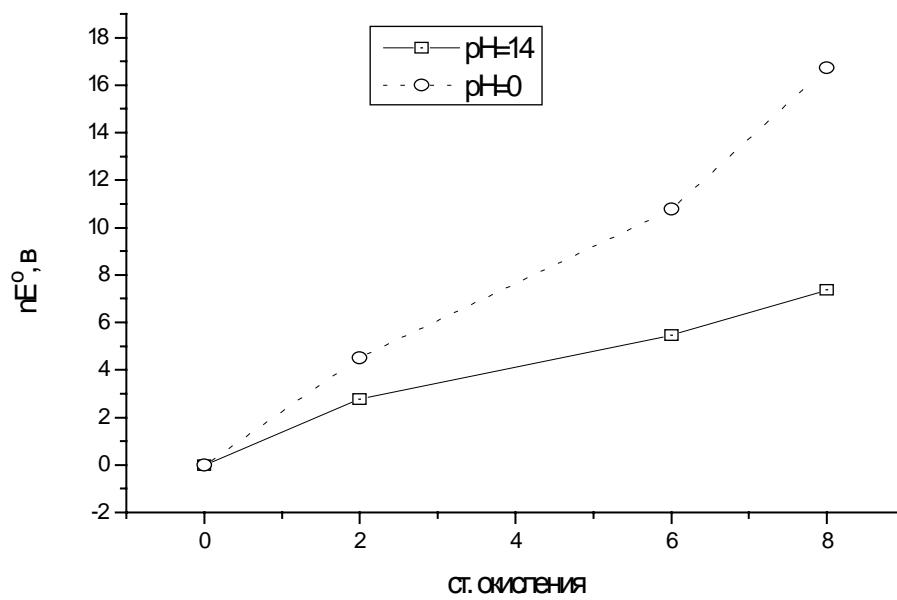
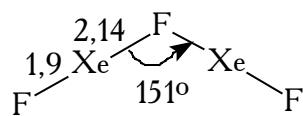
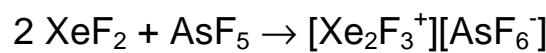
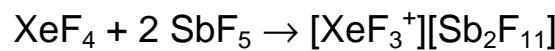
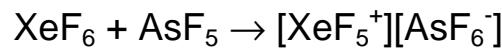
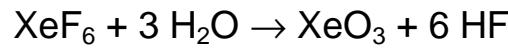
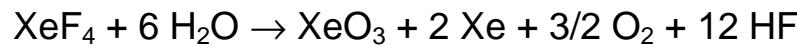
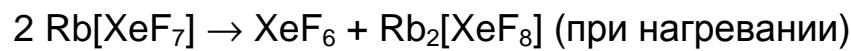
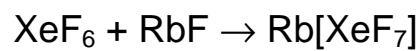
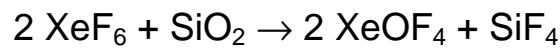
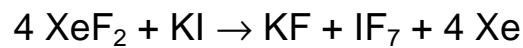
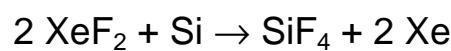


Рис.2. Диаграмма Фроста ксенона.

Литература.

1. Ахметов Н.С. “Общая и неорганическая химия”, М.”Высшая школа”, 1988, стр.470-473.
2. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1991, ч.1, стр.224-234.
3. Коттон Ф.А., Уилкинсон Дж., “Современная неорганическая химия”, М., ”Мир”, 1969, т.2, стр.454-463.

Дополнительная литература.

1. Уэллс А. “Структурная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1987, т.2, стр. 47-56.
2. Фастовский В.Г., Ровинский А.Е., Петровский Ю.В. “Инертные газы”, М., “Атомиздат”, 1972.
3. “Соединения благородных газов”, под.ред М.Ф.Пушленкова, М., “Атомиздат”, 1965.

## 2-Л1. “Химия металлов”.

элементы ( $\approx 80$ )

Металлы простые вещества

сложные вещества ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )

1. Элементы -

максимальный радиус ( $r_{\text{мет.}} \approx r_{\text{ков.}}$ )

минимальный потенциал ионизации ( $ns^1, ns^2, np^m$ )



восстановительные способности

(положительные степени окисления)

**s - IA, IIA (12)**

**p - min r, max m (9)**

**d - ( $3 \times 10 = 30$ )**

**f - ( $2 \times 14 = 28$ )**

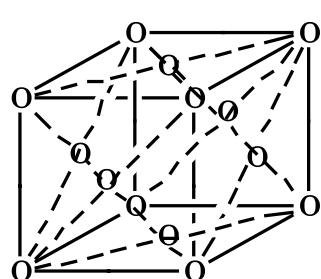
### Металлическая связь.

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{\text{дисс.}}^{\circ} M_2, \text{ кДж/моль}$	107,8	73,3	49,9	47,3	43,6
$\Delta H_{\text{ат.}}^{\circ}, \text{ кДжмоль}$	162	110	90	88	79

Качественные характеристики металлической связи ( $T_{\text{пл.}}, T_{\text{кип.}}$ ).

элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C.}$	180,5	97,8	63,2	39	28,5
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	1347	881,4	765,5	<b>688</b>	<b>705</b>

## Основные структуры металлов. Плотнейшая шаровая упаковка (ПШУ).



ГЦК (Cu)

ABC...ABC...

12 плоскостей скольжения

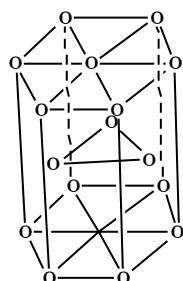
к.ч. 12

74% заполнения

тригональные пустоты  $8N$  (0,155)

тетраэдрические пустоты  $2N$  (0,255)

октаэдрические пустоты  $N$  (0,414)



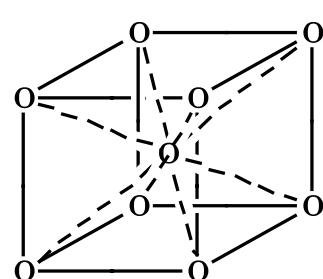
ГПУ (Mg)

AB..AB..AB..

3 плоскости скольжения

к.ч. 12

74% заполнения

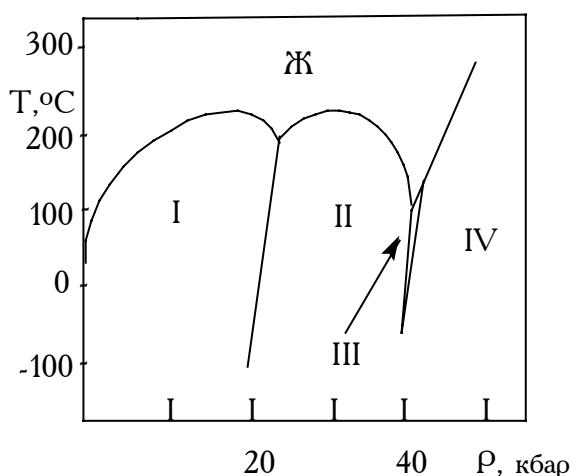


ОЦК ( $\alpha$ -Fe)

к.ч. 8

68% заполнения

### Однокомпонентные диаграммы.

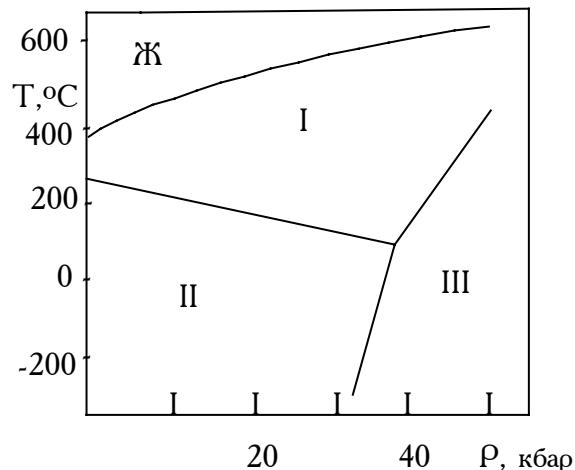


Cs I - ОЦК

II - ГЦК

III - ГЦК ( $6s \rightarrow 5d$ )

IV - ГПУ (?)

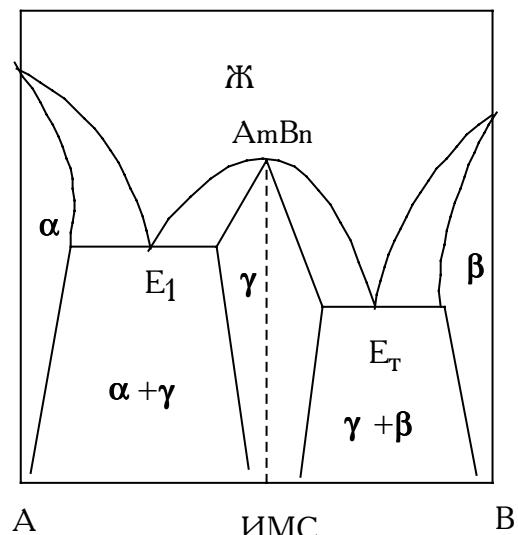
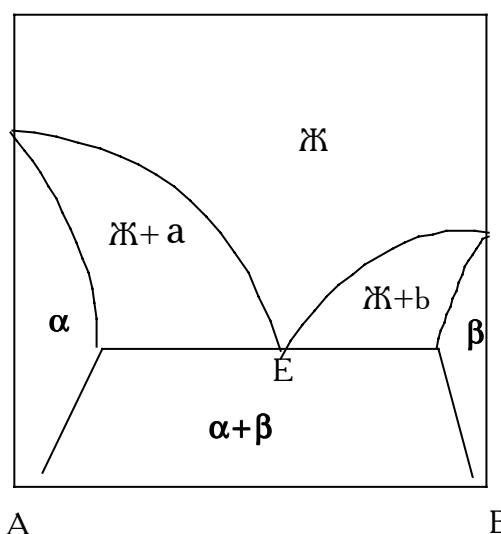
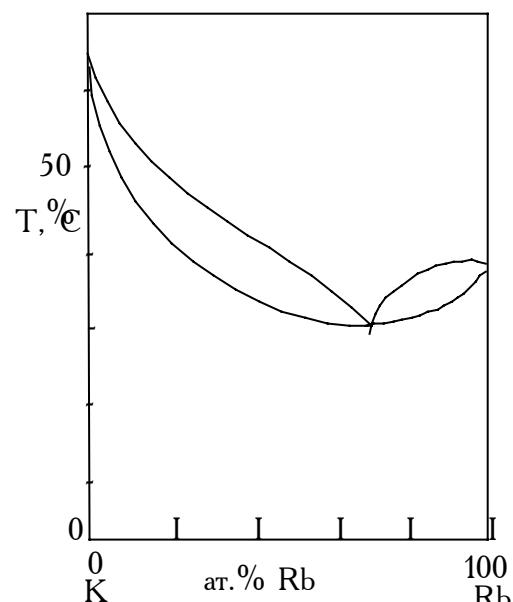
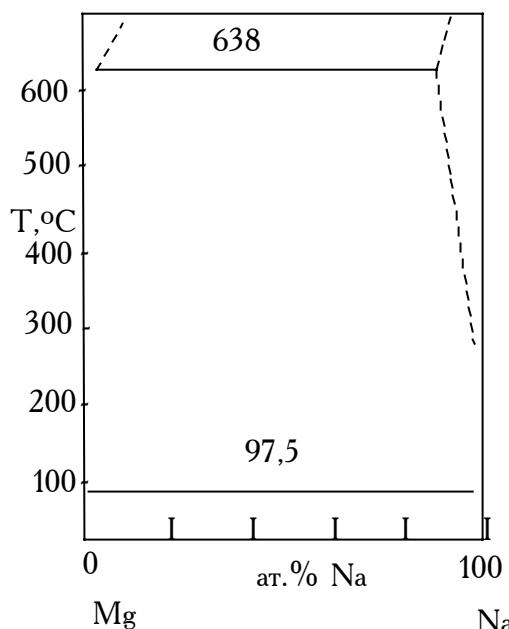


Ti I - ОЦК

II - ГПУ

III - ГЦК

## Двухкомпонентные диаграммы.



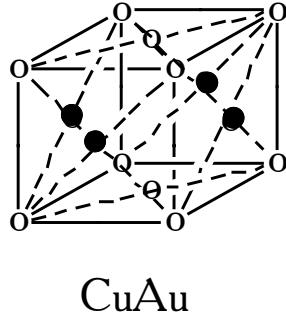
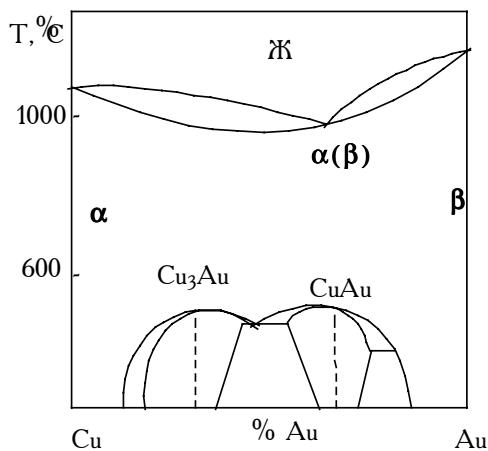
ИМС - интерметаллическое соединение.

1. Правило Руайре.  $\Delta r \leq 8-15\%$ ,

близость ЭО, электронной конфигурации (твердые растворы).

металл	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
растворимость в $\beta$ -Ti, ат.%	100	100	28	20	13	10

**Соединения Курнакова** - ИМС, образующиеся из твердых растворов замещения (при отжиге или охлаждении), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов в узлах решетки ( $\text{MgAg}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{Vni}_3$ ,  $\text{CuPt}$ ,  $\text{Vco}_3$ ,  $\text{MnAu}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Au}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ). (Близость металлических радиусов).



### Фазы Лавеса(AB<sub>2</sub>).

$$V_A : V_B \approx 2 : 1 \quad (r_A : r_B \approx 1,26)$$

ПШУ. ( $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ )

Фазы внедрения ( карбиды, нитриды, гидриды,...).

ПШУ металла - внедрение в пустоты.

**Правило Хэгга:**  $r_A : r_M \leq 0,59$ . Если заполняются только октаэдрические пустоты - состав МЭ (тетраэдрические - МЭ<sub>2</sub>).  $TiC$ ,  $TiH_2$ .

**ФЭК** (формальная электронная концентрация) - отношение общего числа электронов (N группы) к числу атомов в формульной единице (Юм-Розери).

Состав и структуры соединений Юм-Розери.

Состав	Число валентных электронов	Число атомов в соединении	ФЭК эл./ат.	Тип структуры
$CuZn$	1+2	2	3/2	β-фаза
$AgMg$	1+2	2	3/2	-"-
$Cu_3Al$	3+3	4	6/4=3/2	-"-
$InNi$	3+0	2	3/2	-"-
$Cu_5Zn_8$	5+16	13	21/13	γ-фаза
$Cu_9Al_4$	9+12	13	21/13	-"-
$Cu_{31}Sn_8$	31+32	39	21/13	-"-
$Co_5Zn_{21}$	0+42	26	21/13	-"-
$AgCd_3$	1+6	4	7/4	ε-фаза
$CuZn_3$	1+6	4	7/4	-"-
$Ag_5Al_3$	5+9	8	7/4	-"-
$Cu_3Sn$	3+4	4	7/4	-"-

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.92-93, 218-246.

2. Я.А.Угай, “Общая химия”, М., “Высшая школа”, 1977, стр.329-360.

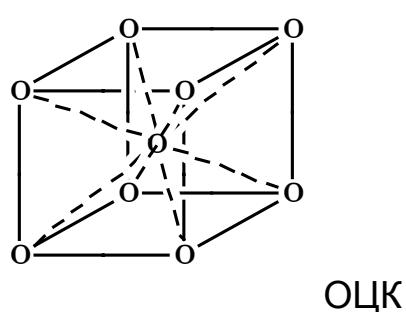
## **Дополнительная литература.**

1. Е.М.Соколовская, Л.С.Гузей “Металлохимия”, М., МГУ, 1986.

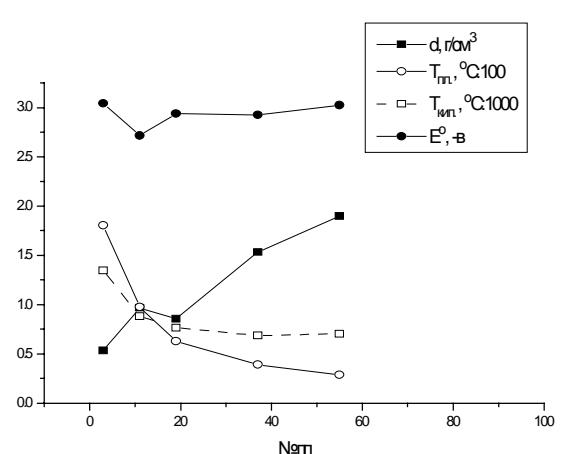
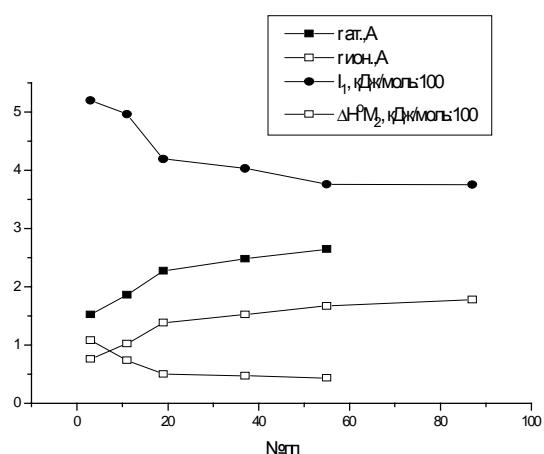
2. “Физико-химия твердого тела” (под ред.Б.Сталинского), М., “Химия”, 1972.

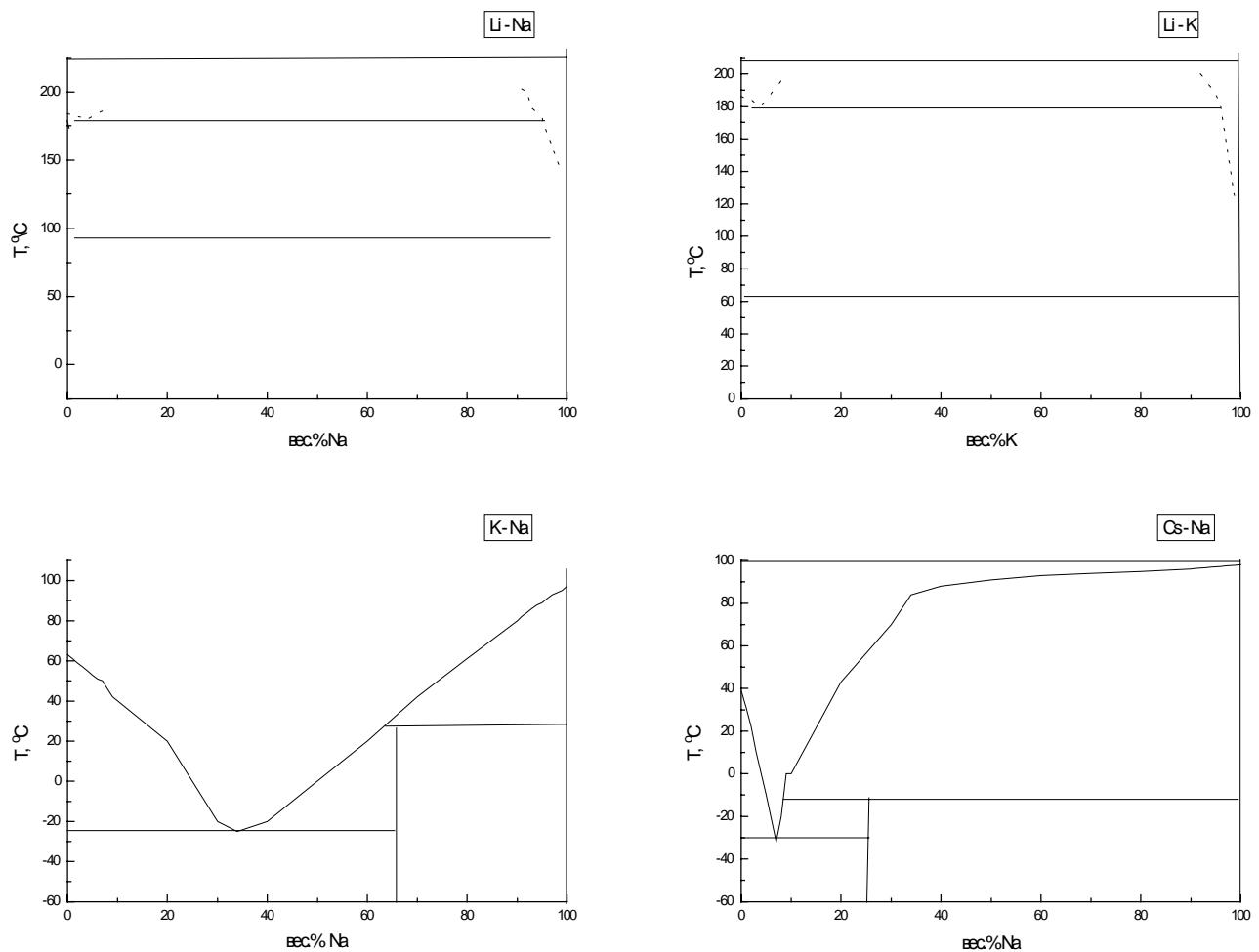
## 2Л2. Щелочные металлы.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
№ пп	3	11	19	37	55	87
I <sub>1</sub> , кДж/моль	520	496	419	403	376	~375
I <sub>2</sub> , кДж/моль	7298	4562	3051	2632	2632	-
r <sub>ат.</sub> , Å	1,52	1,86	2,27	2,48	2,65	-
r <sub>ион.</sub> , Å	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67	1,78
ΔH <sup>0</sup> M <sub>2</sub> , кДж/моль	017,8	73,3	49,9	47,3	43,6	-
d, г/см <sup>3</sup>	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	-
T <sub>пл.</sub> , °C	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	-
T <sub>кип.</sub> , °C	1347	881,4	765,5	688	705	-
ΔH <sup>0</sup> <sub>ат.</sub> , кДж/моль	162	110	90	88	79	-



Li  $a=3,51 \text{ \AA}$  ( $<78 \text{ K}$  -  
 ГПУ  $a=3,11; c=5,092$ ) Na  $a=4,29 \text{ \AA}$   
 K  $a=5,427 \text{ \AA}$   $Z=2$   
 Rb  $a=5,70 \text{ \AA}$   
 Cs  $a=6,141 \text{ \AA}$





Энталпии образования ( $-\Delta H_f^{\circ}$ , кДж/моль).

(Энергии кристаллических решеток ( $E$ , кДж/моль)/

	MF	MCl	MBr	MI	MH	$M_2O$	МОН
Li	616,9 (1033)	408,3	350,9	270,1 (740)	90,6 (929)	598	485
Na	575,4 (910)	411,1 (772)	361,4 (736)	289 (701)	56,4 (799)	418	426,3
K	568,6	436,7 (704)	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Rb	557,5	435,3	393,9	333	47,7 (673)	330,1	418,4
Cs	554,8 (741)	442,8 (652)	405,0	347,7 (611)	42,3 (611)	317,6	417,1

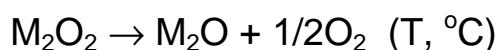
Энталпии гидратации ионов ( $-\Delta H^\circ$ , кДж/моль).

ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$-\Delta H$	536	423	339	318	280	489	347	318	276

$\Delta G_s^\circ$ , (кДж/моль) растворения солей щелочных металлов.

ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
$\text{F}^-$	+14	3	-26	-38	-59
$\text{Cl}^-$	-41	-9	-5	-8	-9
$\text{Br}^-$	-57	-17	-6	-7	-2
$\text{I}^-$	-78	-31	-12	-8	0
$\text{OH}^-$	-8	-42	-65	-75	-84
$\text{NO}_2^-$	+4	-13	-35	-	-
$\text{HCO}_3^-$	-	+3	-9	-14	-37
$\text{NO}_3^-$	-15	-7	0	-3	0
$\text{ClO}_4^-$	-	-16	11	13	14
$\text{S}^{2-}$	-	-69	-121	-135	-147
$\text{CO}_3^{2-}$	+17	-4	-36	-50	-73
$\text{SO}_4^{2-}$	-10	+1	+10	+2	-6

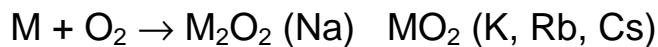
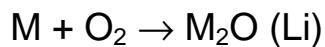
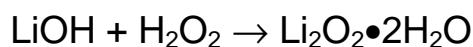
	$\text{Э}_2\text{O}$		$\text{Э}_2\text{O}_2$	
$\text{Э}$	$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	$\Delta G_f^\circ, \text{ кДж/моль}$
Li	-595,8	-526,1	-	-
Na	-416	-376,1	-510,4	-446,9
K	-363,2	-323,1	-495,8	-29,8
Rb	-332	-292,9	-	-
Cs	-317,1	-274	-402	-327,2



Li	Na	K	Rb	Cs
342	596	490	567	597



	Na	K	Rb	Cs
T	100	471	600	900
$\Delta H$	4,1	32,4	51,2	58,5



### Литература.

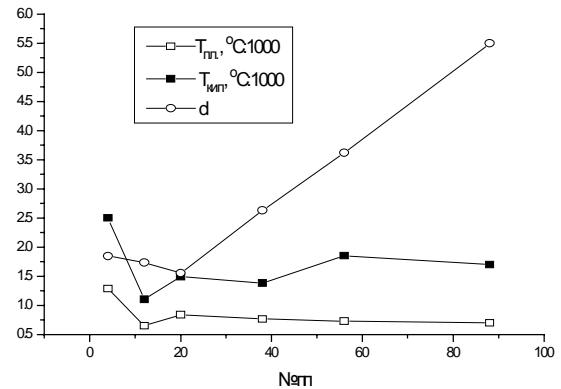
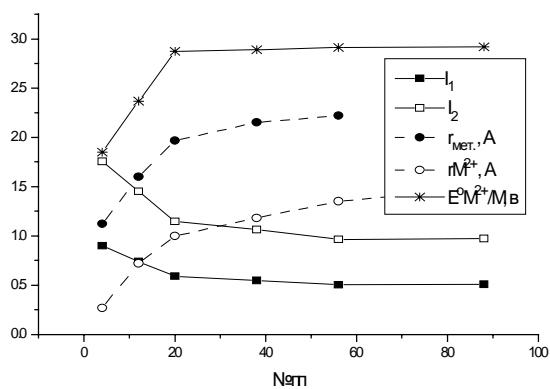
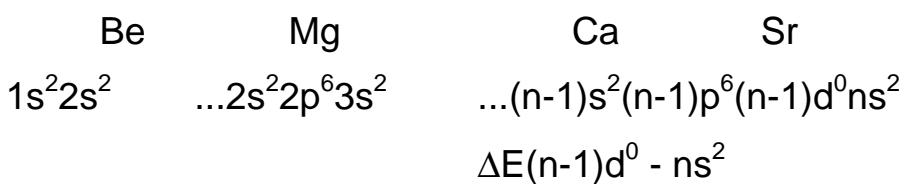
1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.461-470.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.2, стр.57-66, 259-270.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.210-243.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.8-26.

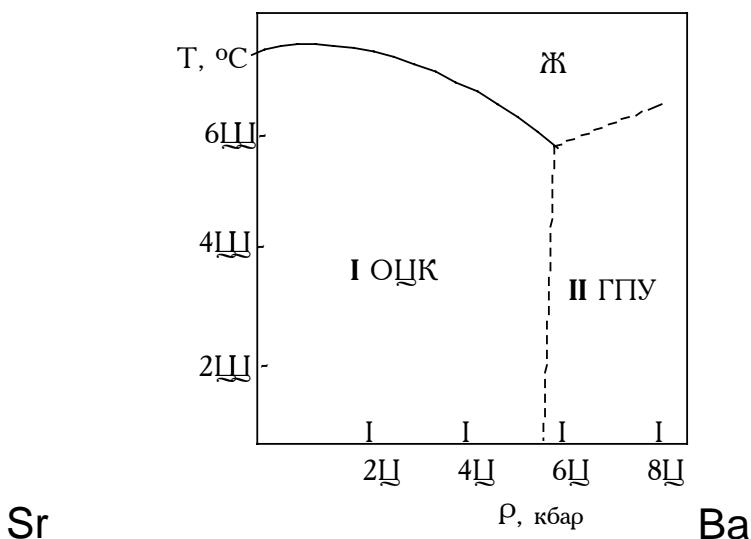
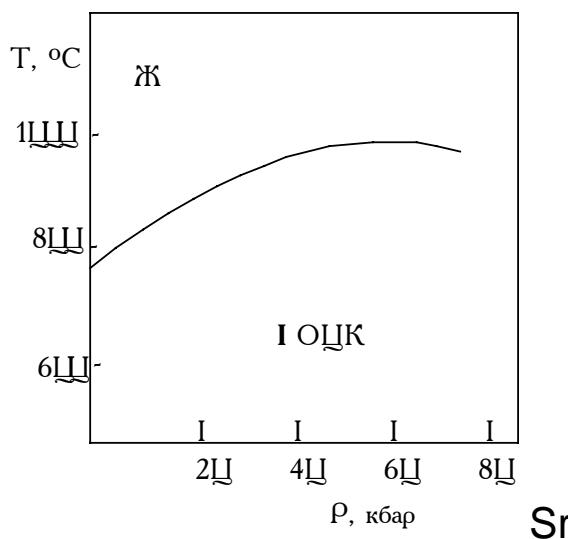
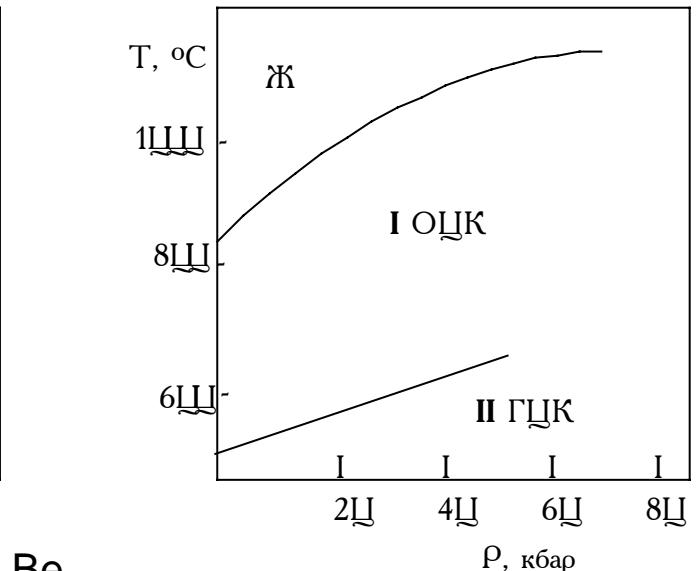
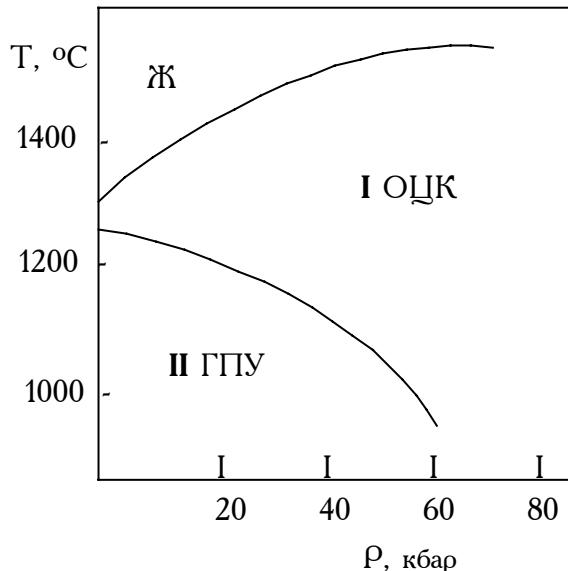
### Дополнительная литература.

1. Ю.И.Остроушко, П.И.Бучихин, В.В.Алексеева, Т.Ф.Набойщикова, Г.А.Ковда, С.А.Щелокова, Р.Н.Алексеева, М.А.Маковецкая, “Литий, его химия и технология”, М., “Атомиздат”, 1960.

### 2ЛЗ. Химия элементов II-а группы.

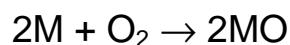
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
№ пп	4	12	20	38	56	88
I <sub>1</sub> , кДж/моль	899,2	737,5	589,6	549,2	502,7	509,1
I <sub>2</sub> , кДж/моль	1757	1450	1145	1064	965	975
r <sub>мет.</sub> , Å	1,12	1,60	1,97	2,15	2,22	-
rM <sup>2+</sup> , Å	~0,27	0,72	1,00	1,18	1,35	1,48
E <sup>o</sup> M <sup>2+</sup> /M, в	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,91	-2,92
T <sub>пл.</sub> , °C	1287	649	839	768	727	~700
T <sub>кип.</sub> , °C	~2500	1105	1494	1381	~1850	~1700
d 20°, г/см <sup>3</sup>	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
ΔH <sup>o</sup> <sub>пл.</sub> , кДж/моль	15	8,9	8,6	8,2	7,8	~8,5
ΔH <sup>o</sup> <sub>исп.</sub> , кДж/моль	309	127,4	155	158	136	~113
ρ20°, мом•см	4,46	7,46	3,5	23	50	100





### Оксиды.

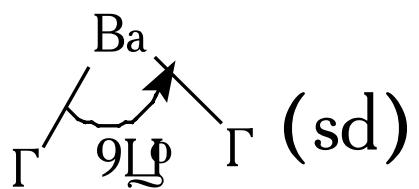
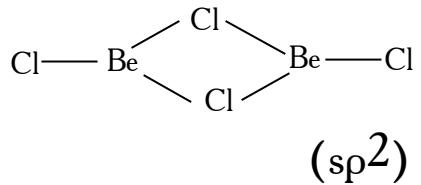
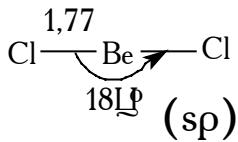
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
тип решетки	ZnS (вюрцит)	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
T <sub>пл.</sub> , °C	2530±50	2826±30	2613±30	2430±25	1923±25



### Галогениды (тип решетки).

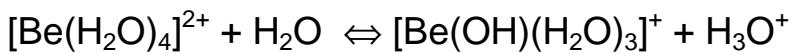
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
F	SiO <sub>2</sub> кварц	TiO <sub>2</sub> рутил	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Cl	SiO <sub>2</sub> кеатит	CdCl <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> вюрцит	TiO <sub>2</sub> вюрцит	PbCl <sub>2</sub>
Br	SiO <sub>2</sub> кеатит	CdI <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> вюрцит	PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>
I	-	CdI <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>	SrI <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub>

## В газовой фазе:



$$\text{BeF}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$$

$270^\circ$ - кварц	кристобалит
$227^\circ$ - $\alpha \Leftrightarrow \beta$	тридимит
Стеклообразные фазы.	

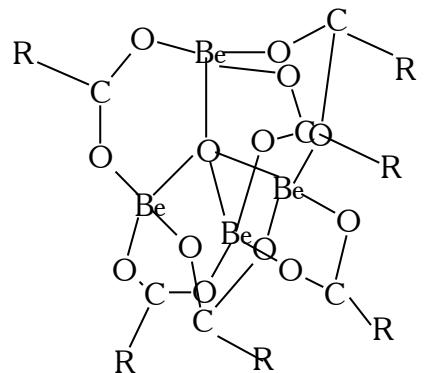
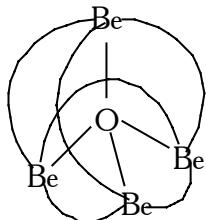


## Растворимость гидроксидов (г/л 20°).

$M(OH)_2$	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
растворимость	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	1,3	8	38

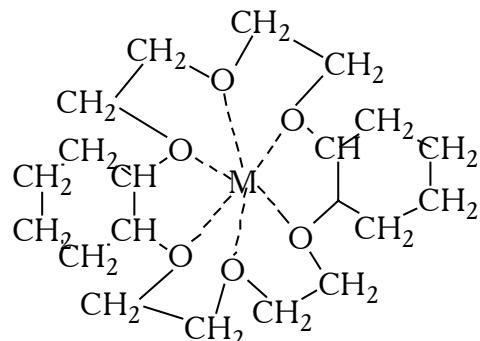
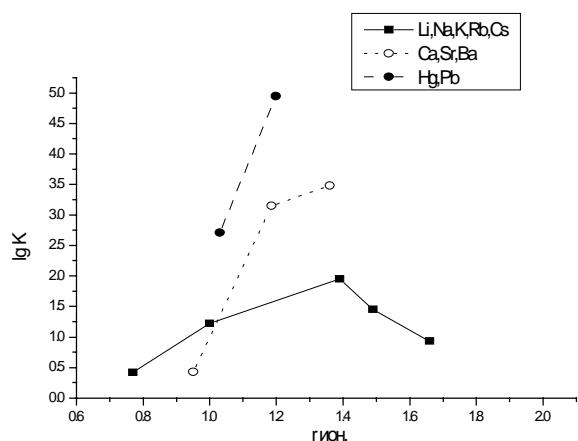
Be - к.ч. (2, 3) 4

## Be<sub>4</sub>O(RCOO)<sub>6</sub>



$$\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$$





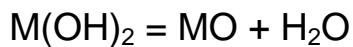
дициклогексил-18-краун-6

Энталпии образования ( $-\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль)  
(энергии кристаллических решеток Е, кДж/моль).

Металл	$MF_2$	$MH_2$	$MCl_2$	$MBr_2$	$MI_2$	МО	$M_2N_3$
Mg	1123,4 (2922)	75,3	641,3	524,3 (2402)	364,0 (2317)	601,7 (3921)	460,7
Ca	1219,6 (2597)	186,2	795,8 (2226)	682,8	533,5 (2066)	635,1 (3515)	431
Sr	1216,3 (2458)	180,3	828,9 (2125)	717,6	558,1	592,0 (3310)	391,2
Ba	1207,1 (2366)	178,7	858,6	757,3 (1951)	602,1 (1841)	553,5 (3118)	363,2



M	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta G^\circ_{298}$ , кДж/моль	48,3	130,4	183,8	218,1
$T_{\text{разл.}}, ^\circ C$	400	900	1280	1360



M	Mg	Ca	Sr	Ba
$\Delta H^\circ_{298}$ , кДж/моль	81,0	109,2	125,2	149,4
$T_{\text{разл.}}, ^\circ C$	300	390	466	700

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.447-460.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.2, стр.67-77, 271-280.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.159-181.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.26-53.

## **Дополнительная литература.**

1. Д.Джонсон, “Термодинамические аспекты неорганической химии”, М., “Мир”, 1985, стр.86-105.

## 2Л4. Жесткие и мягкие кислоты и основания (© С.И.Горельский, 1991).

**Электроотрицательность** (Pauling). “Сила, удерживающая электроны и атомы в молекуле”.

A - A ( $E_1$ )      B -B ( $E_2$ )

A -B ( $E_3$ )

$$\Delta = E_3 - (E_1 + E_2)/2; |\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\frac{\Delta}{23,06}} \text{ (значения приведены в ккал/моль).}$$

Точка отсчета  $-\chi_F = 4,0$

Шкала относительная, размерность:  $\sqrt{\text{эв}}$

Энергия ионного резонанса  $A^{\delta+} - B^{\delta-} \Leftrightarrow A^0 - B^0 \Leftrightarrow A^{\delta-} - B^{\delta+}$

$\chi_A < \chi_B$

$\chi_A > \chi_B$

пропорциональна квадрату разности электроотрицательности.

**Потенциал ионизации** - энергия, необходимая для удаления электрона (в  $\infty$ ) от частицы (атома, молекулы, иона).

**Сродство к электрону** - энергия, выделяющаяся при присоединении электрона (из  $\infty$ ) к частице .

$$IP(A) = EA(A^+), IP(A^-) = EA^-(A)$$

Размерность этих величин: ЭВ.

Энергия иона  $E = \sum_{n=1}^{\infty} a_n q^n$ . При малых  $q$   $E \sim a_1 q + a_2 q^2$

$$q=1 E = a_1 + a_2 = IP_1$$

$$q=-1 E = -a_1 + a_2 = -EA. \text{ Решая систему, получим:}$$

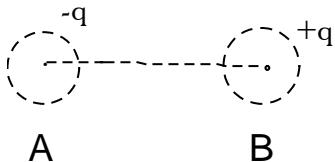
$$a_1 = (IP_1 + EA)/2 \quad a_2 = (IP_1 - EA)/2$$

$$\text{Электроотрицательность } \chi = \frac{\partial E}{\partial q} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n q^{n-1} = a_1 + 2a_2 q^2 + 3a_3 q^3 + \dots$$

При  $q=0$   $\chi=a_1$  - электроотрицательность атома.

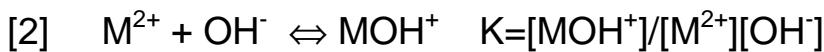
При малых  $q$   $\chi \sim a_1 + 2a_2 q$ , т.е.  $2a_2$  - "скорость" изменения

электроотрицательности,  $\eta \equiv 1/2 \frac{\partial \chi}{\partial q} \approx a_2$  - параметр, названный жесткостью.



**Принцип Малликена:** в молекуле, находящейся в соновном невозбужденном состоянии, электроотрицательности ионов равны.

$M^+$	IP, (эв)	EA, (эв)	$\chi$ (эв)	$\eta$ (эв)	$-\Delta G$ гидратации, кДж/моль	$IgK_y [1]$	$IgK_y [2]$
$Be^{2+}$	153,983	18,211	86,052	86,052	2487	4,92	
$Mg^{2+}$	80,143	15,035	47,589	32,554	1922	1,32	2,58
$Ca^{2+}$	50,908	11,871	31,389	19,518	1592	0,58	2,58
$Sr^{2+}$	43,6	11,030	27,315	16,285	1445	0,1	0,8
$Ba^{2+}$	37	10,004	23,502	13,498	1304	-0,3	0,6
$Ra^{2+}$	34	10,147	22,073	11,926	1259		

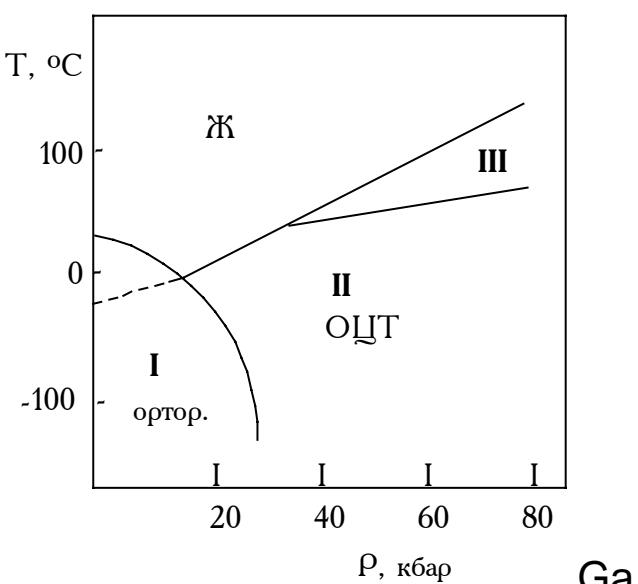
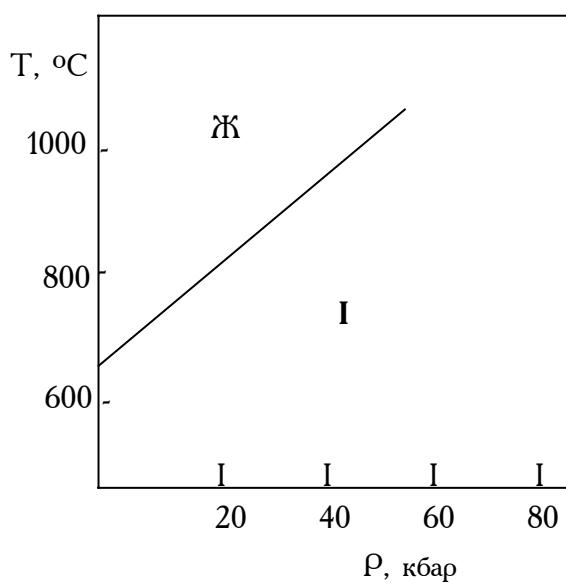


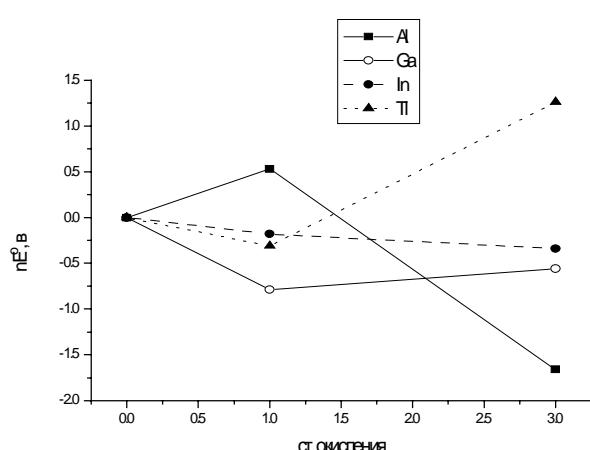
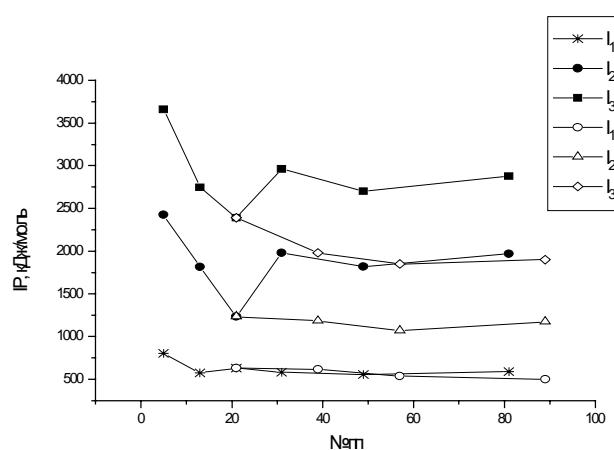
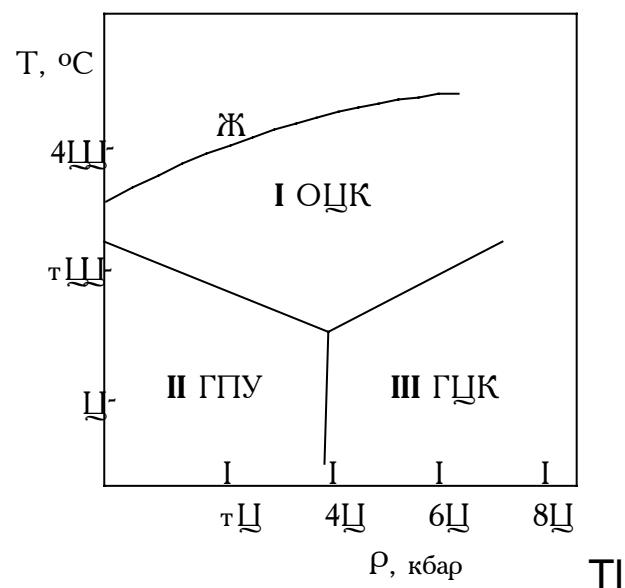
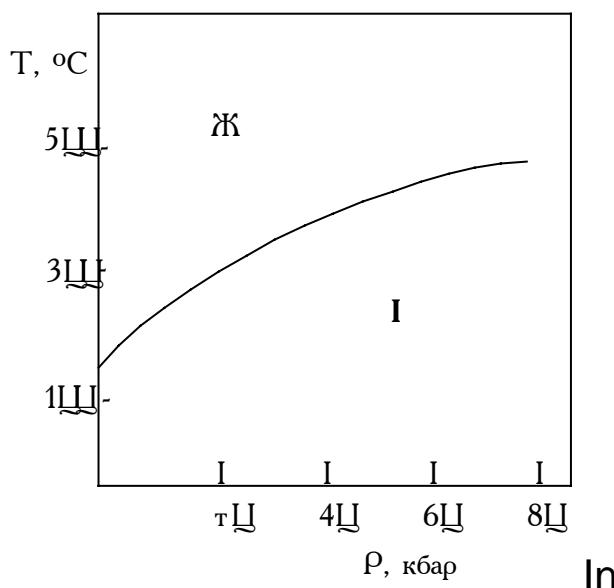
### Литература.

1. R.G.Pearson Inorg. Chem. 1998, 27, p.734-740.
2. R.G.Pearson Survey of Progress in Chemistry, 1969, v.5.
3. R.G.Pearson "Hard and soft acids and bases",
4. А.Д.Гарновский, А.П.Садименко, О.А.Осипов, Г.В.Цинцадзе "Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии", изд-во Ростовского университета, 1986.
5. "Реакционная способность и пути реакций" (под ред. Г.Клопмана), М., "Мир", 1977.

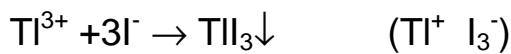
## 2Л5. Химия элементов III-а группы.

	B	Al	Ga	In	Tl
№ пп	5	13	31	49	81
I <sub>1</sub> , кДж/моль	800,5	574,4	578,6	558,2	589,1
I <sub>2</sub> , кДж/моль	2426,5	1816,1	1978,8	1820,2	1970,5
I <sub>3</sub> , кДж/моль	3658,7	2744,1	2962,3	2704,0	2877,4
r <sub>мет.</sub> , Å	0,8-0,9	1,43	1,35	1,67	1,70
r <sub>ионн.</sub> , Å M <sup>3+</sup>	0,27	0,535	0,62	0,801	0,885
M <sup>+</sup>	-	-	1,20	1,40	1,50
T <sub>пл.</sub> , °C	2180	660,4	29,8	156,6	303,3
T <sub>кип.</sub> , °C	~3650	2467	2403	2080	1457
d (20°) г/см <sup>3</sup>	2,35	2,699	5,904	7,31	11,85
ΔH <sup>о</sup> <sub>пл.</sub> , кДж/моль	23,6	10,5	5,59	3,26	4,31
ΔH <sup>о</sup> <sub>исп.</sub> , кДж/моль	504,5	290,8	270,3	231,8	166,3
ΔH <sup>о</sup> <sub>ат.</sub> , кДж/моль	571,1	321,7	286,2	243,1	230,7
E M <sup>3+</sup> /M, в	-0,87	-1,66	-0,56	-0,34	+1,26
E M <sup>+</sup> /M, в	-	0,53	-0,79	-0,18	-0,31
твёрдость, ед. Мооса	11	2,75	1,5	1,2	1,2-1,3
ρ, МОМ•см	6,7•10 <sup>4</sup>	2,655	27	8,37	18





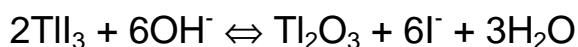
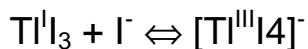
$\text{TlI}_3$  - изоморфен  $\text{NH}_4\text{I}_3$ ,  $\text{CsI}_3$ .



$$E^\circ \text{ Ti}^{3+}/\text{Ti}^+ = 1,25 \text{ в}$$

$$E^\circ \text{ I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ в}$$

$$E^\circ \text{ I}_3^-/3\text{I}^- = 0,55 \text{ в}$$



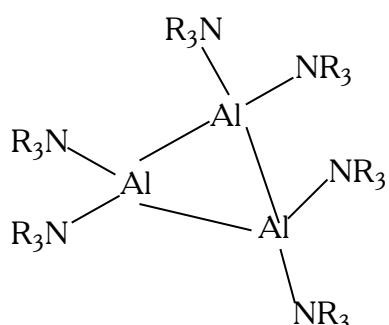
Субгалогениды алюминия.

	AlF	AlCl	AlBr	AlI
$\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ , кДж/моль	-393	-188	-126	-46
$\Delta H^\circ_{\text{дисс.}}$ , кДж/моль	-105	-46	-50	-59



## Свойства галогенидов Tl(I).

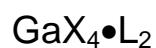
	TIF	TICl	TIBr	TI
T <sub>пл.</sub> , °C	322	431	460	442
T <sub>кип.</sub> , °C	826	720	815	823
окраска	белая	белая	золотистая	золотистая
растворимость, г/100 г H <sub>2</sub> O	80	0,33	0,058	0,006
структура	NaCl	CsCl	CsCl	-
ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> , кДж/моль	-326	-204	-173	-124



Ga, In (I)



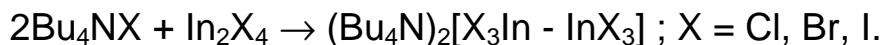
Ga, In (II)



$$l_{\text{Ga} - \text{Ga}} = 2,406 \text{ \AA}$$



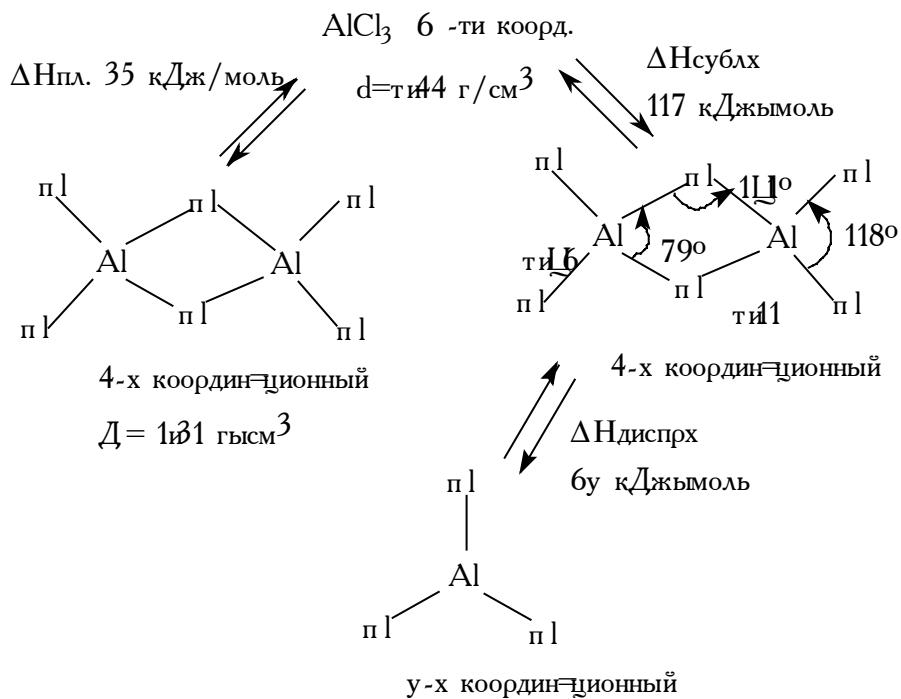
$$l_{\text{Ga} - \text{Ga}} = 2,39 \text{ \AA}$$



## Свойства тригалогенидов алюминия.

	AlF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	AlI <sub>3</sub>
T <sub>пл.</sub> , °C	1290	192,4	97,8	189,4
T <sub>кип.</sub> , °C (суб.)	1272	180	256	382
ΔH <sup>o</sup> <sub>возг.</sub> , кДж/моль	1498	707	527	390





$\text{GaF}_3$  (6 координац.)  $T_{\text{пл.}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{субл.}} \approx 950^\circ\text{C}$

$\text{GaCl}_3$  (4 координац.)  $T_{\text{пл.}} = 77,8^\circ\text{C}$

$(\text{NEt}_4)(\text{GaCl}_5)$  к.ч. = 5

$\text{TiX}_4^-$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )       $\text{Ti}_2\text{X}_9^{3-}$  (ббиоктаэдр)  $r_{\text{Ti-Ti}} = 2,81 \text{ \AA}$

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$

$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \bullet n\text{H}_2\text{O} \downarrow$

$\text{Al}(\text{OH})_3 \bullet n\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

$2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \bullet n\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{CO}_3^{2-}$

аморф.  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma$  -  $\text{AlO}(\text{OH})$  (бёмит)  $\rightarrow \alpha$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (байерит)  $\rightarrow \gamma$  -  $\text{Al}(\text{OH})_3$

(гидрагелит)  $\rightarrow \gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - корунд  $d = 4,0 \text{ г/см}^3$

рубин +  $\text{Cr}^{III}$  - красный

сапфир +  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$ ,  $\text{Ti}^{IV}$  - голубой

аметист +  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Ti}^{IV}$  - фиолетовый

топаз +  $\text{Fe}^{II}$  - золотистый

## Производство металла.

млн.т/год	1900	1960	1973	1974
Al	0.0057	4.67	13.6	14
Cu	0.50	4.40	8.79	
Zn	0.48	3.07	6.28	
Pb	0.88	2.63	4.42	

Электролиз расплава шихты: 80-85%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 5,7%  $\text{CaF}_2$ , 5-7%  $\text{AlF}_3$ , 2-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $I = 10^5 \text{ A}$ ,  $U \sim 4,5 \text{ в}$  ( $0,7 \text{ A}/\text{см}^2$ )ю

На производство 1 т алюминия расходуется: 1,89 т  $\text{Al}_2\text{O}_3$

0,45 т угля (анод)

0,07 т  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

15000 квт

## Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.427-446.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.2, стр.281-305.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.32-71.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.54-67, 365-381.

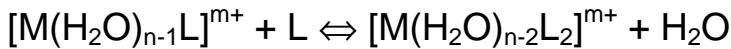
## Дополнительная литература.

## 2Л6. Комплексные соединения.

Константы устойчивости.



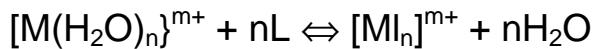
$$K_1 = [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+} / [M(H_2O)_n][L];$$



$$K_2 = [M(H_2O)_{n-2}L_2]^{m+} / [M(H_2O)_{n-1}L]^{m+}[L];$$

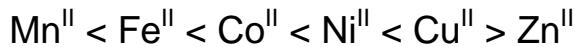


$$K_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)L_{n-1}]^{m+}[L].$$



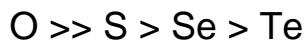
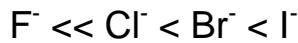
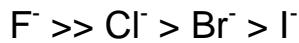
$$\beta_n = [ML_n]^{m+} / [M(H_2O)_n]^{m+}[L]^n$$

Ряд Ирвинга-Вильямса:

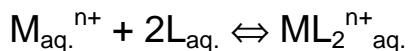


Для элементов класса "а":

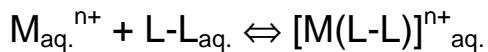
класса "в":



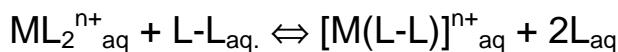
Хелатный эффект (дентатность лиганда).



$$\beta_L = [ML_2^{n+}] / [M^{n+}][L]^2$$



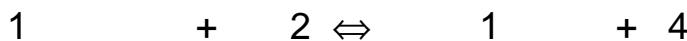
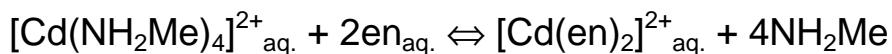
$$\beta_{L-L} = [M(L-L)]^{n+} / [M^{n+}][L-L]$$



$$K = \beta_{L-L} / \beta_L$$

$$\beta_{L-L} > \beta_L \quad K > 1$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$



	$\lg \beta$	$\Delta H^\circ_m$ , кДж/моль	$\Delta G^\circ_m$ , кДж/моль	$T\Delta S^\circ$ , кДж/моль
$[Cd(NH_2Me)_4]^{2+}$	6,55	-57,32	-37,41	-19,91
	13,53		-72,20	+19,98
$[Cd(en)_2]^{2+}$	10,62	-56,48	-60,67	4,19
	14,11		-80,51	24,04
$\Delta_i$	4,07	+0,84	-23,6	+24,1
	0,58		-3,34	+4,08

1893 г А.Вернер (1912 г Н.Р.)

координационная сфера, координационное число (к.ч.).

к.ч. = 2 Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>, Hg<sup>II</sup>.

$[Ag(NH_3)_2]^+$  - линейный

к.ч. = 3 Hg<sup>II</sup>  $[HgI_3]^-$ ; Cu<sup>I</sup>  $[Cu(tur)_3]Cl$

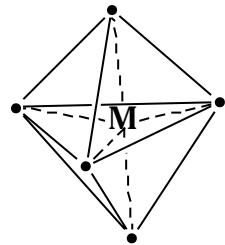
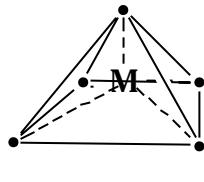
плоский треугольник  $[Cu(SPPh_3)_3]ClO_4$

к.ч. = 4 тетраэдр, плоский квадрат

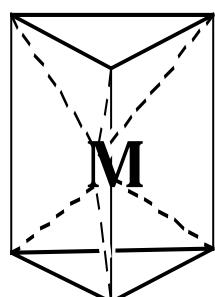
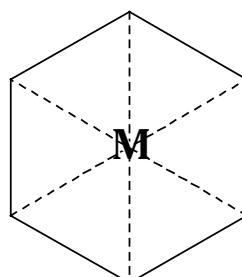
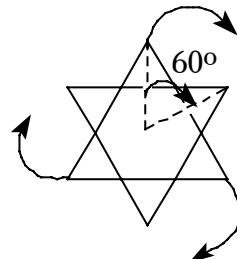
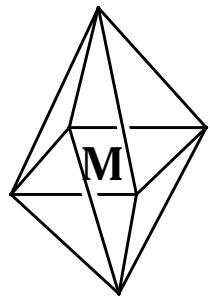
$[CoCl_4]^{2-}$   $[PtCl_4]^{2-}$

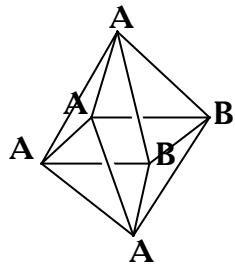
цис-, транс-изомерия ( $MA_2B_2$ )

к.ч. = 5  $[GaCl_5]^{2-}$

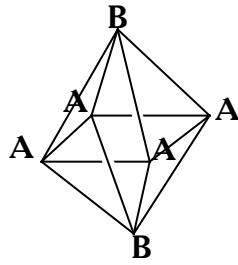


к.ч. = 6

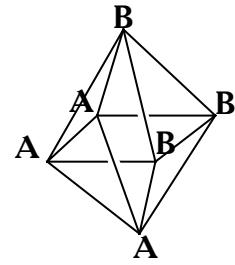




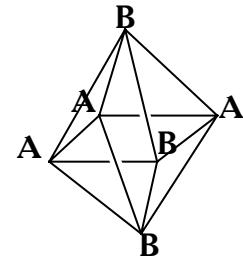
цис-  $\text{MA}_4\text{B}_2$



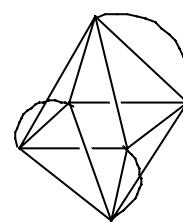
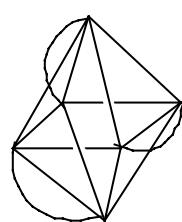
транс-  $\text{MA}_4\text{B}_2$



fac-  $\text{MA}_3\text{B}_3$

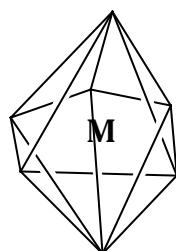
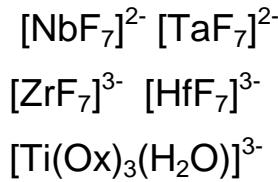


мер-  $\text{MA}_3\text{B}_3$

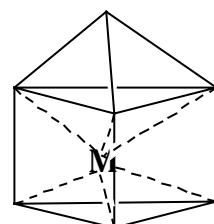


D, L -  $\text{M}(\text{L}-\text{L})_3$  (зеркальная изомерия)

К.Ч. = 7

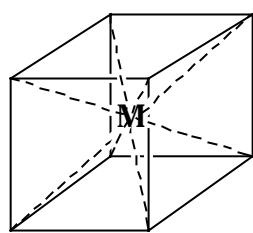


пентагональная бипирамида

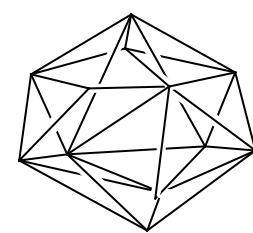
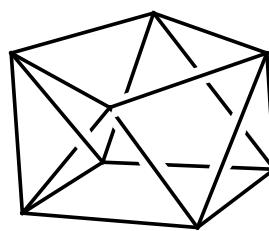


одношапочная треугольная призма

К.Ч. = 8



куб  $[\text{IF}_8]$

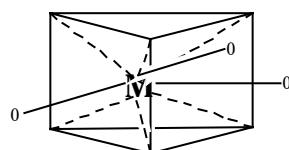


додекаэд

Архимедова антипризма: р  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

$[\text{ZrF}_8]^{4-}$ ;  $\text{U}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

К.Ч. = 9



$[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  M=PЗЭ  
 $\text{ReH}_9$

К.Ч. > 9 (10,12) 4f, 5f-элементы:  $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$

## Изомерия.

Конформационная:  $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph})_2]$

квадрат  $\Leftrightarrow$  тетраэдр (при нагревании раствора).

Геометрическая:

цис-, транс-  $\text{MA}_2\text{B}_2$  (квадрат);

$\text{MA}_2\text{B}_4$  (октаэдр);

mer-, fac-  $\text{MA}_3\text{B}_3$ .

Оптическая  $\text{M}(\text{L} - \text{L})_3$  октаэдр. ( $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ;  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ).

Ионизациянная:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]\text{SO}_4$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{NO}_3$

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2 \Leftrightarrow [\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

Гидратная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \bullet \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$

фиолетоловый зелено-голубой темно-зеленый

Связевая изомерия:

$\text{CNS}^-$  ( $\text{SCN}^-$ );  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{ONO}^-$ ).

Координационная изомерия:

$[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{CN})_6] \Leftrightarrow [\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$

$[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_6] \Leftrightarrow [\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$

Полимеризационная изомерия:

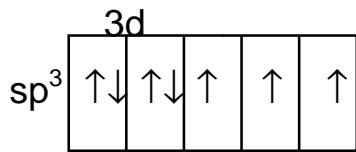
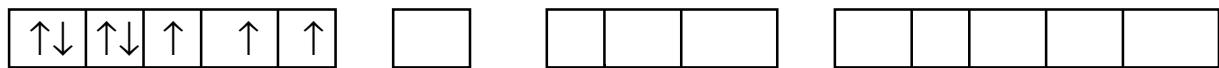
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

к.ч.	ат.орбитали	тип гибридизации	геометрия
2	$s p_x$	$sp$	линейная
3	$s p_x p_y$	$sp^2$	треугольник
4	$s p_x p_y p_z$	$sp^3$	тетраэдр
4	$s p_x p_y dx^2-y^2$	$dsp^2, sp^2d$	квадрат
5	$s p_x p_y p_z dz^2$	$dsp^3, sp^3d$	триг. бипирамида
5	$s p_x p_y p_z dx^2-y^2$	$dsp^3, sp^3d$	квадр. пирамида
6	$s p_x p_y p_z dz^2 dx^2-y^2$	$d^2sp^3, sp^3d^2$	октаэдр

$\text{Co}^{2+} \ 3\text{d}^7$



Парамагнетизм.  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  (чисто спиновое значение 0).

$$n = 0 \quad \mu = 0$$

$$n = 1 \quad \mu = \sqrt{3} \sim 1,8 \text{ м.Б. (магнетоны Бора)}$$

$$n = 2 \quad \mu = \sqrt{8} \sim 2,8 \text{ м.Б.}$$

$$n = 3 \quad \mu = \sqrt{15} \sim 3,87 \text{ м.Б.}$$

$$n = 4 \quad \mu = \sqrt{24} \sim 5 \text{ м.Б.}$$

$$n = 5 \quad \mu = \sqrt{35} \sim 5,9 \text{ м.Б.}$$

$\text{Ni}^{2+}$  тетраэдрические квадратные октаэрические

$$\mu \sim 2,8 \text{ м.Б.} \quad \mu = 0 \quad \mu \sim 2,8 \text{ м.Б.}$$

$$sp^3 \quad dsp^2 \quad sp^3d^2$$

$\text{Co}^{3+} (3\text{d}^6)$   $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$   $[\text{CoF}_6]^{3-}$

$$\mu = 0 \quad \mu \sim 5 \text{ м.Б.}$$

$$d^2sp^3 \quad sp^3d^2$$

внутрисферный внешнесферный

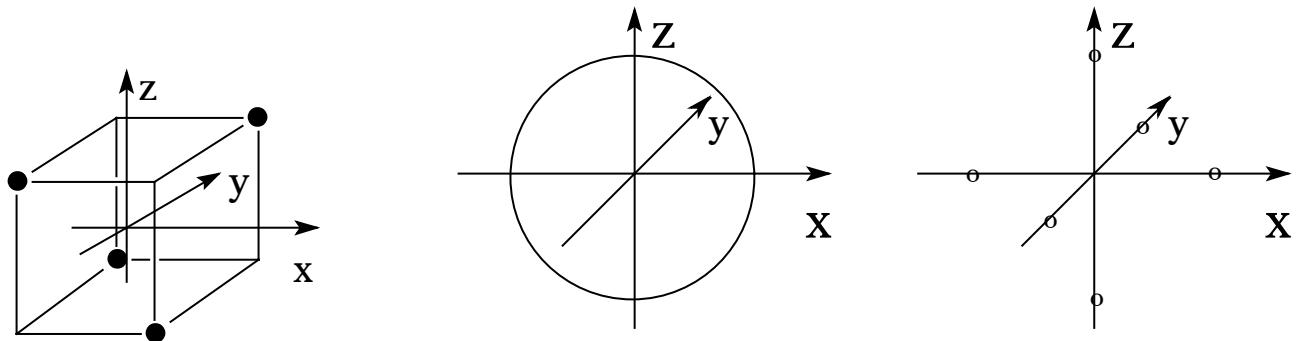
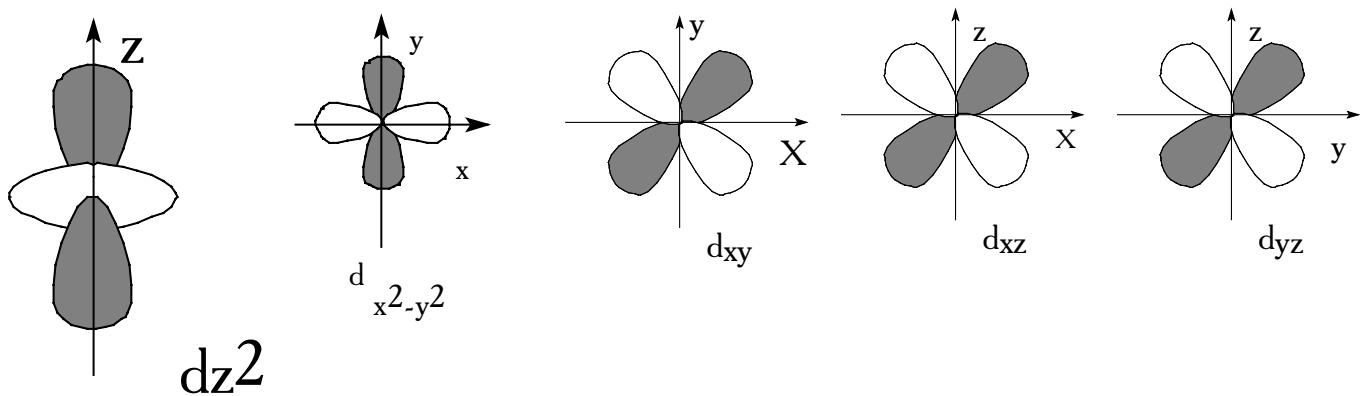
внутриорбитальный внешнеорбитальный

низкоспиновый высокоспиновый

## 2Л7. Теория кристаллического поля.

1929 г Г.Бете (ФТТ)

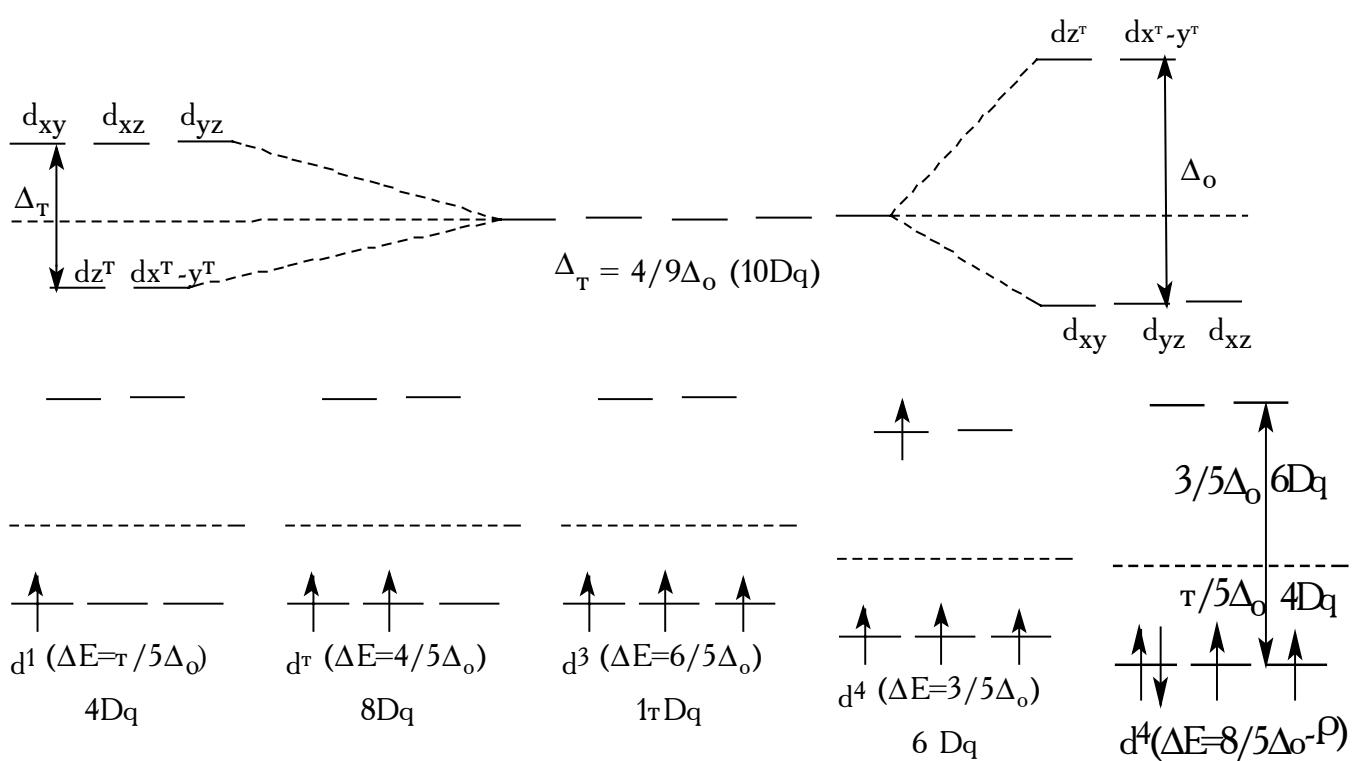
1953 г Ван Флек, ...



тетраэдрическое поле

сферическое поле

октаэдрическое поле



$d^4$	высокоспиновое	$t_{2g}^3 e_g^1$	$3/5\Delta_o > 8/5\Delta_o - P$	$P > \Delta_o$
	низкоспиновое	$t_{2g}^4 e_g$	$8/5\Delta_o - P > 3/5\Delta_o$	$\Delta_o > P$
$d^5$	высокоспиновое	$t_{2g}^3 e_g^2$	$6/5\Delta_o - 5/5\Delta_o = 0$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^5 e_g$	$10/5\Delta_o - 2P > 0$	$\Delta_o > P$
$d^6$	высокоспиновое	$t_{2g}^4 e_g^2$	$8/5\Delta_o - 6/5\Delta_o - P$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^6 e_g$	$12/5\Delta_o - 3P > 2/5\Delta_o - P$	$\Delta_o > P$
$d^7$	высокоспиновое	$t_{2g}^5 e_g^2$	$10/5\Delta_o - 6/5\Delta_o - 2P$	
	низкоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^1$	$9/5\Delta_o - 3P > 4/5\Delta_o - 2P$	$\Delta_o > P$
$d^8$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^2$	$6/5\Delta_o - 3P$	
$d^9$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^3$	$3/5\Delta_o - 4P$	
$d^{10}$	высокоспиновое	$t_{2g}^6 e_g^4$	$\Delta E = )$	

Значения величин расщепления кристаллическим полем ( $\Delta_o$ ) и энергии спаривания (P).

Эл.конфиг.	ион	лиганды	P, см <sup>-1</sup>	$\Delta_o, \text{см}^{-1}$	СПИНОВ.СОСТ.
$d^4$	$\text{Cr}^{2+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	23 500	13 900	В.С.
	$\text{Mn}^{3+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	28 000	21 000	В.С.
$d^5$	$\text{Mn}^{2+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	25 500	7 800	В.С.
	$\text{Fe}^{3+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	30 000	13 700	В.С.
$d^6$	$\text{Fe}^{2+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	17 600	10 400	В.С.
		$6 \text{ CN}^-$		33 000	Н.С.
	$\text{Co}^{3+}$	$6 \text{ F}^-$	21 000	13 000	В.С.
		$6 \text{ NH}_3$		23 000	Н.С.
$d^7$	$\text{Co}^{2+}$	$6 \text{ H}_2\text{O}$	22 500	9 300	В.С.

## 2Л7. Теория поля лигандов (ТПЛ), ММО.)

Спектрохимический ряд лигандов:



( $\pi$ -акцепторы,  $\sigma$ -доноры)

( $\sigma$ -доноры)

( $\pi$ -доноры,  $\sigma$ -доноры)

$\pi$ -акцепторы,  $\sigma$ -донары.

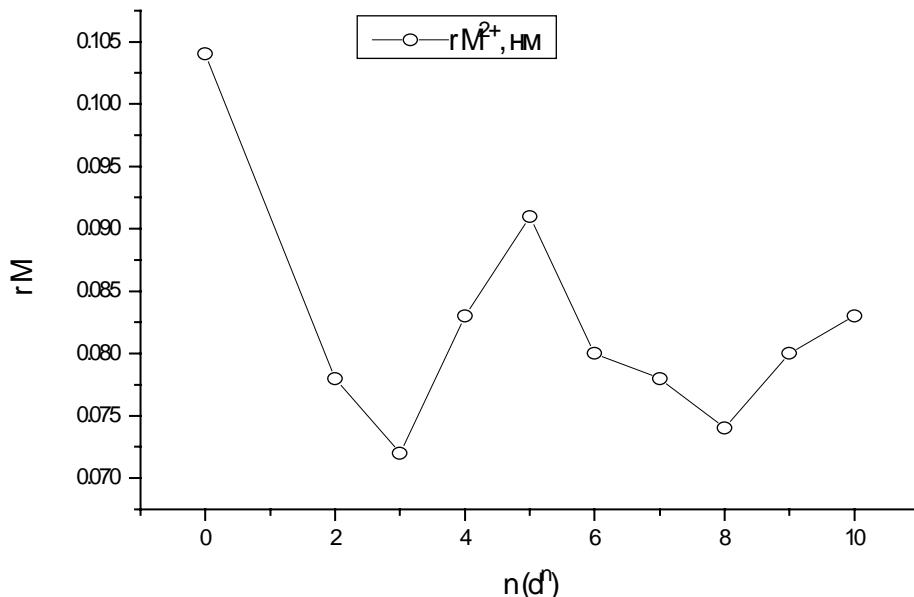
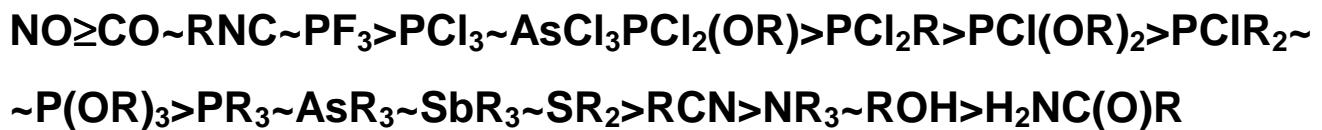


Рис.1. Изменение радиусов двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Zn}^{2+}$ ).

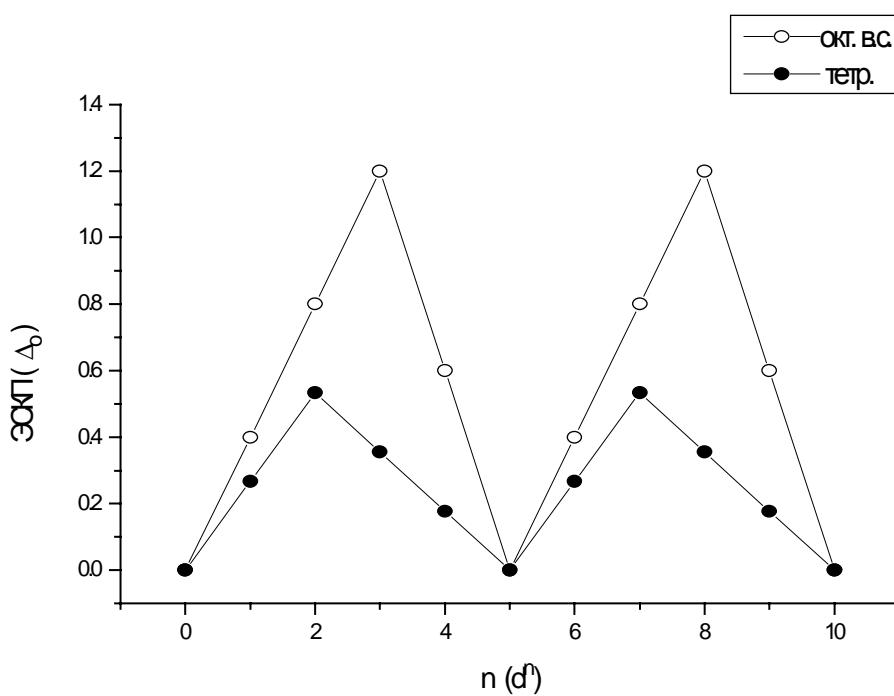


Рис.2. Энергия стабилизации кристаллическим полем ( $\Delta_0$ ).

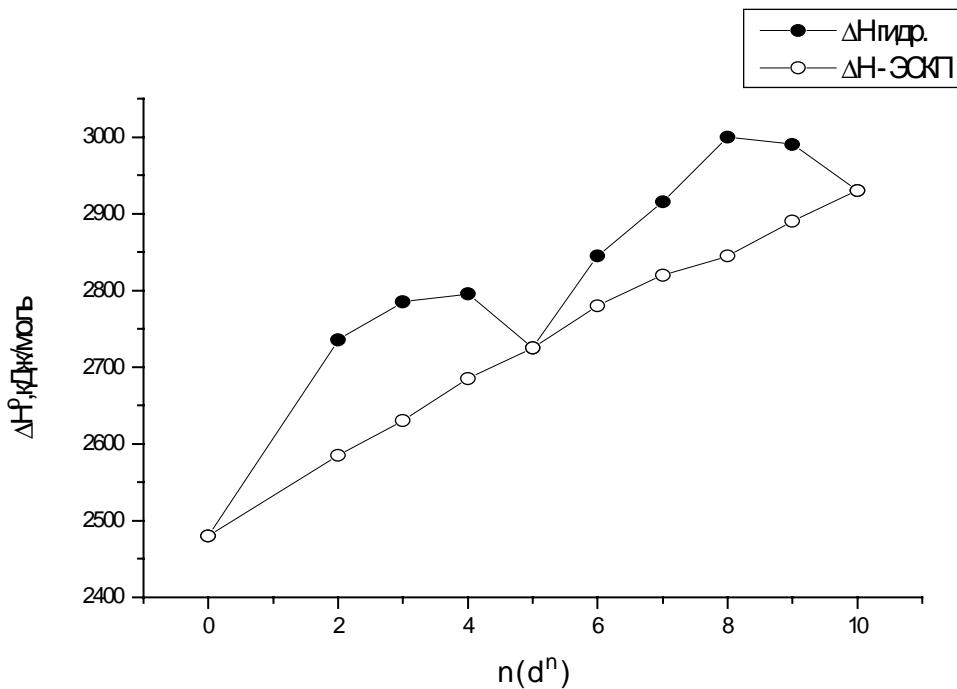
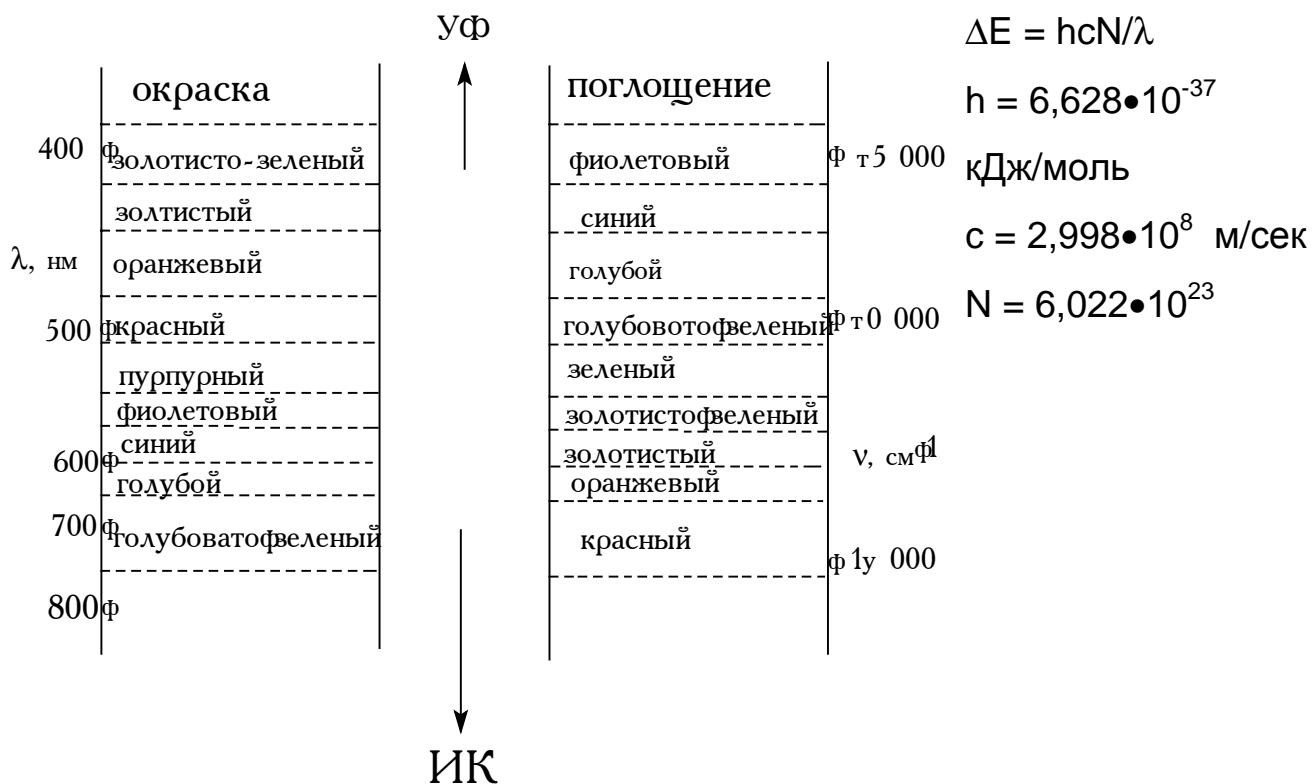


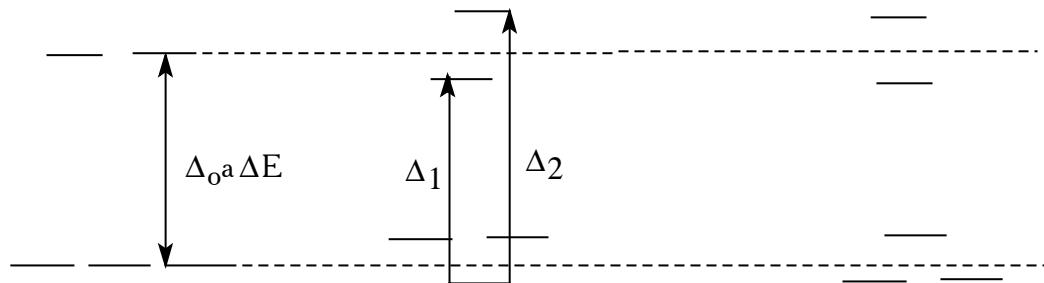
Рис.3. Энталпия гидратации  $M^{2+}$ :  $M^{2+} + \infty H_2O \rightarrow M^{2+}_{\text{aq}}$ .

Спектральные характеристики соединений Ti(III) -  $d^1$ .

Соединение	окраска	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\mu, \text{м.Б.}$
$CsTi(SO_4)_2 \bullet 12H_2O$	фиолетовая	19 900, 16 000	1,79
$[Ti(ur)_6]I_3$	голубая	17 550, 14 700	1,77
$TiCl_3 \bullet 3CH_3CN$	голубая	17 100, 14 700	1,68
$TiCl_3 \bullet 3Py$	зеленая	16 600(assim.)	1,63
$TiCl_3 \bullet 3THF$	зел.-голубая	14 700, 13 500	1,76
$TiCl_3 \bullet (\text{диоксан})_3$	зел.-голубая	15 500, 13 400	1,69
$(NH_4)_3[TiF_6]$	фиолетовая	19 000, 15 100	1,78
$(PyH)_3[TiBr_6]$	оранжевая	11 400, 9 650	1,80
$(Bu_4N)_3[Ti(CNS)_6]$	темно-фиолетовая	18 400(assim.)	1,91



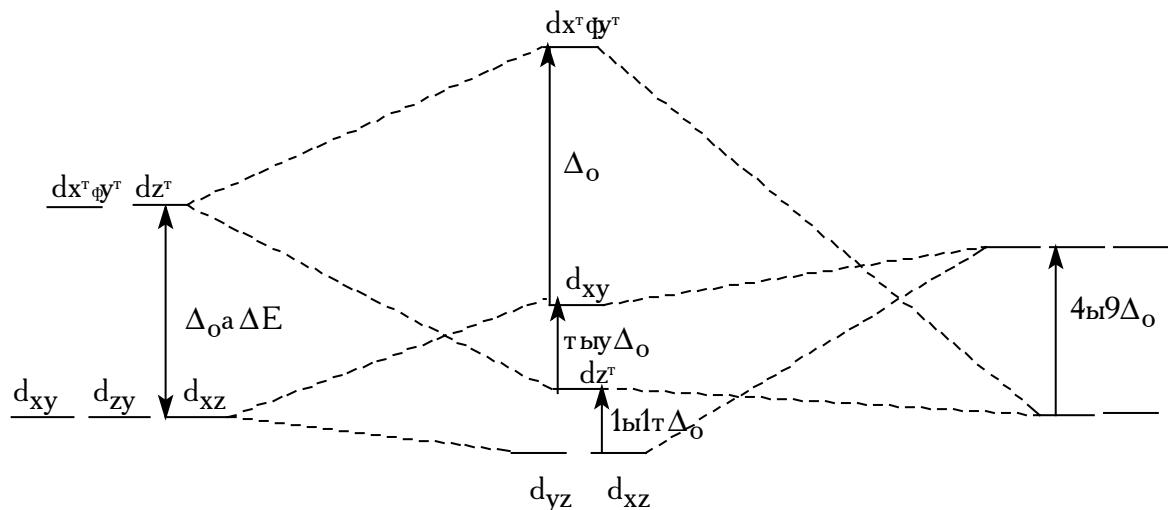
Эффект Яна-Теллера.

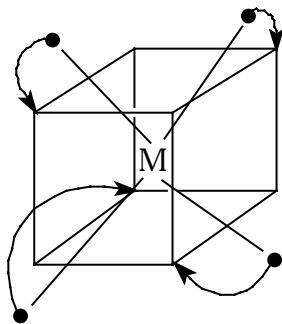
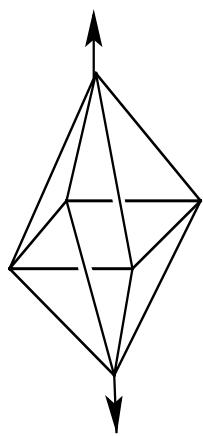


$d^1, d^2, d^4, d^6$  (в.с.),  $d^7$  (в.с.),  $d^8$  (в.с.),  $d^9$ .

Отсутствует  $d^3, d^6$  (н.с.).

Геометрическое искажение.





(d<sup>7</sup>, d<sup>8</sup>, d<sup>9</sup>)

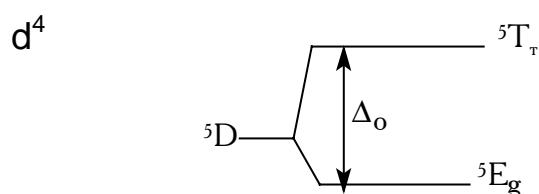
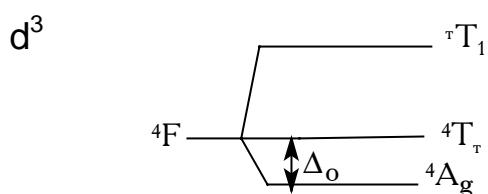
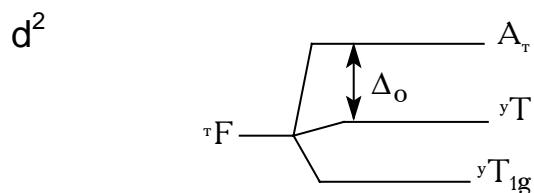
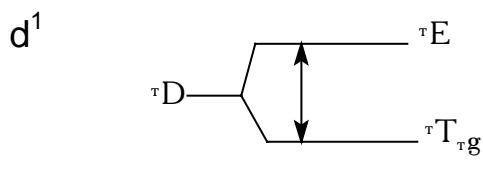
Термы: символы

L = 0 1 2 3

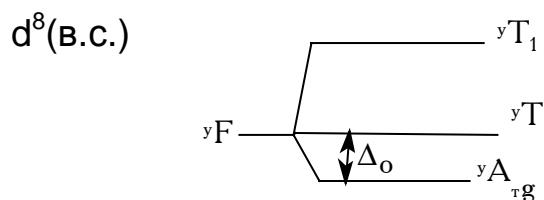
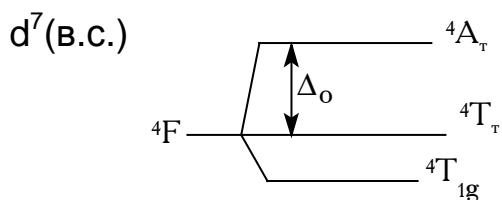
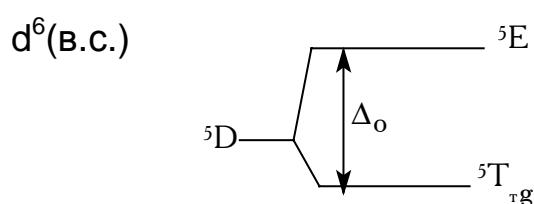
S P D F

d<sup>x</sup>: x = 1 2 3 4 6 7 8 9  
 $^2D$     $^3F$     $^4F$     $^5D$     $^5D$     $^4F$     $^3F$     $^2D$   
x = 5               $^6S$

Расщепление термов в октаэдрическом поле.



d<sup>5</sup>       $^6S$        $^6A_t$



Молярные коэффициенты экстинкции (л/см•моль).

коэф.эк.	тип перехода	тип комплекса
$10^{-3}$ -1	запрещенный по спину и четности	$d^5$ окт; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
1-10	-"- разр. по спину, запр. по четности	тетр. $d^5$ ; $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$10 - 10^2$	запрещенный по спину и четности запр. по спину, разр. по четности	ков.тетр. $d^5$ окт.комп. с орг.лиг., тетр.-квад. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
$10^2 - 10^3$	разрешенные по спину, запр. по четности разрешенные по спину и четности	тетр. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ; низкосим. квадратные полосы переноса заряда (ППЗ)
$10^2 - 10^4$	разрешенные по спину, запр. по четности	низкосим. ков.(acac-..)
$10^3 - 10^4$	разрешенные по спину и четности	переходы с переносом заряда

## 2Л8. Комплексные соединения (ММО).

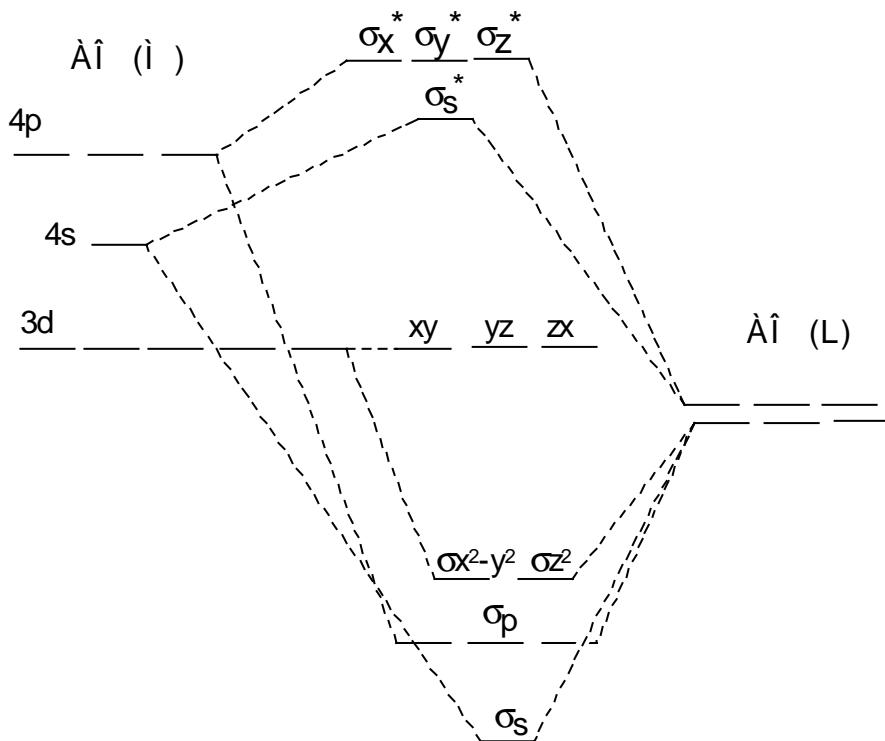


Рис.1. Схема молекулярных (границчных) орбиталей для октаэдрических комплексов (без  $\pi$ -связывания).

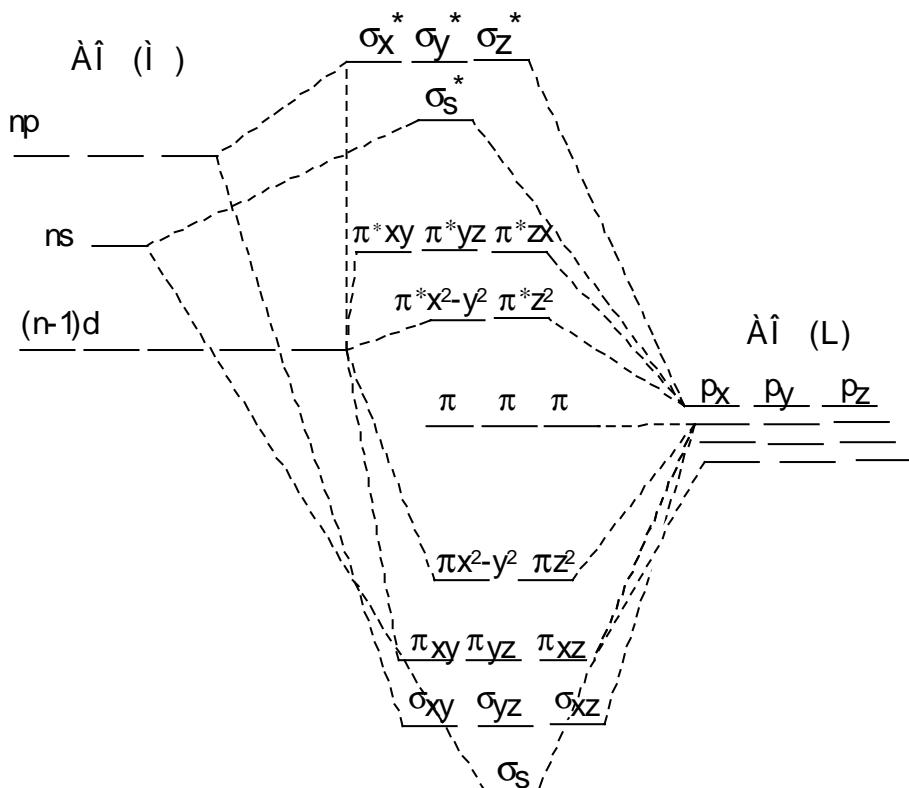


Рис.2. Схема молекулярных (границчных) орбиталей для тетраэдрических комплексов  $ML_4$  ( с  $\pi$ -связыванием).

Полосы переноса заряда в тетраэдрических оксоанионах.

	Соединение	$\nu$ поглощения, см <sup>-1</sup>	окраска
d <sup>0</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	36 900	бесцветный
d <sup>0</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	26 800	желтый
d <sup>0</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	18 700	фиолетовый
d <sup>1</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14 000	зеленый
d <sup>0</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43 200	бесцветный
d <sup>0</sup>	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50 300	бесцветный
d <sup>0</sup>	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	34 600	бесцветный
d <sup>0</sup>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	43 700	бесцветный

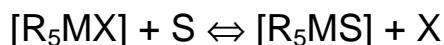
Окрашенные пероксокоединения O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ( Ti(IV), V(V), Cr(VI) , сульфосоли, сульфиды - S<sup>2-</sup>.

## 2Л9. Реакционная способность комплексных соединений.

Параметры реакции обмена воды в [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>.

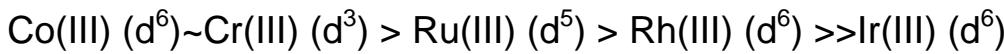
	d <sup>0</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>
M	Sc <sup>3+</sup>		V <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
k, сек <sup>-1</sup>	2•10 <sup>7</sup>		1,2• 10 <sup>2</sup>	8,3• 10 <sup>9</sup>	3,1• 10 <sup>6</sup>	3•10 <sup>6</sup>	2,5• 10 <sup>6</sup>	3,6• 10 <sup>4</sup>	7,4• 10 <sup>9</sup>	2•10 <sup>7</sup>
ΔH <sub>кд</sub> , ж/моль					8,1	8	11,5	12,3		
M		V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>				Ga <sup>3+</sup>
k, сек <sup>-1</sup>		3•10 <sup>3</sup>	5•10 <sup>-7</sup>		2,6• 10 <sup>3</sup>	~10 <sup>3</sup>				2•10 <sup>3</sup>
ΔH <sub>кд</sub> , ж/ моль			26,7							6,3
M						Rh <sup>3+</sup>				In <sup>3+</sup>
k, сек <sup>-1</sup>						4•10 <sup>-8</sup>				2•10 <sup>5</sup>
ΔH <sub>кд</sub> , ж /моль						33				

## Реакции сольволиза.



### 1. Влияние центрального атома:

M	[M(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>		цис-[M(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>		транс-[M(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	
	10 <sup>7</sup> k, c <sup>-1</sup>	ΔH, ккал/моль	10 <sup>7</sup> k, c <sup>-1</sup>	ΔH, ккал/моль	10 <sup>7</sup> k, c <sup>-1</sup>	ΔH, ккал/моль
Co(III)	17	23	2500	22	320	27
Cr(III)	73	24	3300	21	220	23
Ru(III)	8,0	23	450	21	-	-
Rh(III)	0,6	24	10	-	0,9	25
Ir(III)	~0,001	-	-	-	0,005	29



### 2. Природа уходящей группы:



X: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1,6•10<sup>-3</sup>)>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2,6•10<sup>-5</sup>)>I<sup>-</sup> (8,3•10<sup>-6</sup>) ~ H<sub>2</sub>O (6,6•10<sup>-6</sup>) ~ Br<sup>-</sup> (6,3•10<sup>-6</sup>)> SCN<sup>-</sup> (8•10<sup>-7</sup>) > F<sup>-</sup> (8,6•10<sup>-8</sup>) > CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (1,6•10<sup>-8</sup>) > NCS<sup>-</sup> (5•10<sup>-10</sup>) > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > NH<sub>3</sub> > OH<sup>-</sup> > CN<sup>-</sup> (k, c<sup>-1</sup>)



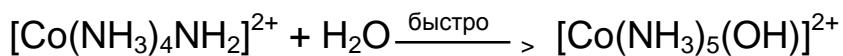
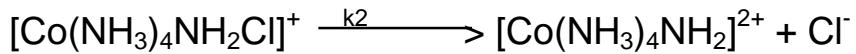
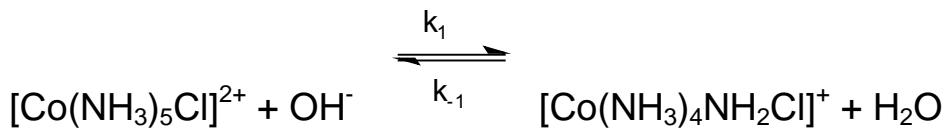
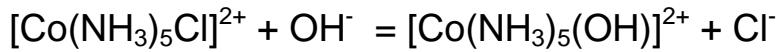
### 3. Влияние других лигандов комплекса.

Коэффициенты скорости реакции аквации цис- и транс-[Co(en)<sub>2</sub>ACl]<sup>n+</sup> (10<sup>5</sup>k, c<sup>-1</sup> 25°).

A	цис-	транс-
OH	1200	160
Cl	24	3,5
Br	14	4,5
NCS	1,1	0,005
NH <sub>3</sub>	0,05	0,005
H <sub>2</sub> O	0,16	-
VN	-	8,2
N <sub>3</sub>	20	22
NO <sub>2</sub>	11	98

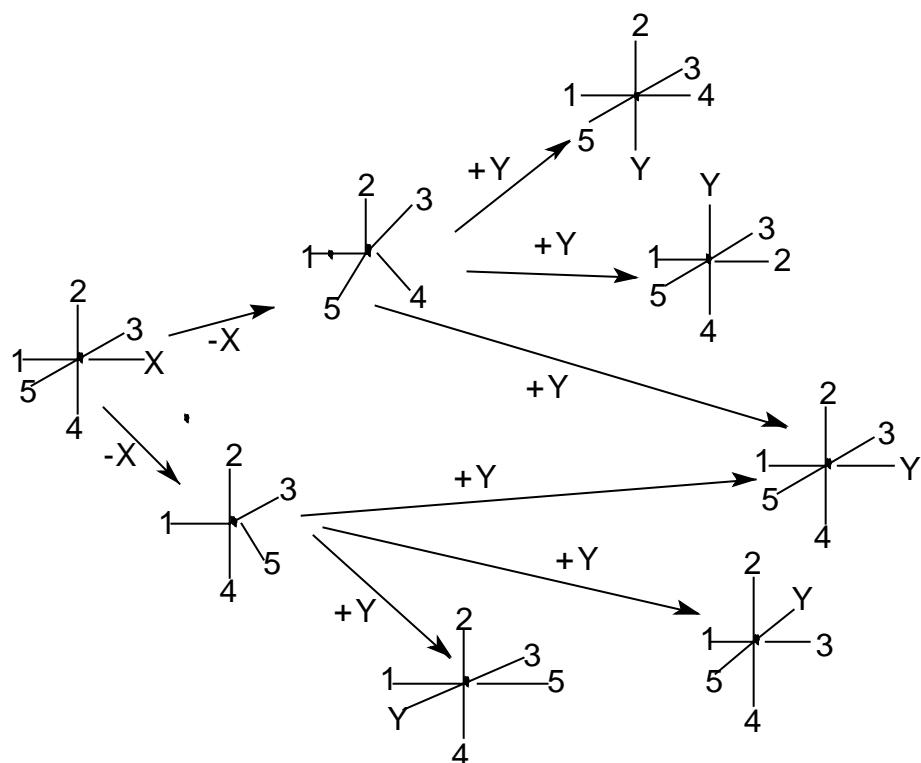
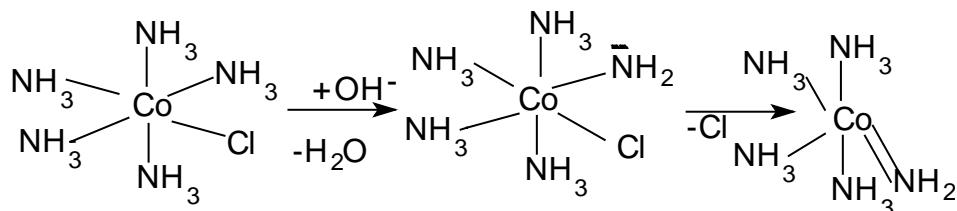
- I тип. Скорость зависит от природы лиганда, но не чувствительна к положению лиганда, относительно уходящей группы.
- II тип. Скорость зависит от природы лиганда в транс-положении, но ма $\pi$ -акцепторы дают зависят от цис-положения.

### Основный гидролиз.

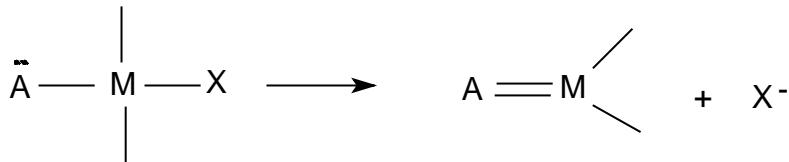


$$-\frac{d[\text{комп.}]}{dt} = k_2 K[\text{комп.}][\text{OH}^-]/(1+K[\text{OH}^-])$$

при  $K[\text{OH}^-] \ll 1 \quad -dc/dt = K[\text{комп.}][\text{OH}^-]$



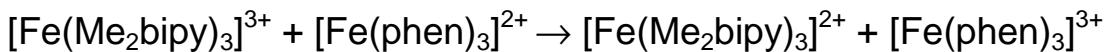
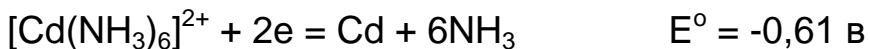
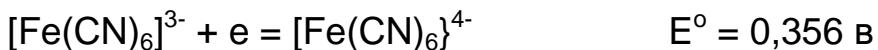
$\pi$ -донор (A)



Изменение конфигурации катионов транс-[CoL<sub>4</sub>AX]<sup>n+</sup> в реакции акватации.

			Продукт реакции, %	
L <sub>4</sub>	A	X	цис-	транс-
NH <sub>3</sub>	Cl	Cl	55	45
en	OH	Cl	75	25
en	Cl	Cl	35	65
en	Br	Br	30	70
en	NCS	Br	45	55
en	CH <sub>3</sub> COO	Cl	75	25

### Окислительно-восстановительные реакции.



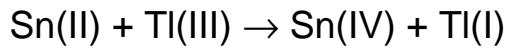
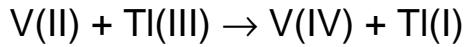
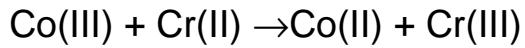
t = 25°, k > 10<sup>8</sup> (моль/л)<sup>-1</sup>•с<sup>-1</sup>

	Реагенты	электронная конфигурация	$k_2, (\text{моль}/\text{л})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\Delta G=0$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^5$
	$[\text{Os}(\text{bipy})_3]^{2+} + [\text{Os}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$5 \cdot 10^4$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$7,4 \cdot 10^2$
	$[\text{IrCl}_6]^{3-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^3$
	$[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 e_g + t_{2g}^5$	$1,1$
$\Delta G \neq 0$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$10^8$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + [\text{IrCl}_6]^{2-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$3,8 \cdot 10^5$
	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+} + [\text{RuCl}_6]^{3-}$	$t_{2g}^6 + t_{2g}^5$	$2,5 \cdot 10^9$

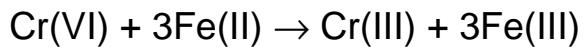
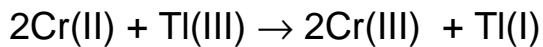
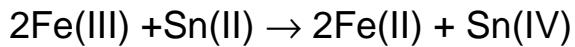
Мостиковая связь:  $M^I - L - M^{II}$ .

Комплиментарность реакций (red - ox).

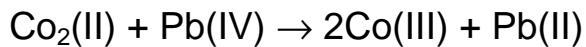
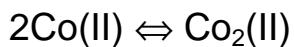
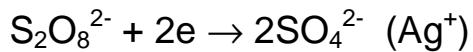
комплиментарные:



некомплиментарные :



Катализ некомплиментарных реакций.



## **Литература (2Л6-2Л9).**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.482-498.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр.48-160.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.414-462.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1991, ч.1, стр.311-338, 1994, ч.2, стр.561-585.

## **Дополнительная литература.**

1. И.Б.Берсукер, “Электронное строение и свойства координационных соединений”, Л., ”Химия”, 1976.
2. Д.Киперт, ”Неорганическая стереохимия”, М., “Мир”, 1985.
3. Э.Ливер, “Электронная спектроскопия неорганических соединений”, М., “Мир”, 1987.

## 2Л10. Переходные (d) металлы.

$nd^1 - nd^{10}$  ( $n+1$ ) $s^{2(1)}$

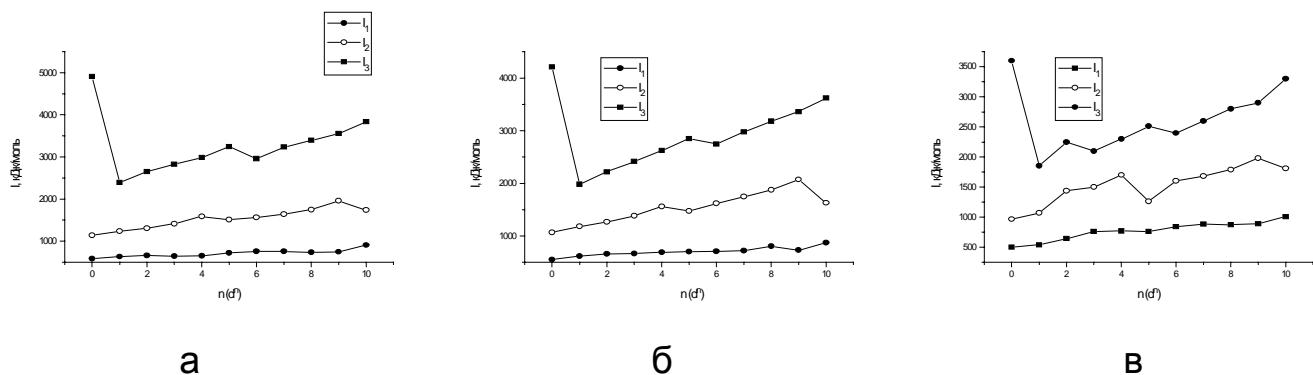


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации переходных металлов: а - 3d-ряд; б - 4d-ряд; в - 5d-ряд.

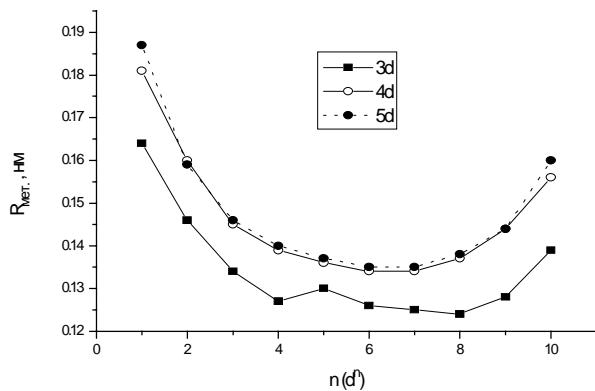


Рис.2. Изменения металлических радиусов в рядах переходных металлов.

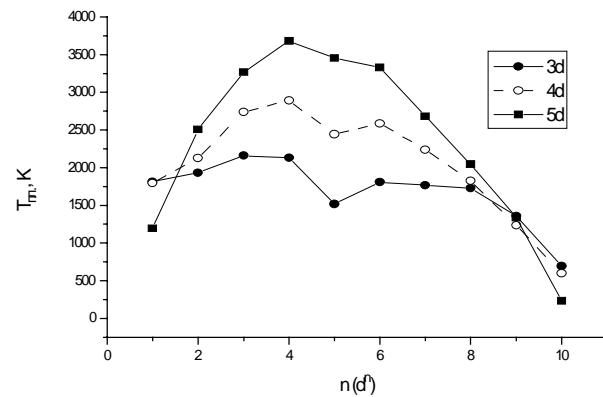


Рис.3. Температуры плавления переходных металлов.

Металл	структура	плотность, г/см <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , °C	χ, ом <sup>-1</sup> •см <sup>-1</sup> (0 °C)
Sc	ГЦК	3	1200	-
Ti	ГПУ	4,5	1660	$1,2 \cdot 10^4$
V	ОЦК	6,0	1710	-
Cr	ОЦК	6,9	1600	$6,5 \cdot 10^4$
Mn	ОЦК, тетр.	7,4	1260	$1,1 \cdot 10^4$
Fe	ОЦК, ГЦК	7,9	1535	$11,2 \cdot 10^4$
Co	ГЦК, ГПУ	8,7	1490	$16 \cdot 10^4$

Ni	ГЦК	8,9	1450	$16 \cdot 10^4$
Cu	ГЦК	8,9	1083	$64,5 \cdot 10^4$
Zn	ГПУ	7,1	419	$18,1 \cdot 10^4$

Величины электродных потенциалов переходных металлов.

Элемент	$E^\circ M/M^{2+}$ , в	$E^\circ M^{2+}/M^{3+}$ , в	Элемент	$E^\circ M/M^{2+}$ , в	$E^\circ M^{3+}/M^{3+}$ , в
Sc	2,08		Fe	0,44	-0,77
Ti	1,63	0,37	Co	0,28	-1,82
V	1,2	0,26	Ni	0,25	(-1,68)
Cr	0,91	0,41	Cu	-0,34	>-2
Mn	1,18	-1,51	Zn	0,76	

Свойстваmonoоксидов.

Состав	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
TiO	124,2	8,3	NaCl
Vo	100	9,3	NaCl
MnO	92,1	14,3	NaCl
Fe <sub>0,95</sub> O	63,8	13,7	NaCl
CoO	57,1	12,7	NaCl
NiO	57,3	9,1	NaCl
Cuo	37,6	10,2	PtS
ZnO	83,3	10,4	ZnS

Свойства оксидов  $M_2O_3$ .

Состав	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	363,4	18,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> корунд
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	296	23,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	272,7	19,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228,4	26,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> выс.дав.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196,8	20,9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Свойства оксидов $M_3O_4$ .

Состав	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$Mn_3O_4$	331,4	26,9	$MgAl_2O_4$
$Fe_3O_4$	267,8	35	$MgAl_2O_4$
$Co_3O_4$	~204	24,5	

## Свойства дихлоридов переходных металлов.

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$TiCl_2$	123,6	25,3	$CdI_2$
$VCl_2$	~100	23,2	$CdI_2$
$CrCl_2^*$	~97	27,7	иск. $TiO_2$ рутил
$MnCl_2$	115,2	28	$CdCl_2$
$FeCl_2$	81,9	28,7	$CdCl_2$
$CoCl_2$	75	25,4	$CdCl_2$
$NiCl_2$	73	23,3	$CdCl_2$
$CuCl_2^*$	51,6	25,9	$CdI_2$ иск.
$ZnCl_2$	99,6	26,6	$ZnCl_2$

\* - эффект Яна-Теллера

$CrCl_2$  ( $d^4$ ): 4i Cr - Cl 2,39 Å; 2I Cr-Cl 2,91 Å.

## Свойства тригалогенидов переходных металлов.

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$ , ккал/моль	$\Delta S^\circ$ , кал/моль•град	структурный тип
$TiCl_3$	172,5	33,4	$Bil_3$
$VCl_3$	140	31,3	$Bil_3$
$CrCl_3$	132	29,4	$Bil_3$
$FeCl_3$	95,7	35	$Bil_3$

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр.478-481.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр.9-32, 204-207, 333-338.
3. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.439-443.

## **Дополнительная литература.**

1. Д.Джонсон, “Термодинамические аспекты неорганической химии”, М., “Мир”, 1985, стр.175-235.

## **2Л11. Химия элементов IV-б группы.**

	Ti	Zr	Hf
N пп	22	40	72
электр.строение	$3d^24s^2$	$4d^25s^2$	$4f^{14}5d^26s^2$
rM, Å	1,448	1,60	1,564
rM <sup>4+</sup> , Å	0,605	0,87	0,84
rM <sup>3+</sup> , Å	0,69		
rM <sup>2+</sup> , Å	0,80	1,09	
T <sub>пл.</sub> , °C	1667	1852	2222
T <sub>кип.</sub> , °C	3285	4200	4456
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	18,8	19,2	~25
ΔH <sub>кип.</sub> , кДж/моль	425(11)	567(11)	571(25)
ΔH <sub>ат.</sub> , кДж/моль	469(4)	612(11)	611(17)
d, г/см <sup>3</sup>	4,50	6,51	13,28
ρ μом•см <sup>-1</sup>	42	40	35,1
T <sub>ГПУ↔ОЦК</sub> , °C	882	863	1740
T <sub>Т.I,II,III</sub> , °C	640(50)		1800
P, кбар	8(0,7)		30

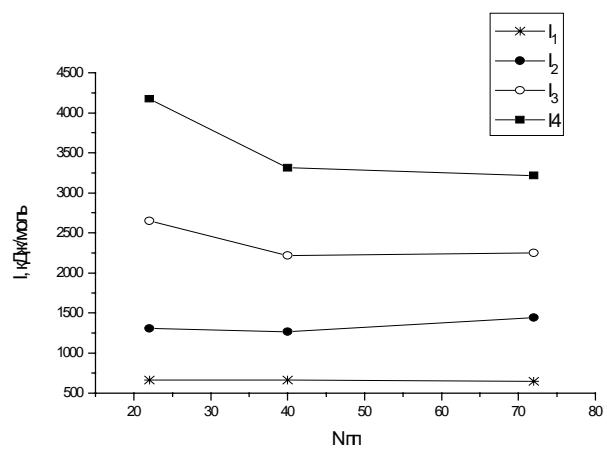


Рис.1. Изменение ионизационных потенциалов Ti - Zr - Hf.

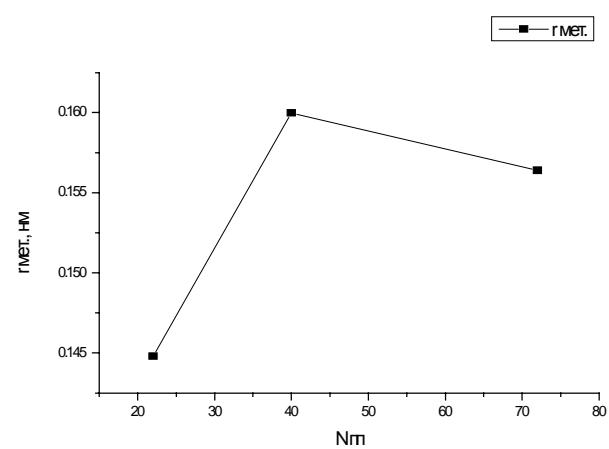


Рис.2. Изменение металлических радиусов для Ti - Zr - Hf.

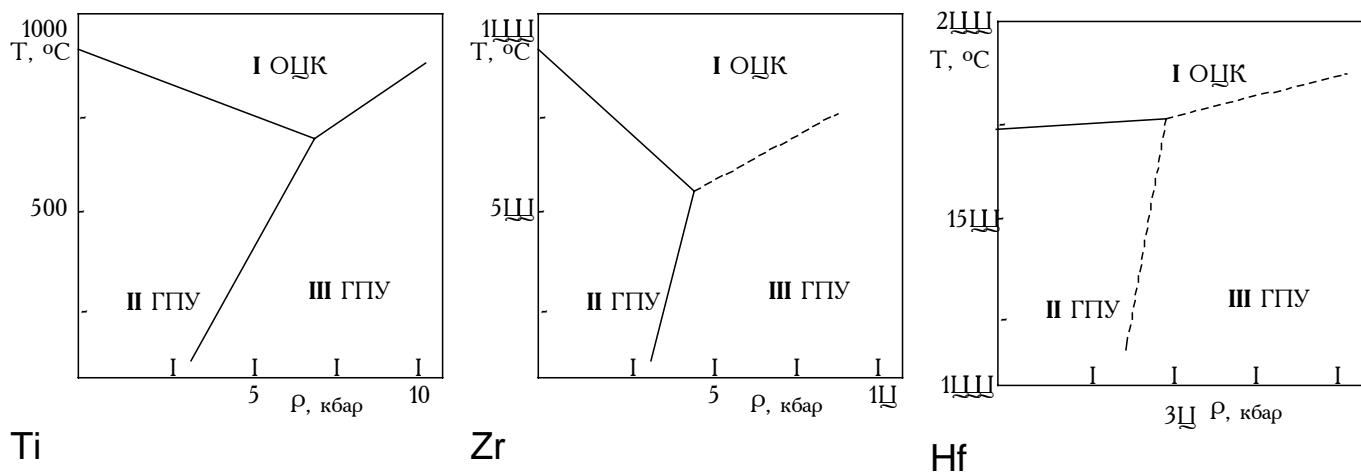


Рис.3. Фазовые P-T диаграммы высокого давления Ti, Zr, Hf.

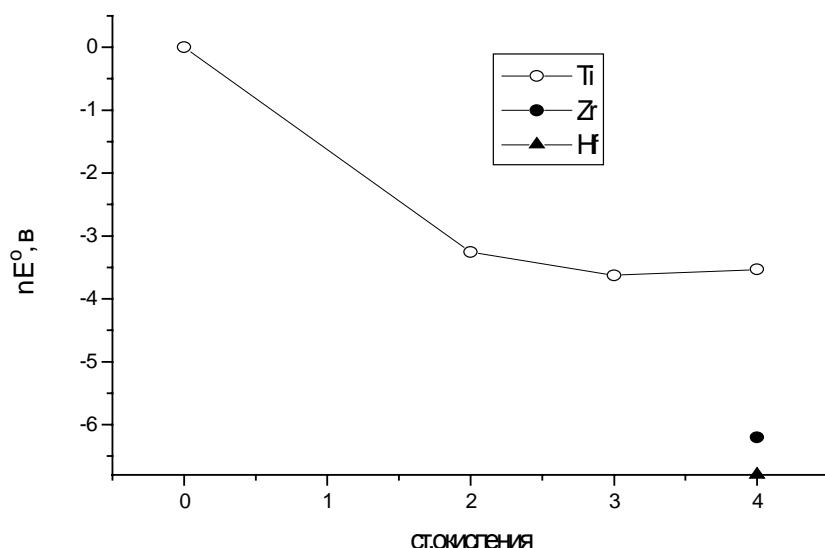
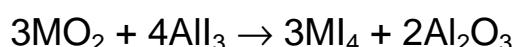
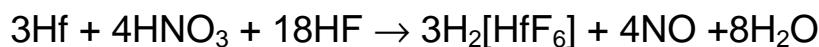
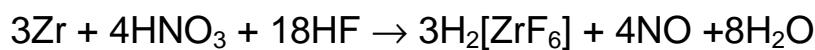
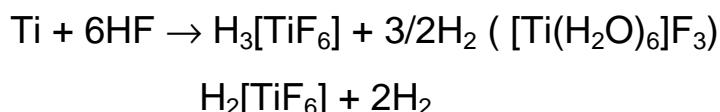
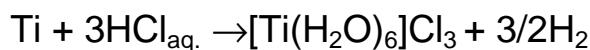
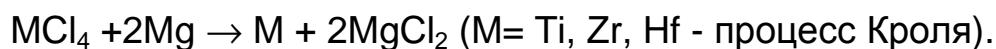


Рис.4. Диаграмма Фроста для Ti, Zr, Hf (pH=0).

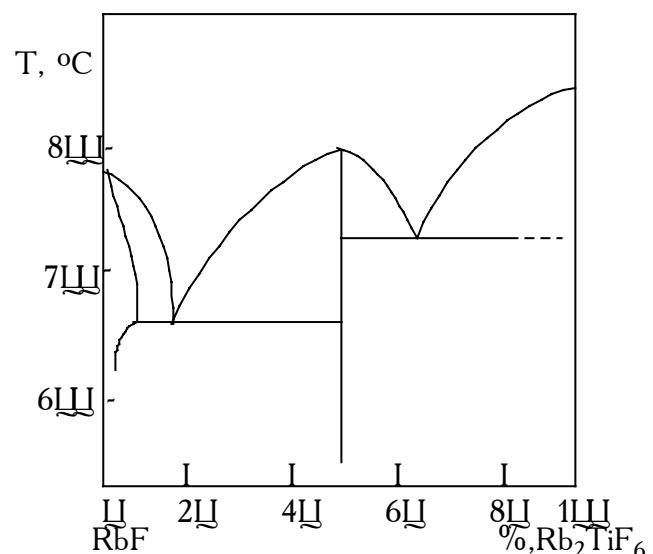
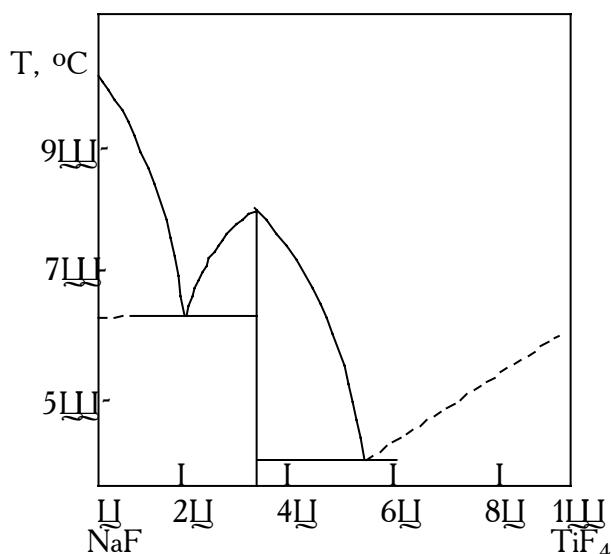


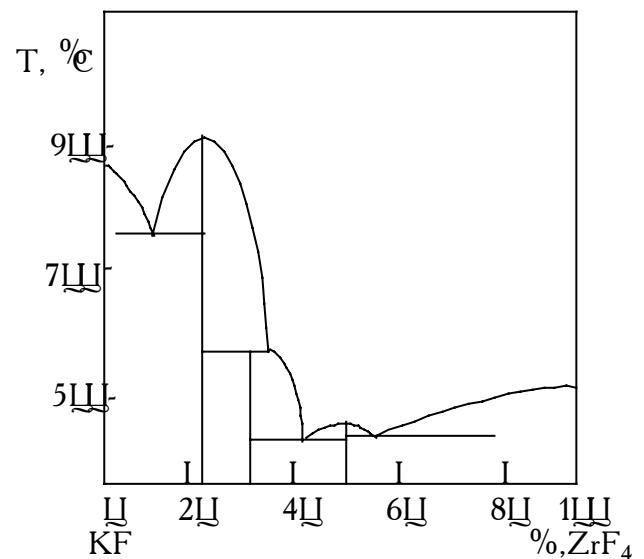
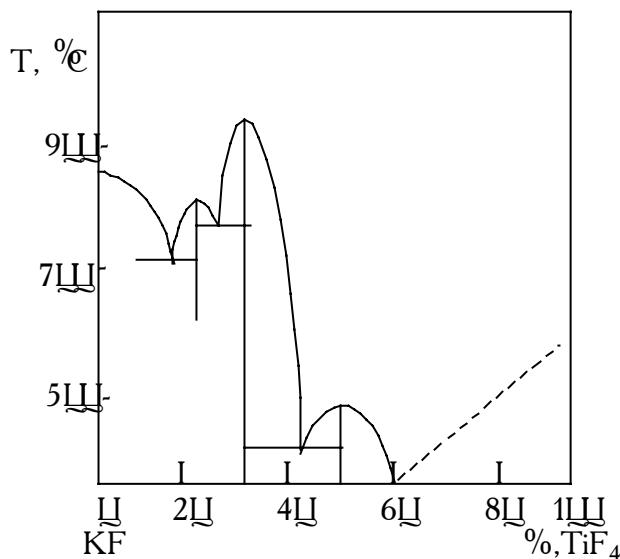
Свойства тетрагалогенидов.

$\text{MX}_4$	окраска	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{TiF}_4$	белая	284 (возг.)	-
$\text{TiCl}_4$	желтая	-24	136,5
$\text{TiBr}_4$	оранжевая	38	233,5
$\text{TiI}_4$	темно-красная	155	577
$\text{ZrF}_4$	белая	903 (возг.)	-
$\text{ZrCl}_4$	белая	331 (возг.)	-



Иодидное рафинирование металлов:

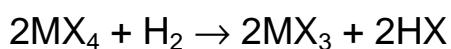




### Низшие галогениды.



$\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}.$



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}.$



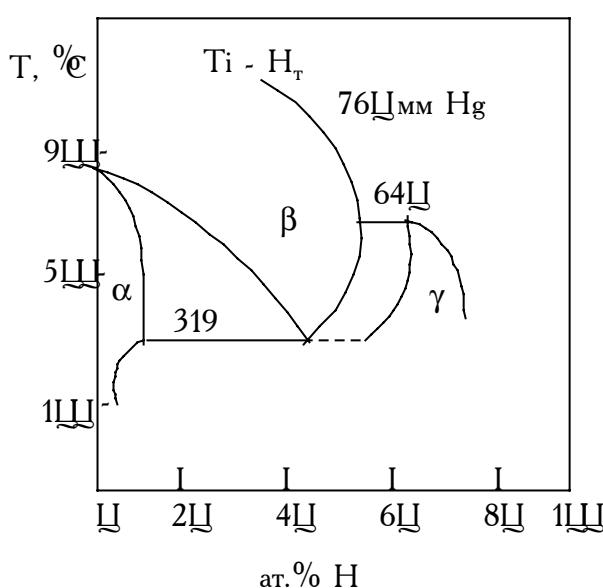
$\text{MX}_3 - \text{MX}_{6/2} \quad \mu_2 - \text{X} \quad \text{слои октаэдров } \text{MX}_6$

$\text{MX}_2 - \text{MX}_{6/3} \quad \mu_3 - \text{X} \quad \text{слои октаэдров } \text{MX}_6$

$\text{MX} \quad \text{слои (цепи M-M)}$

$\text{ZrCl} \quad I_{\text{Zr-Zr}} = 309 \text{ пм}$

$r_M = 160 \text{ пм}$



$\alpha$  - тв.р-р  $\text{H}$  в ГПУ  $\text{Ti}$

$\beta$  - ОЦК  $\text{Ti}$  ( $\text{TiH}$ )

$\gamma$  -  $\text{TiH}_{2-\delta}$

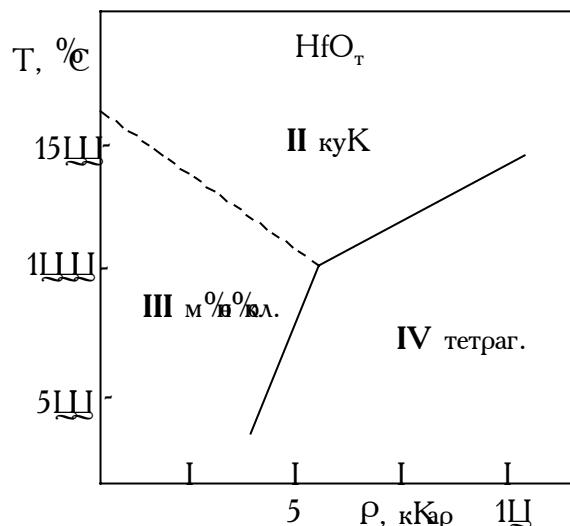
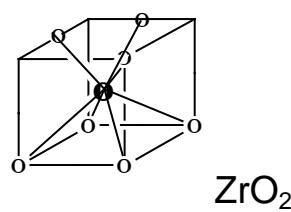
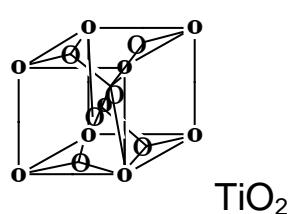


$\alpha \quad \beta$

$\gamma$

### Система $\text{Ti} - \text{O}$ .

O : Ti	Структура
0,33 <	твердый раствор (ГПУ)
0,33 ( $Ti_3O$ )	анти- $A X_3$ (слоистый)
0,5 ( $Ti_2O$ )	анти - $CdI_2$ (слоистый)
<1 $\delta TiO_x$ ( $x = 0,68 - 0,75$ )	дефицитн. по кислороду $\epsilon$ -TaN
$\sim 1 TiO_{1\pm x}$	NaCl
1,5 $Ti_2O_3$	$Al_2O_3$ - корунд
1,76 - 1,9 $Ti_nO_{2n-1}$ ( $4 \leq n \leq 9$ )	фазы когерентного срастания
2 $TiO_2$	I - рутил, анатаз, брукит. II - $\alpha$ - $PbO_2$



рутил	1,944 ( $\times 4$ )	1,988 ( $\times 2$ )
анатаз	1,934 ( $\times 4$ )	1,980 ( $\times 2$ )
брукит	1,87 - 2,04	
бадделит (монокл.)	2,07 ( $\times 3$ )	2,11 ( $\times 4$ )
кубическая	2,20 ( $\times 8$ )	
стабилизация кубической $ZrO_2$ легированием $Y_2O_3$ (P3M)		Фианиты

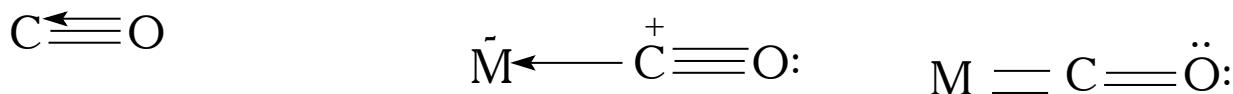
## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 502-512.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.2, стр.207-217, 338-342.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр. 643-656.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 96-115.

## **Дополнительная литература.**

1. Г.П.Лучинский, “Химия титана”, М., “Химия”, 1971.

## 2Л11. Карбонилы металлов (и родственные соединения).



Правило Сиджвика (18e)

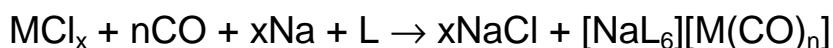
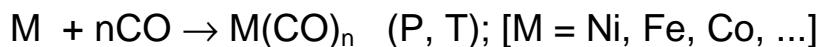
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Ni}(\text{CO})_6$	$\text{V}(\text{CO})_6$
$3d^5 4s^1 + 12e$	$3d^6 4s^2 + 10e$	$3d^8 4s^2 + 8e$	$3d^3 4s^2 + 12e$
<b>18e</b>	<b>18e</b>	<b>18e</b>	<b><u>17e</u></b>

$3d^5 4s^2$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Ti}(\text{CO})_7 (?)$
$3d^7 4s^2$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$3d^2 4s^2 + 14e$

$\text{Ti}(\text{CO})_3(\text{dmpe})_2$       dmpe -  $(\text{CH}_3)_2=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}=(\text{CH}_3)_2$

$\text{Ti}(\text{CO})_5(\text{dmpe})$        $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-} \quad (4 + 12 + 2 = 18e)$

Методы получения .



( $\text{M} = \text{V, Cr, ....}$ )

## Свойства высших карбонилов

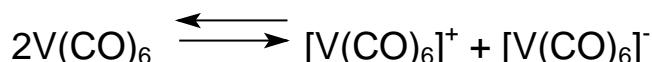
Состав	окраска	$T_{\text{пл.}}$	Свойства
$\text{V}(\text{CO})_6$	черно-кр.	разл.>70°	парамагнитный, р-р желт.-ор., образует $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$ , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ $\text{W}(\text{CO})_6$	бесцв. кристаллы	возгоняется	октаэдрич. кристаллы, растворимы в непол. раст., разл. >180 -200°
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	золотист.крист.	154 - 155°, возгоняются	образует $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$
$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	бесцв. кристаллы	>177° возг. в вак.	образует $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ , $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	желтая жидкость	$T_{\text{пл.}} = -20^\circ$ $T_{\text{кип.}} = 103^\circ$	разл. УФ до $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	оранж. кристаллы	$T_{\text{пл.}} = 51^\circ$	разл. при плавл. до $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	бесцв. жидкость	$T_{\text{пл.}} = -25^\circ$ , $T_{\text{кип.}} = 43^\circ$	

**$\text{Ti}(\text{CO})_3(\text{dmpe})_2$**  J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 163-171, 1988.

**$\text{Ti}(\text{CO})_5(\text{dmpe})$**

**$[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$**  J.Amer.Chem.Soc., 110, (1), 303-304, 1988

**“The Electronic Structure of  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Why It is black.”** J.Amer.Chem.Soc., 105, (8), 2308, 1983.



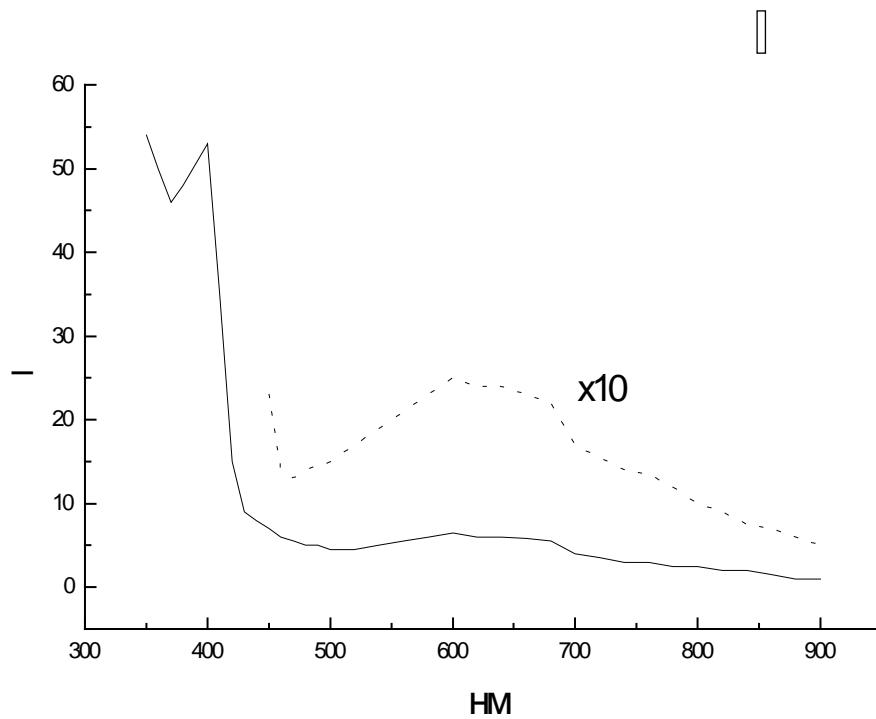
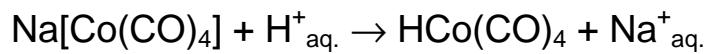
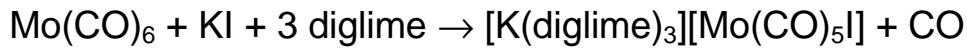


Рис.1. Электронный спектр поглощения карбонила вадания.

### Строение высших карбонилов.

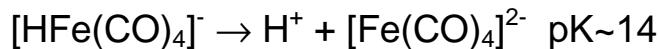
Состав	геометрическое строение	длина связи M - C, Å
V(CO) <sub>6</sub>	октаэдр	1,998 ± 0,006
Cr(CO) <sub>6</sub>	октаэдр	1,92 ± 0,04
Mo(CO) <sub>6</sub>	октаэдр	2,06 ± 0,02
W(CO) <sub>6</sub>	октаэдр	2,06 ± 0,02
Fe(CO) <sub>5</sub>	тригональная бипирамида	1,797 (15) акс. 1,842 (15) экват.
Ni(CO) <sub>4</sub>	тетраэдр	1,84 ± 0,04

### Карбонилат - ионы.





Кислотные свойства карбонилгидридов.



$\text{HCo}(\text{CO})_4$  - сильная кислота

Схема химических превращений  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

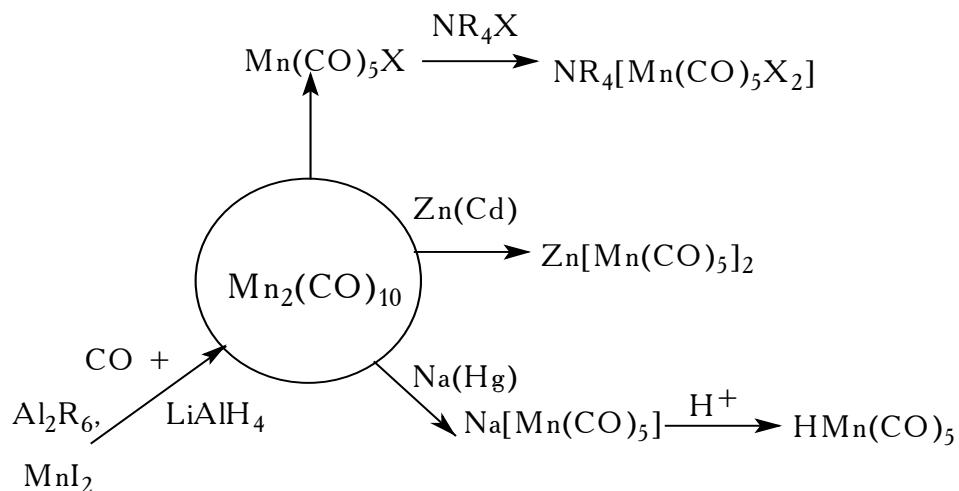
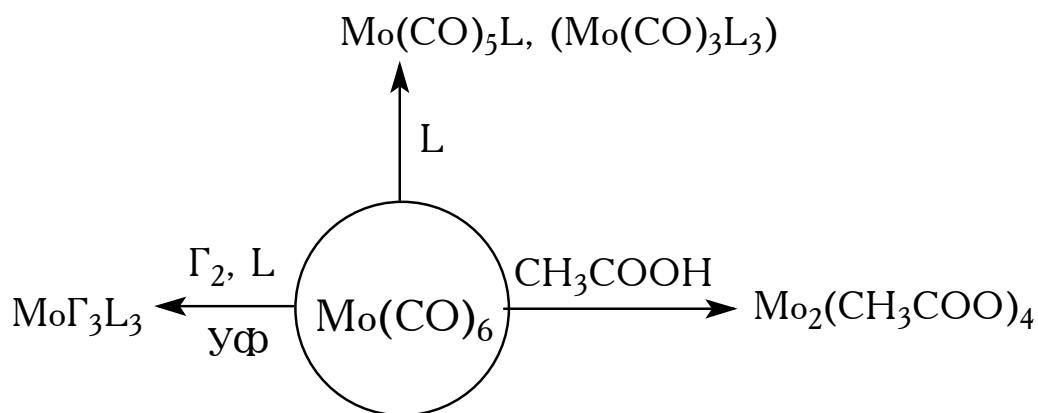
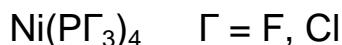


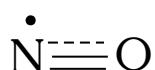
Схема химических превращений  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .



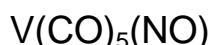
Родственные соединения.



трехэлектронный лиганд



$$6 + 12 = 18$$



$$6 + 12 = 18$$



нитропруссид натрия

$\text{CN}^-$  - изоэлектронный аналог СО (стабилизация низших степеней окисления).



Литература.

1. Л.И.Мартыненко, В.И.Спицын, “Методические аспекты курса неорганической химии”, М., МГУ, 1983, стр. 131-139.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр.113-140.
3. В.Г.Сыркин, “Карбонилы металлов”, М., “Химия”, 1983.

## 2Л12. Химия элементов V-Б группы.

	V	Nb	Ta
Nпп	23	41	73
элек. строение	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$4f^{14} 5d^3 6s^1$
r <sub>M</sub> , пм	132,1	142,9	143
rM <sup>V</sup> , пм	59	69	64
rM <sup>IV</sup> , пм	61	74	68
rM <sup>III</sup> , пм	65	-	72
rM <sup>II</sup> , пм	72	-	-
T <sub>пл.</sub> , °C	1915	2468	2980
T <sub>кип.</sub> , °C	3350	4758	5534
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	17,5	26,8	24,7
ΔH <sub>исп.</sub> , кДж/моль	459,7	680,2	758,2
ΔH <sub>ат.</sub> , кДж/моль	510(29)	724	782(6)
d(20°), г/см <sup>3</sup>	6,11	8,57	16,65
ρ(20°), м <sup>ом</sup> •см <sup>-1</sup>	~25	12,5	~12,4

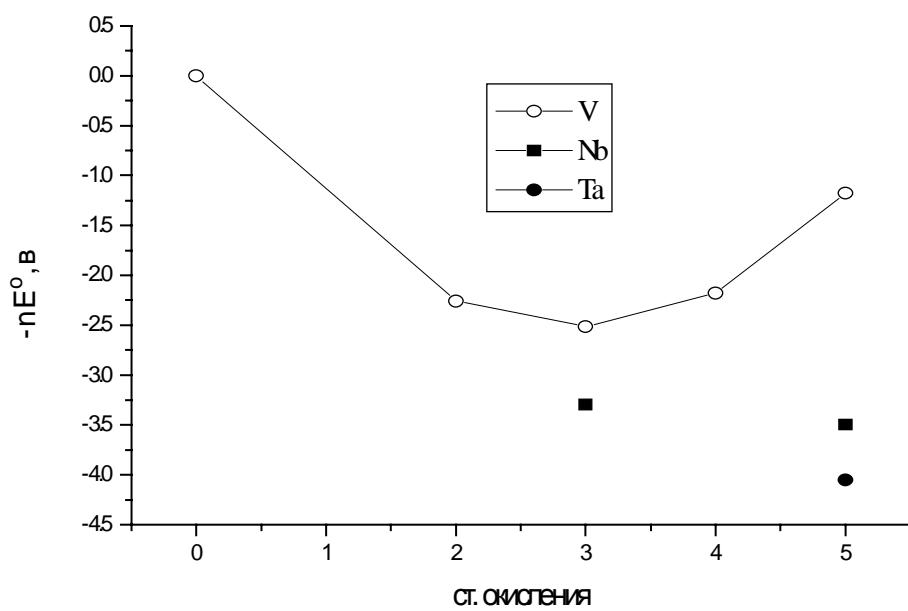
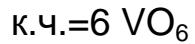
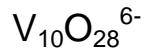
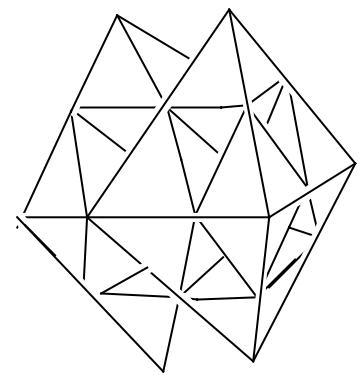
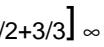
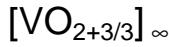
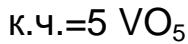
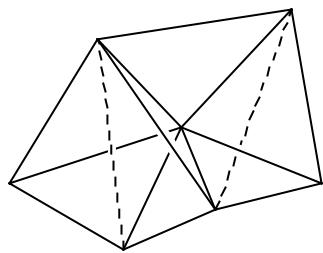
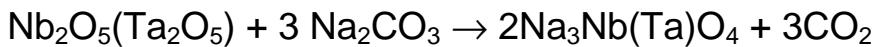
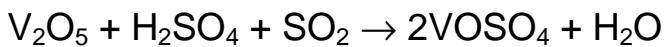
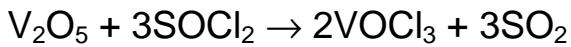
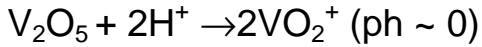
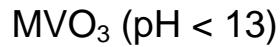
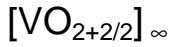
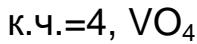
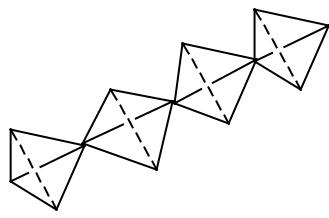
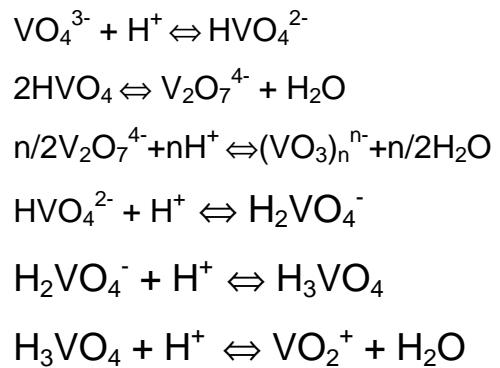
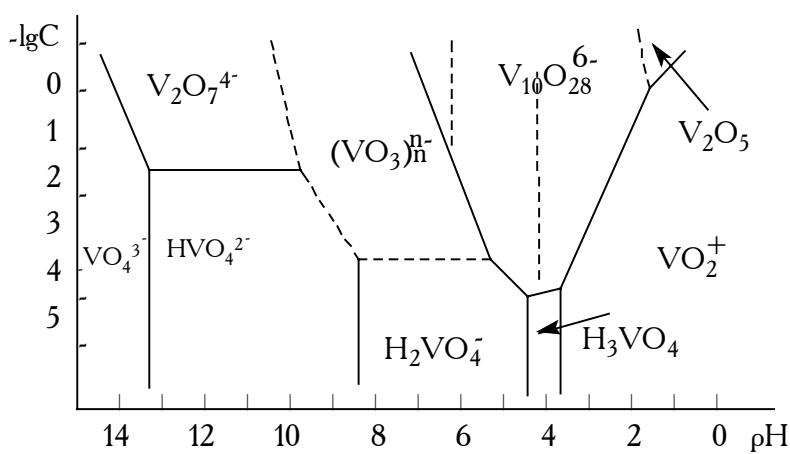
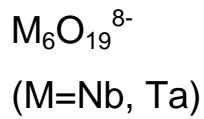
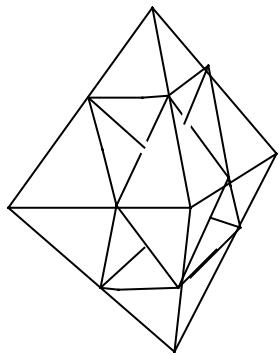


Рис.1. Даграмма Фроста для V, Nb, Ta.





### Галогениды V, Nb, Ta.

$\text{VF}_5$ , темн., $T_{\text{пл.}} = 19,5^\circ\text{C}$ , $T_{\text{кип.}} = 48,3$	$\text{NbF}_5$ , белый, $T_{\text{пл.}} = 79$ , $T_{\text{кип.}} = 234$	$\text{TaF}_5$ , белый, $T_{\text{пл.}} = 97$ , $T_{\text{пл.}} = 229$
-	$\text{NbCl}_5$ , золотистый, $T_{\text{пл.}} = 203$ , $T_{\text{кип.}} = 247$	$\text{TaCl}_5$ , белый, $T_{\text{пл.}} = 210$ , $T_{\text{кип.}} = 233$
-	$\text{NbBr}_5$ , оранжевый, $T_{\text{пл.}} = 254$ , $T_{\text{кип.}} = 360$	$\text{TaBr}_5$ , желтый, $T_{\text{пл.}} = 280$ , $T_{\text{кип.}} = 345$
-	-	$\text{TaF}_5$ , черный, $T_{\text{пл.}} = 496$ , $T_{\text{кип.}} = 543$
$\text{VF}_4$ , зеленый, субл.>150	$\text{NbF}_4$ , черный, субл.>360	-
$\text{VCl}_4$ , корич.-красный, $T_{\text{пл.}} = -26$ , $T_{\text{кип.}} = 148$	$\text{NbCl}_4$ , черно-фиолетовый	$\text{TaCl}_4$ , черный
$\text{VBr}_4$ , темно-коричневый	$\text{NbBr}_4$ , темно-коричневый	$\text{TaBr}_4$ , черный
$\text{VF}_3$ , золотисто-зеленый, $T_{\text{пл.}} = 800$	-	-
$\text{VCl}_3$ , фиолетовый	-	-

Спектральные характеристики V(II) - d<sup>3</sup>.

Соединение	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$\nu$	$\mu, \text{м.Б.}$
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	12 100	18 000	28 000	12 100	650	3,85
$\text{K}_4[\text{VCl}_6]$	7 200	12 000	19 000	7 200	800	3,72
$[\text{V}(\text{en})_3]\text{Br}_2$	15 500	21 400	(32 000)	15 500	581	3,75
$\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6]$	22 300	27 700	(36 700)	22 300	484	3,78
$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$	14 800	21 200	(32 000)	14 800	660	3,74

Рис.2. Диаграмма Оргела ( $d^3$ , октаэдр).

Переходы.

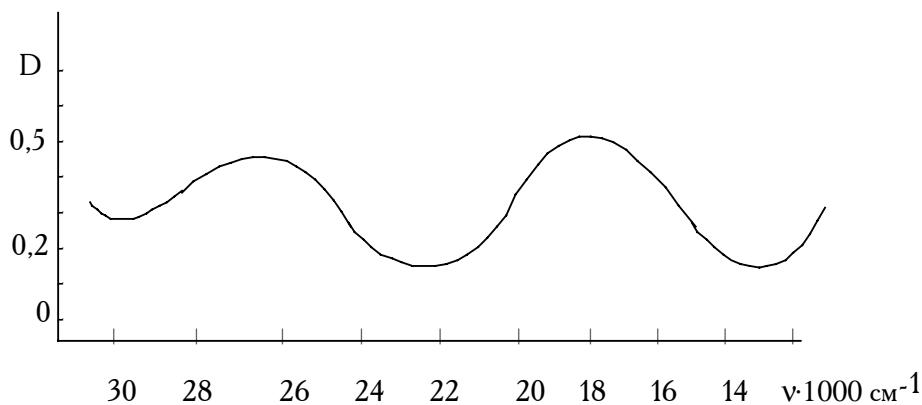
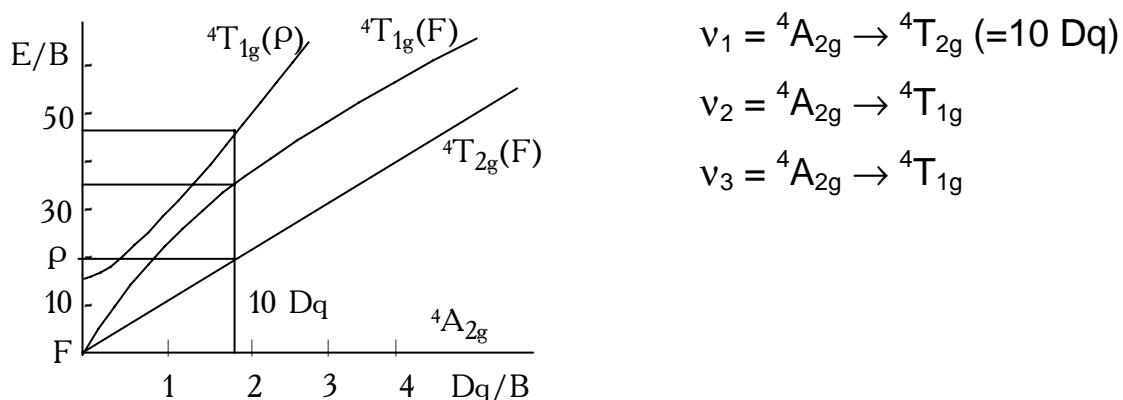


Рис.3. Электронный спектр V(II)  $C=10^{-2}$  М в водном растворе.

Спектральные характеристики V(III) -  $d^2$ /

Соединение	окраска	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	10 Dq	B	$\mu, \text{м.Б}$
$(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \bullet 12\text{H}_2\text{O}$	голубая	17 800	25 700	19 200	620	2,81
$\text{VCl}_3 \bullet (\text{CH}_3\text{CN})_3$	зеленая	14 400	21 400	15 500	540	2,79
$\text{VCl}_3 \bullet (\text{THF})_3$	оранжевая	13 300	19 900	14 000	553	2,82
$\text{K}_3\text{VF}_6$	зеленая	14 800	23 250	16 100	649	2,78
$(\text{PyH})_3\text{VCl}_6$	фиолетово-розовый	16 650	18 350	12 680	513	2,74

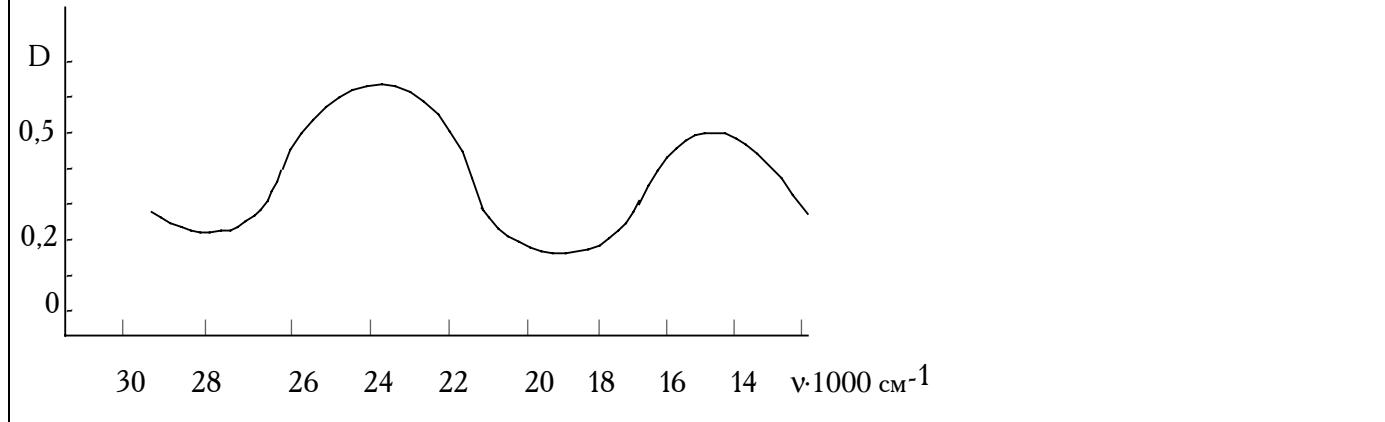
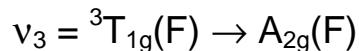
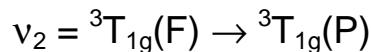
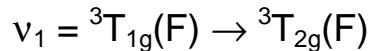
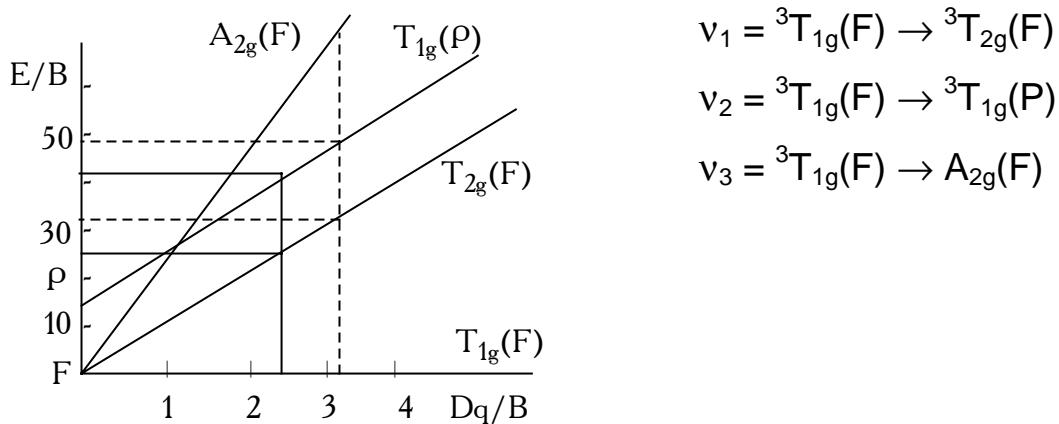


Рис.4. Электронный спектр V(III) в водном растворе  $C=10^{-2}$  М.

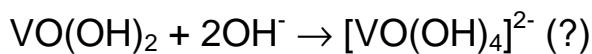
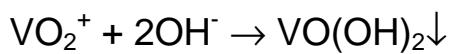
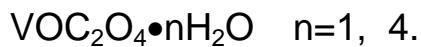
Рис.5. Диаграмма Оргела ( $d^2$ , октаэдр)

Спектральные переходы.



## Свойства оксогалогенидов.

Степень окисления	F	Cl	Br	I
V	$VOF_3$ , золт., $T_{пл.}=300$ , $T_{кип.}=480$	$VOCl_3$ , желт., $T_{пл.}=-77$ , $T_{кип.}=127$	$VOBr_3$ , темн.	-
	$VO_2F$ , кор. $NbO_2F$ , белый	$VO_2Cl$ , оранж. $NbOCl_3$ , белый $TaOCl_3$ , белый $NbO_2Cl$ , белый $TaO_2Cl$ , белый	- $NbOBr_3$ , зел.-коричневый $TaOBr_3$	- $NbOI_3$ , черный $NbO_2I$
IV	$VOF_2$ , зеленый	$VOCl_2$ , зелен. $NbOCl_2$ , черн. $TaOCl_2$ , темн.	$VOBr_2$ , раз. 186	-
III		$VOCl$ , зел.-кор.		

Степень окисления +4.  $VO^{2+}$  к.ч. = 5 (6).

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 512-520.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 218-227, 343-355
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр. 478-491.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр.116-145.

## **Дополнительная литература.**

1. “Ниобий и tantal”, (под. ред.О.П.Колчина), М., “И.Л.”, 1960

## 2L13. Кластерные соединения.

“Кластер” - грозль, рой, скопление.

### Классификация.

Тип металлических частиц							
количество о атомов, q	1	2	3-12	13-50	151	$2,2 \cdot 10^4$ - $5 \cdot 10^5$	$>10^6$
средний диаметр, А	2,4-3,4	4,5-6	5,5-8	8-20	20-100	100-300	$>300$
количество о внутренних слоев	0	0	0	1-3	4-18	$>18$	МНОГО
% поверхностных атомов	100	100	100	92-63	63-15	15-2	<2
соединения, полученные при взаимодействии с лигандами	$ML_n$	$L_nM-ML_n$	$M_qL_n$ $q/n < 1$	$M_qL_n$ $q/n > 1$	$M_qL_n$	$M_qL_n$ адс.	$M_qL_n$ адс. $q>>n$
	моноядерные	биядерные	кластерные	кластерные	кластерные	коллоидные металлы, черни	ультрадисперсные металлы

## Типы изомеров гомоэлементных частиц $n = 3 - 6$ .

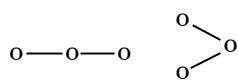
число атомов

цепи

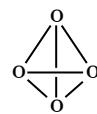
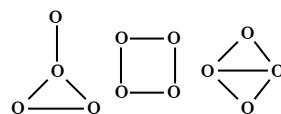
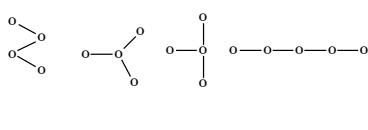
циклы

полиэдры

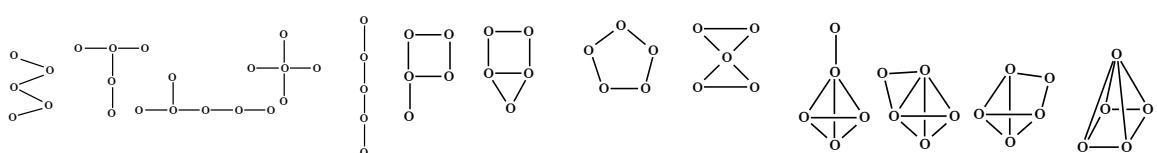
$n = 3$



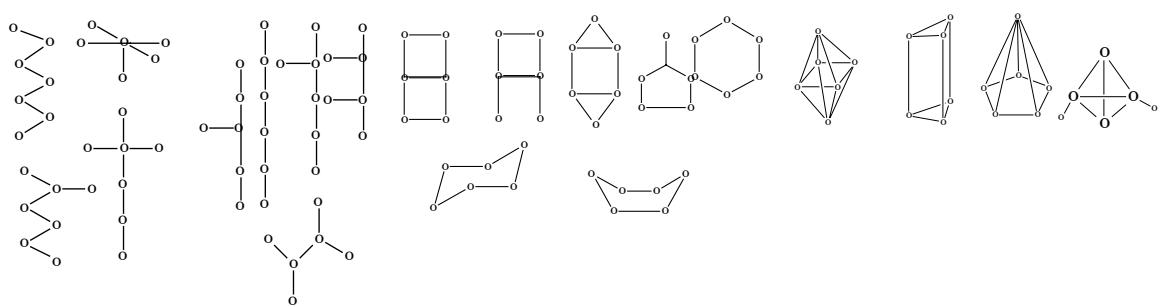
$n = 4$



$n = 5$

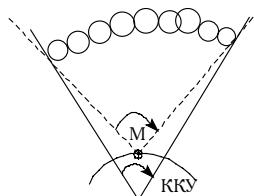


$n = 6$



Пространственные эффекты в кластерах.

Кластерный конический угол (ККУ)  $\theta^0$ .



M-CO

тетраэдр

октаэдр

икосаэдр

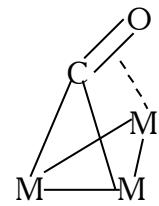
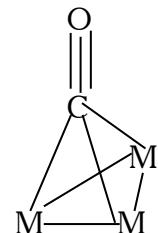
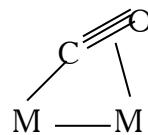
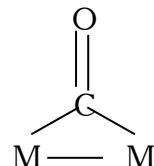
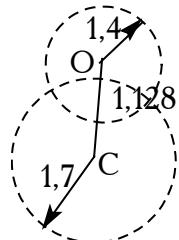
	A	36	34	30
	B	33	31	28
M-(CO) <sub>2</sub>				
A - M-M=2,5 Å	A	68	64	57
	B	64	60	54
M-(CO) <sub>3</sub>				
B - M-M=2,9 Å	A	114	108	96
	B	108	102	90

$r_{B.B.} Cl = 1,8 \text{ \AA}$	$Nb_6(Ta_6)$	$Nb - Nb = 3,0 \text{ \AA}$	$Mo_6(W_6)$	$Mo - Mo = 2,6 \text{ \AA}$
$n_{\max.} = 4\pi R^2 / (2r_{B.B.})^2$		$n_{\max.} = 12,6$		$n_{\max.} = 9,1$
$Nb_6F_{15}; Nb_6Cl_{14};$	$[M_6X_{12}]^{n+}$ ( $M = Nb, Ta$ )		$[M_6X_8]^{n+}$ ( $M = Mo$ )	
$Nb_6Br_{12}; Nb_6I_{11}$	$X = Cl, Br (\mu_2)$		$X = Cl, Br, I (\mu_3)$	
	$[Nb_6I_8]^{n+} (\mu_3)$		$X = S, Se (\mu_3)$	

### Координация лигандов.

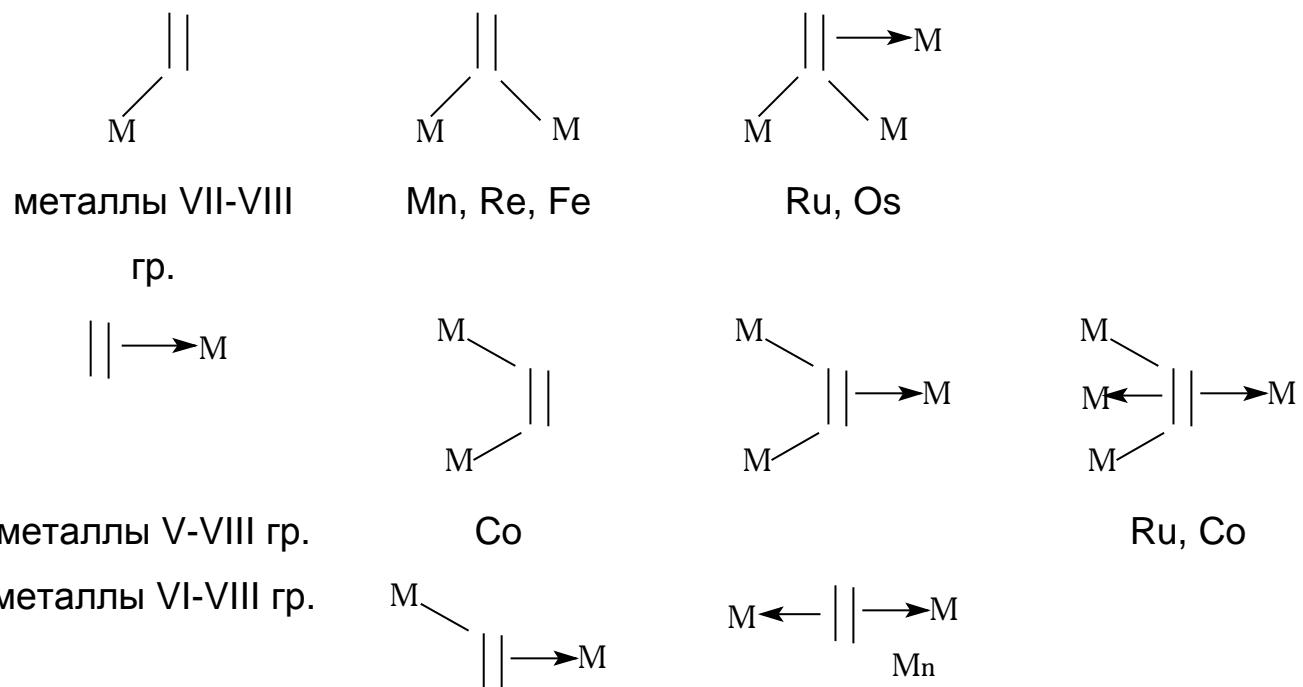
лиганд/координация	вершинная	реберная ( $\mu_2$ )	граневая ( $\mu_3$ )
Cl	1e	3e	5e
S	2e	2e	4e

### Координация CO.



строительство CO	вершинная	мостиковая	полумостиковая	симметричная	несимметрическая
	реберная	реберная	реберная	граневая	граневая

## Типы координации олефинов.



## Внутриполостные лиганды.

$\mu_n^{\text{BH}}$ . H, N, C, P, Si, As, ...

Fe<sub>3</sub>C       $\mu_6^{\text{BH.}} - \text{C}$

полиэдр	r <sub>n</sub> , Å (Rh)	r <sub>пол.</sub> , Å	атом	r <sub>ков.</sub> , Å
тетраэдр	1,225	0,315	H	0,37
квадр. пирамида	1,414	0,58	N	0,71
октаэдр	1,414	0,58	C	0,77
тригон. призма	1,525	0,735	S	1,04
квадр. антипризма	1,64	0,90	P	1,10
додекаэдр	1,701	0,98	Si	1,17
куб	1,732	1,02	As	1,24

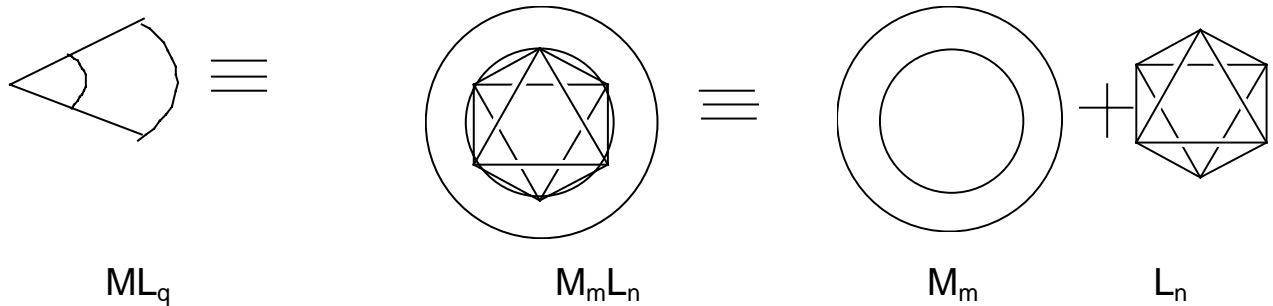
[M<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub><sup>BH.</sup>-H)(CO)<sub>m</sub>]<sup>-</sup>      M = Co,      m = 15

M = Ru,      m = 18

[M<sub>5</sub>(μ<sub>5</sub><sup>BH.</sup>-C)(CO)<sub>15</sub>]      M = Fe, Ru, OS

[Ru<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub><sup>BH.</sup>-C)(CO)<sub>15</sub>] ; [Co<sub>6</sub>(μ<sub>6</sub><sup>BH.</sup>-N)(CO)<sub>15</sub>]<sup>-</sup>; [Rh<sub>12</sub>(μ<sub>12</sub><sup>BH.</sup>-Sb)(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup>.

## Электронное строение кластеров.



	$a_1$	$a_1$	$a_1$	$a_1$	$b_1$	$b_2$	$a_2$	границные орбитали (6 - q)
$t_{2g}$	≡	≡	≡	≡	≡	≡	≡	$t_{2g}$
$L_q$	≡≡	≡≡	≡≡	≡≡	≡	≡	≡	$L_q$
состав фрагмента	$ML_5$	$ML_4$	$ML_3$	$ML_2$				
строительство фрагмента	димер	цепь - цикл	полиэдр	полиэдр 4				
			три ребра	ребра				

**Изолобальные фрагменты** - группы, для которых приблизительно одинаковы число, свойства симметрии, форма и энергия граничных орбиталей.

изолобальные металлсодержащие	фрагменты неметаллические	сумма валентных электронов	число электронов скелетного связ.
$Co(CO)_3, NiCp, Ir(CO)_3$	-CH	5	3
$Fe(CO)_3, Os(CO)_3,$ $CoCp$	- $CH^+$ , -BH	4	2
$Mn(CO)_3, FeCp$	- $CH^{2+}$	3	1
$Cr(CO)_3, Fe(CO)_2$	- $CH^{3+}$	2	0
$Fe(CO)_4, Os(CO)_4$	- $CH_2$	6	4
$Mn(CO)_5, Re(CO)_5$	- $CH_3$	7	5

Кластерные соединения правильных (платоновских) полиэдров.

полиэдр	тетраэдр р	октаэдр	икосаэдр	гексаэдр (куб)	додекаэдр
вид грани	треугольник	треугольник	треугольник	квадрат	пятиугольник
число: вершин В	4	6	12	8	12
ребер Р	6	12	30	12	30
граней Г	4	8	20	6	12
граней, сходящихся в вершине	3	4	5	3	3
кластер	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	$[\text{Rh}_{12}(\text{Sb})(\text{CO})_{27}]^{3-}$	$[\text{Ni}_8(\text{PPh})_6(\text{CO})_8]$	
КВЭ	60	86	170	120	
Вакантных МО	6	11	23	12	
доп. эл-ных пар	0	1	7	0	

КВЭ - кластерные валентные электроны

КВМО - кластерные валентные молекулярные орбитали

$$\text{КВЭ} = 18V - 2R \quad (\text{18 электронов для M})$$

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 9V - R$$

$$\text{КВМО} = 8V - \Gamma + 2 = \text{КВЭ}/2$$

тетраэдр КВМО = 30

октаэдр КВМО = 42

куб КВМО = 60

икосаэдр КВМО = 76

$$\text{КВМО} = \text{КВЭ}/2 = 8V - \Gamma + 2 + X$$

X - число "дополнительных" электронных пар (до 18 электронов) X 0 - 7.

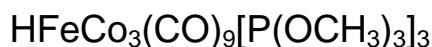
Правило 18 электронов.

18 электронов - завершенная электронная оболочка атома  $[(5d+3p+s)\bullet 2=18]$

$M_m L_n$        $L$  - двухэлектронный лиганд.

Общее число электронов:  $v_m + 2n$  ( $v$  - электроны  $M$ ).

Число связей  $M-M$  ( $x$ )       $x = [18m - (v_m + 2n)]/2$

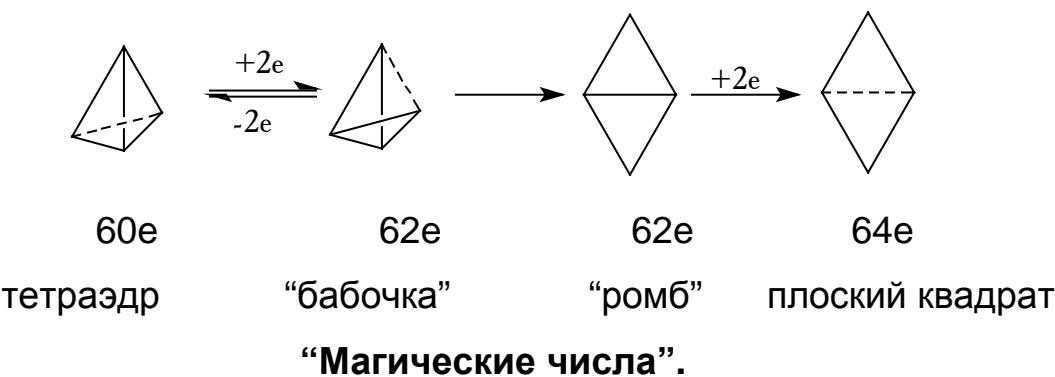


$$v_m + 2n = 8(Fe) + 3 \bullet 9(Co) + 1(H) + 9 \bullet 2(CO) + 3 \bullet 2(P)$$

$$\Sigma = 60e \quad x = [18 \bullet 4 - 60] = 6$$

$M_4$  - 60e тетраэдр       $(18 \bullet 4 - 2 \bullet 6) = 60$

КСЭ	4	6	8	10	12	18	24
КВЭ	50	48	64	62	60	90	120
	$Os_3(CO)_{10}Br_2$	$Os_3(CO)_{12}$	$Pt_4(OAc)_8$	$[Re_4(CO)_{12}]^{2-}$	$Ir_4(CO)_{12}$	$[Rh_6(CO)_{15}]^{2-}$	$Ni_8(CO)_8(PPh)_6$



Плотноупакованные трехмерные полиэдрические структуры, имеющие только треугольные грани: тригональная бипирамида, октаэдр, квадратная антипризма с двумя шапками, икосаэдр.

$N$  - число атомов металла;  $5N$  ( $d$ ) - атомных орбиталей металла ( $AO$ );  $(sp + 2p)$  - число внутренних орбиталей;  $N + 1$  - число связывающих скелетных  $MO$ ;  $sp$  - число внешних орбиталей.

$$(N + 1) + N + 5N = 6N + (N + 1)$$

скелетные      внешние       $d$ -блок

МО

МО

Октаэдр

43 КВМО

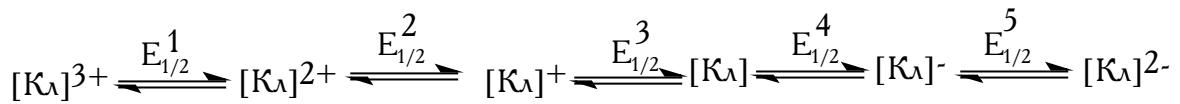
$\rightarrow 86$  КВЭ

$$[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-} \quad 54 + 30 + 2 = 86$$

$$\text{Co}_6(\text{CO})_{16} \quad 54 + 32 = 86$$

$$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} \quad 54 + 32 = 86$$

$$\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18} \quad 48 + 36 + 2 = 86$$



$$\text{Ni}_6\text{Cp}_6 \quad 1,0 \quad 0,19 \quad -0,26 \quad -0,97 \quad -1,74 \quad (\text{в})$$

Литература.

1. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, ч.3, 1969, стр.40-47.
2. С.П. Губин, “Химия кластеров”, М., “Наука”. 1971.

## 2Л14. Химия элементов VI-Б группы.

	Cr	Mo	W
Nпп	24	42	74
электр. строение	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
электроотрицат.	1,66	2,16	2,36
$r_{\text{мет.}}, \text{ пм}$	124,9	129	130
$rM^{\text{VI}}$ , пм	44	62	62
$rM^{\text{V}}$ , пм	49	59	60
$rM^{\text{IV}}$ , пм	56	65	66
$rM^{\text{III}}$ , пм	64	69	-
$rM^{\text{II}}$ , пм	84 (в.с.), 73(н.с.)	92	-
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	1900	2620	~3380
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	2690	4650	~5500
$\Delta H_{\text{пл.}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	21	28	~35
$\Delta H_{\text{кип.}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	342	590	824
$\Delta H_{\text{ат.}}^{\circ}, \text{ кДж/моль}$	397	664	849
$d, \text{ г/см}^3 (20^\circ)$	7,14	10,28	19,3
$\rho(20^\circ) \mu\text{ом}\cdot\text{см}^{-1}$	13	~5	~5

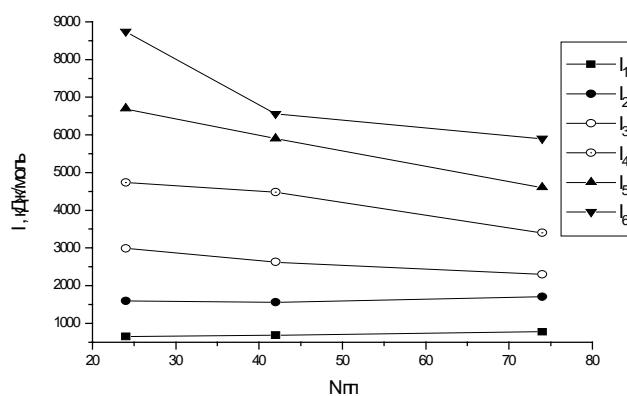


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации элементов vi-б группы.

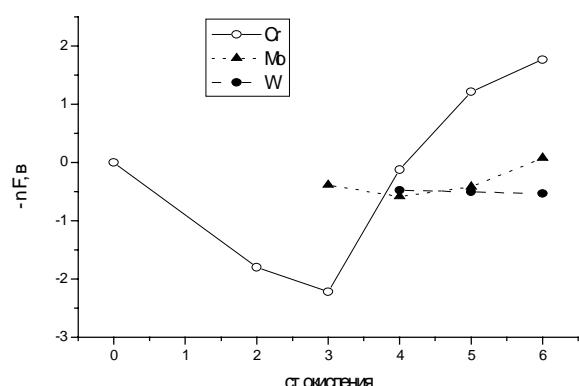


Рис.2. Диаграмма Фроста элементов VI-Б группы.

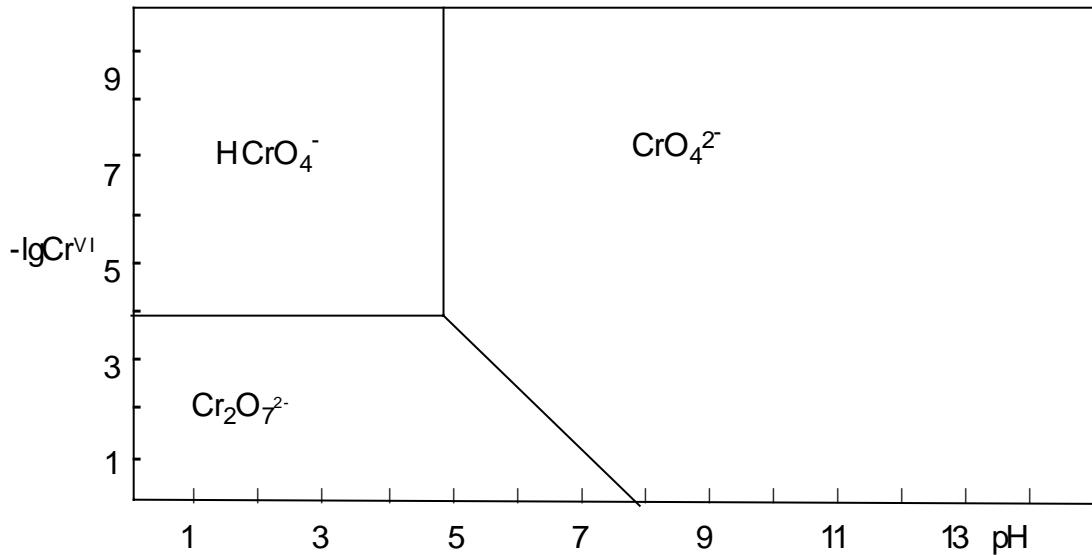
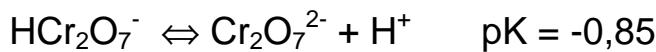
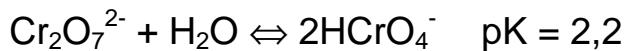
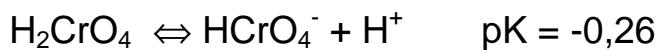
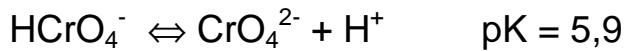


Рис.3. Диаграмма состояния ионов Cr(VI) в водных растворах.

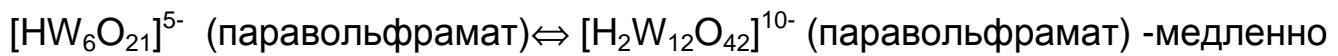


Свойства высших оксидов.

	$\text{CrO}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{WO}_3$
$\Delta G_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	-506	-618	-764
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	197	801 (возг.)	1473
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	разл.	1155	~1670
структур. тип	тетр. цепи	окт. слои	окт. 3-хмерный каркас ( $\text{ReO}_3$ )



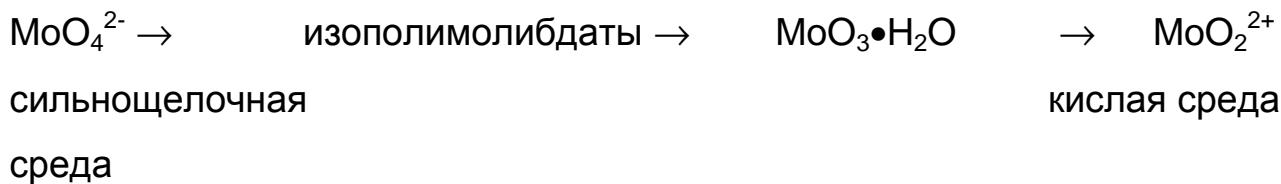
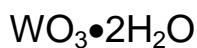
$\downarrow\uparrow$  pH ~ 6



$\downarrow\uparrow$  pH ~ 4



$\downarrow\uparrow$  pH ~ 1

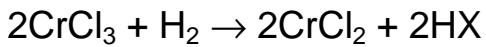
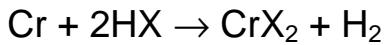


## Свойства галогенидов.

СТ.ОКИСЛ.	F	Cl	Br	I
+6	CrF <sub>6</sub> , желт., (разл.-100)			
	MoF <sub>6</sub> , бецв., T <sub>пл.</sub> =17,4, T <sub>кип.</sub> =34			
	WF <sub>6</sub> , бесцв., T <sub>пл.</sub> =1,9, T <sub>кип.</sub> =17,1	WCl <sub>6</sub> , темн.-гол., T <sub>пл.</sub> =275, T <sub>кип.</sub> =346		
+5	CrF <sub>5</sub> , красн., T <sub>пл.</sub> =34, T <sub>кип.</sub> =117			
	MoF <sub>5</sub> , желт., T <sub>пл.</sub> =67, T <sub>кип.</sub> =213	MoCl <sub>5</sub> , темн., T <sub>пл.</sub> =194, T <sub>кип.</sub> =268		
	WF <sub>5</sub> , желт.	WCl <sub>5</sub> , темн.-зел., T <sub>пл.</sub> =242, T <sub>кип.</sub> =286	WBr <sub>5</sub> , темн.	
+4	CrF <sub>4</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> =277	CrCl <sub>4</sub> , кор., разл. >600		
	MoF <sub>4</sub> , кр.-кор.	MoCl <sub>4</sub> , темный	MoBr <sub>4</sub> , темный	
	WF <sub>4</sub> , кр.-кор.	WCl <sub>4</sub> , темный	WBr <sub>4</sub> , темный	
+3	CrF <sub>3</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> =1404	CrCl <sub>3</sub> , фиол., T <sub>пл.</sub> = 1150	CrBr <sub>3</sub> , т.-зел., T <sub>пл.</sub> =1130	Crl <sub>3</sub> , т.-зел.
	MoF <sub>3</sub> , кор.	MoCl <sub>3</sub> , т.-кр., T <sub>пл.</sub> =1027	MoBr <sub>3</sub> , зел., T <sub>пл.</sub> =1977	Mol <sub>3</sub> , темн., T <sub>пл.</sub> =1927
		WCl <sub>3</sub> , кр.	WBr <sub>3</sub> , разл.>860	WI <sub>3</sub> , темн.

+2	$\text{CrF}_2$ , зел., $T_{\text{пл.}}=894$	$\text{CrCl}_2$ , бел., $T_{\text{пл.}}=820$	$\text{CrBr}_2$ , бел., $T_{\text{пл.}}=842$	$\text{CrI}_2$ , кр.-кор.
		$\text{MoCl}_2$ , желт., разл.>530	$\text{MoBr}_2$ , желт.-кор., разл.>900	$\text{MoI}_2$ , темн.
		$\text{WCl}_2$ , желт.	$\text{WBr}_2$	$\text{WI}_2$ , темн.

$$[\text{M}_2\text{X}_9]^{3-} \quad \text{M}\equiv\text{M} \quad \begin{array}{l} \text{Cr} - 3,12 \text{ \AA} \\ \text{Mo} - 2,62 \text{ \AA} \\ \text{W} - 2,42 \text{ \AA} \quad (\text{W}_{\text{мет.}} - 2,74 \text{ \AA}) \end{array}$$

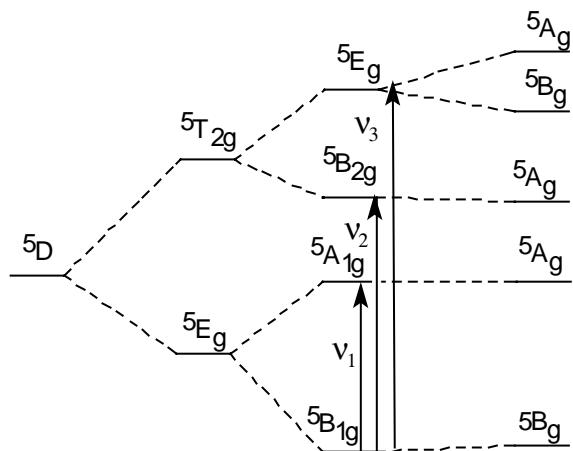


Оксогалогениды.

$\text{CrOF}_4$ , красн., $T_{\text{пл.}}=55$	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , красн., $T_{\text{пл.}}=-96,5$ , $T_{\text{кип.}}=117$	$\text{CrO}_2\text{Br}_2$ , красн., разл.
$\text{CrO}_2\text{F}_2$ , фиол., $T_{\text{пл.}}=32$		
$\text{MoOF}_4$ , белый, $T_{\text{пл.}}=97$ , $T_{\text{кип.}}=186$	$\text{MoOCl}_4$	
$\text{MoO}_2\text{F}_2$ , бел., субл.270	$\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , желт., $T_{\text{пл.}}=175$ , $T_{\text{кип.}}=250$	$\text{MoO}_2\text{Br}_2$ , коричневый
$\text{WO}_2\text{F}_4$ , бел., $T_{\text{пл.}}=101$ , $T_{\text{кип.}}=186$	$\text{WOCl}_4$ , красн., $T_{\text{пл.}}=209$ , $T_{\text{кип.}}=224$	
$\text{WO}_2\text{F}_2$ , бел.,	$\text{WO}_2\text{Cl}_2$ , гол.-желт.	$\text{WO}_2\text{Br}_2$ , темн.-кор., $T_{\text{пл.}}=272$

Соединения  $\text{Cr(II)} - d^4$ .

Соединение	${}^5\text{A}_1 \leftarrow {}^5\text{B}_1$	$({}^5\text{T}_{2g}) \leftarrow {}^5\text{B}_1$
$[\text{Cr(en)}_3]^{2+}$	8 300	16 000
$[\text{Cr(en)}_2\text{Br}_2]$	13 200	17 900
$[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$	9 500	14 000
$\text{CrF}_2 (\mu_3 - \text{F})$	11 500	14 000
$\text{CrCl}_2 (\mu_3 - \text{Cl})$	8 750	12 000



І ёðаýäð ðåðððæí àðüí î å ðí i áè:åñêî å  
(óäééí áí î å) (N<sub>2</sub>h)

Рис.4. Расщепление термов ( $d^4$ ) в полях различной симметрии.

Геометрическое проявление эффекта Яна-Теллера для  $d^4$ -конфигурации.

Соединение	Cr - 4X', A	Cr - X'', A	X''/X'
CrF <sub>2</sub>	2,00	2,43	1,215
CrCl <sub>2</sub>	2,39	2,91	1,218
CrBr <sub>2</sub>	2,54	3,00	1,18
Crl <sub>2</sub>	2,74	3,21	1,17

Спектральные характеристики соединений Cr(III) -  $d^3$ .

Соединение	оокраска	$\nu_1$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_2$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_3$ , см <sup>-1</sup>	10 Dq	B
KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O	фиол.	17 400	24 500	37 800	17 400	725
K <sub>3</sub> [Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]•3H <sub>2</sub> O	сине-фол.	17 500	23 900		17 500	620
K <sub>3</sub> [Cr(CNS) <sub>6</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	пурпур.	17 800	23 800		17 800	570
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>	золот.	21 550	28 500		21 550	650
[Cr(en) <sub>3</sub> ]I <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O	золот.	21 600	28 500		21 600	650
K <sub>3</sub> [Cr(CN) <sub>6</sub> ]	золот.	26 700	32 200		26 700	530

$\mu = 3,87$  м.Б.

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 521-538.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 228-244, 356-388.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.364-381.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 146-193.

## **Дополнительная литература.**

1. Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, “Кратные связи металл-металл”, М., “Мир”, 1985.

## 2Л15. Изополи- и гетерополисоединения.

### (Изополиоксометаллаты).

Эффективные ионные радиусы.

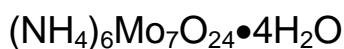
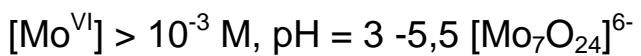
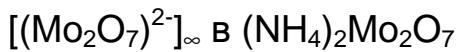
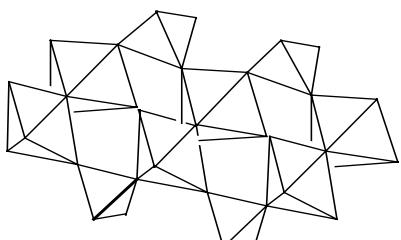
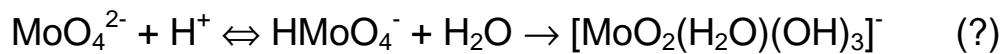
Ион	тетраэрич.радиус	октаэрич. радиус	координац.числа
<b>Al<sup>3+</sup></b>	-	0,57	4, 6
<b>V<sup>5+</sup></b>	0,49	0,68	4, 5, 6, 7
<b>Nb<sup>5+</sup></b>	0,62	0,78	6
<b>Ta<sup>5+</sup></b>	0,62	0,78	6
<b>Mo<sup>6+</sup></b>	0,55	0,73	4, 6, 7
<b>W<sup>6+</sup></b>	0,56	0,74	4, 6

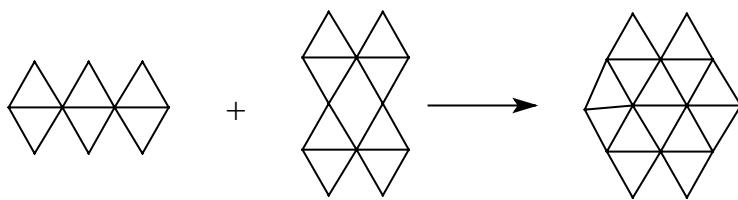


$$p = 8q - 2y + x \quad (p/q = z - \text{"кислотность" изополианиона}).$$

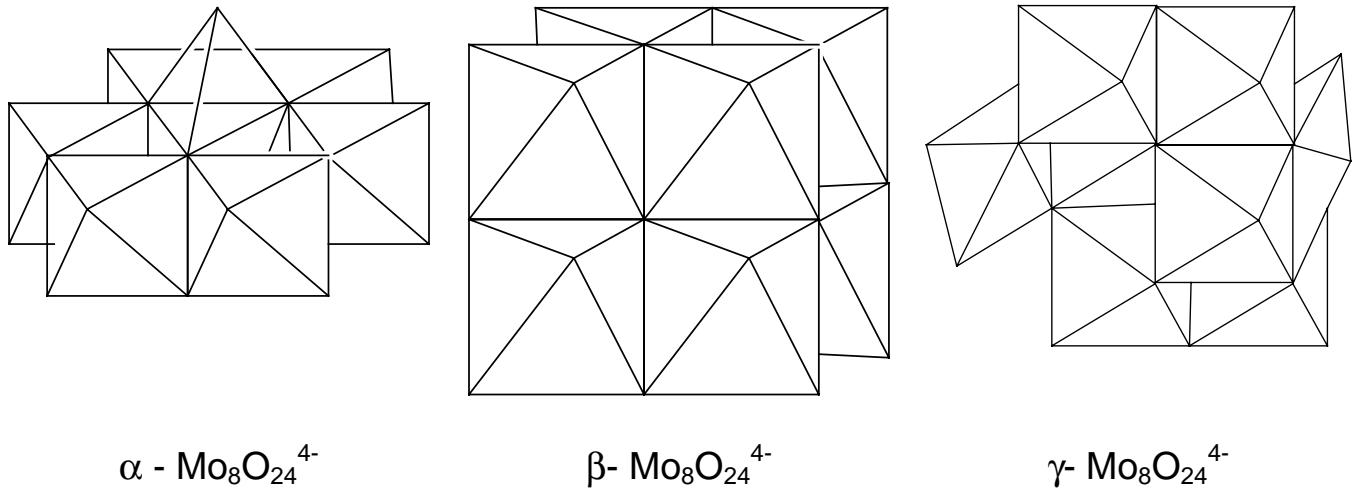
Изополимолибдаты, выделенные из раствора.

<b>z</b>	состав	строение
0	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	тетраэдр
1,0	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	дитетраэдр
1,0	[(Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2-</sup> ] <sub>∞</sub>	цепи тетраэдров-октаэдров
1,14	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup>	семь соединенных октаэдров
1,20	[Mo <sub>10</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>8-</sup>	соединенные октаэдры
1,25	[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sup>6-</sup> ; [Mo <sub>8</sub> O <sub>27</sub> ] <sup>6-</sup> ] <sub>∞</sub>	соединенные октаэдры
1,33	[(Mo <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sup>2-</sup> ] <sub>∞</sub>	октаэдры
1,50	α, β-[Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] <sup>4-</sup>	октаэдры





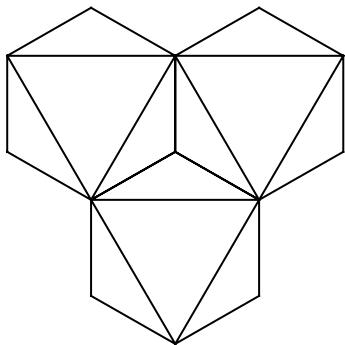
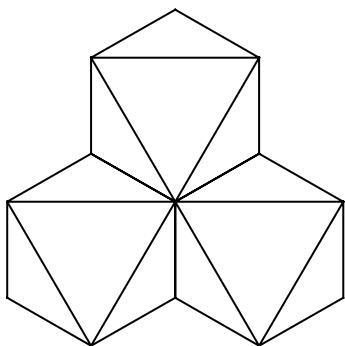
Схематическое строение  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$



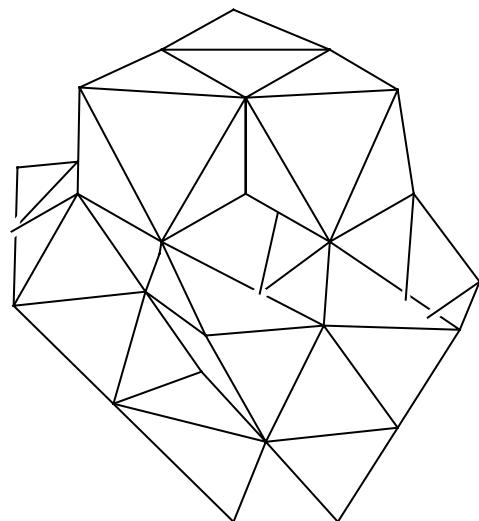
Изополивольфрамат-анионы, выделенные из раствора.

Z	состав	строение
0	$\text{WO}_4^{2-}$	тетраэдр
0	$[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$	4 соединенных тетраэдра
1,14	$[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	октаэдры, аналогич. $\text{Mo}_2\text{O}_{24}^{6-}$
1,17	$[\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2]^{10-}$	12 октаэдров, 2H в полости
1,48	$\alpha - [\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена, H в полости
1,50	$\beta, \alpha - [\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$	ст-ра Кеггена
1,60	$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	2x5 октаэдров, произв. $\text{M}_6\text{O}_{19}$
1,67	$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	6 октаэдров = $\text{M}_6\text{O}_{19}$

## Гетерополианионы.



Элементы структуры Кеггена.



Структура Кеггена.

Соединения со структурой Кеггена ( $\alpha$ -изомеры).

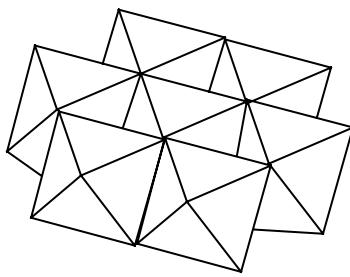
$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ :     $X = H, 2H, B, Al, Ga, Si, Ge, P, As, V(V), Cr(III), Mn(IV), Fe(III), Co(III), Co(II), Cu(II), Cu(I), Zn, Se(IV), Te(IV), Sb(III)$ .

$[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ :     $X = Si, Ge, P, As, V(V), Ti(IV), Zr(IV), In, 2H, Mo(VI)$ .

Межатомные расстояния в  $\alpha-[M_{12}O_{40}]^{n-}$ .

X	M	X-O <sub>a</sub>	M-O <sub>a</sub>	M-O <sub>t</sub>	M...M μ <sub>3-</sub> O	M...M μ <sub>2-</sub> O
P	W	1,53	2,44	1,70	3,41	3,70
P	Mo	1,54	2,43	1,66	3,41	3,70
Si	W	1,63	2,38	1,68	3,42	3,68
Si	Mo	1,62	2,35	1,67	3,36	3,70
Ge	Mo	1,73	2,229	1,69	3,35	3,74
2H	W	-	2,26	1,70	3,32	3,69
Co <sup>2+</sup>	W	1,92	2,14	1,71	3,25	3,73

### ГПС со структурой Андерсена.



$[X(O_6)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ : X = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Ga(III), Cr(III), Fe(III), Rh(III).

Структура Андерсена.

$[XO_6Mo_6O_{38}]^{n-}$ : X = Te(IV), I(VII).

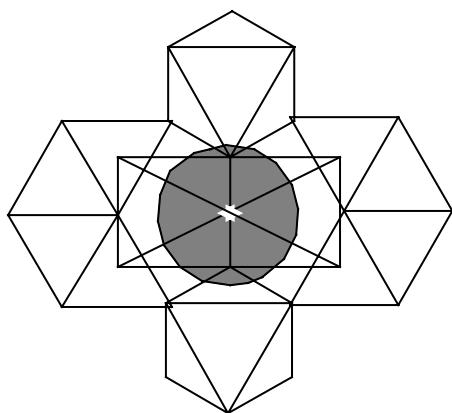
$[X(OH)_6W_6O_{18}]^{n-}$  : X = Ni(II).

$[XO_6W_6O_{38}]^{n-}$ : X = Mn(IV), Ni(IV), Te(IV).

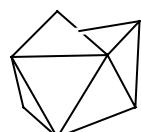
Межатомные расстояния (А) в анионах со структурой Андерсена.

анион	M-O <sub>a</sub>	M-O <sub>b</sub>	M-O <sub>c</sub>	X-O	M....M
$[TeO_6Mo_6O_{18}]^{6-}$	1,71	1,94	2,29	1,93	3,29
$[IO_6Mo_6O_{18}]^{5-}$	1,71	1,92	2,34	1,89	3,31
$[Cr(III)(OH)_6Mo_6O_{18}]^3$	1,71	1,94	2,29	1,97	3,33
$[Ni(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[Mo(IV)O_6W_6O_{18}]^{8-}$	1,78	1,96	2,15	1,94	3,18
$[CoO_6I_3Co_3O_{18}H_{12}]^{3-}$	1,80 1,95	1,89	2,04 1,89	1,92	2,93

### ГПС с высокими координационными числами.



центральный  
атом -  
к.ч.=12



12 биоктаэдров  
 $MO_6$

$[X^{n+}Mo_{12}O_{42}]^{(12-n)-}$

X = Ce<sup>IV</sup>, Th<sup>IV</sup>, U<sup>IV</sup>

Окислительно-восстановительные свойства ГПС, в относительно  
хлорсеребряного электрода (в скобках дано число е ).

анион	$E_{1/2}$ , в(не)	$E_{1/2,V}$ (не)	$E_{1/2,V}$ (не)	$E_{1/2,V}$ (не)	$E_{1/2,V}$ (не)
$\beta\text{-SiW}_9$	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
$\alpha\text{-SiW}_{11}$	-0,65 (2)	-0,91 (2)			
$\alpha\text{-SiMo}_{12}$	+0,25 (2)	+0,13 (2)	-0,06 (2)		
$\beta\text{-SiMo}_{12}$	+0,35 (2)	+0,27 (2)	-0,13 (2)		
$\alpha\text{-GeMo}_{12}$	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,06 (2)		
$\beta\text{-GeMo}_{12}$	+0,50 (2)	+0,40 (2)	0,0 (2)		
$\beta\text{-PW}_9$	-0,80 (2)	-0,89 (2)			
$\beta\text{-AsW}_9$	-0,80 (2)	-0,90 (2)			
$\alpha\text{-PMo}_{12}$	+0,36 (2)	+0,22 (2)	-0,01 (2)	-0,15 (2)	
$\beta\text{-PMo}_{12}$	+0,55 (2)	+0,37 (2)	-0,07 (2)		
$\alpha\text{-AsMo}_{12}$	+0,36 (2)	+0,24 (2)	+0,02 (2)	-0,13 (2)	-0,23 (2)
$\beta\text{-AsMo}_{12}$	+0,58 (2)	+0,41 (2)	+0,10 (2)	-0,18 (2)	
$\alpha\text{-P}_2\text{Mo}_{18}$	+0,46 (2)	+0,34 (20)	+0,16 (2)	-0,14 (4)	
$\beta\text{-P}_2\text{Mo}_{18}$	+0,53 (2)	+0,41 (2)	+0,22 (2)	-0,07 (4)	
$\alpha\text{-As}_2\text{Mo}_{18}$	+0,48 (2)	+0,36 (2)	+0,19 (2)	-0,17 (4)	
$\beta\text{-As}_2\text{Mo}_{18}$	+0,55 (2)	+0,43 (2)	+0,25 (2)	-0,10 (4)	

Литература.

- Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, ч.3, 1969, стр. 364-373.
- А.Поп, “Изополи- и гетерополиметаллаты”, Новосибирск, “Наука”, 1987.

## 2Л16. Химия элементов VII-Б группы.

	Mn	Tc	Re
Nпп	25	43	75
r <sub>мет.</sub> (к.ч.12), пм	124	135,8	137
r M <sup>VII</sup> , пм	46	56	60
r M <sup>VI</sup> , пм	50	-	61
r M <sup>V</sup> , пм	52	60	62
r M <sup>IV</sup> , пм	52	72	72
r M <sup>III</sup> , пм	58(н.с.), 64,5(в.с.)	64,5	-
r M <sup>II</sup> , пм	91	95	-
T <sub>пл.</sub> , °C	1244	2200	3180
T <sub>кип.</sub> , °C	2060	4567	~5650
ΔH <sup>o</sup> <sub>пл.</sub> , кДж/моль	13,4	23,8	34
ΔH <sup>o</sup> <sub>исп.</sub> , кДж/моль	221(8)	585	704
ΔH <sup>o</sup> <sub>ат.</sub> , кДж/моль	281(6)	-	779(8)
d, г/см <sup>3</sup>	7,43	11,5	21,0
ρ, моМ•см <sup>-1</sup>	185	-	19,3
решетка	(α)ОЦК	ГПУ	ГПУ

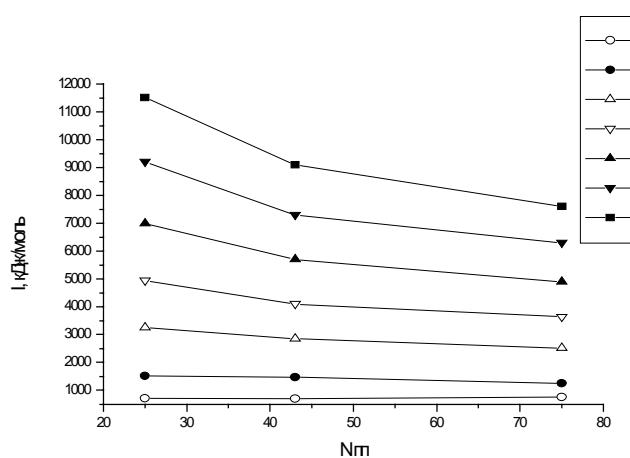


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации для элементов VII-Б группы.

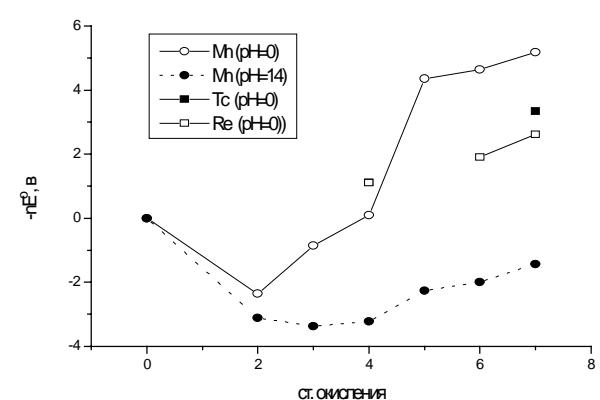
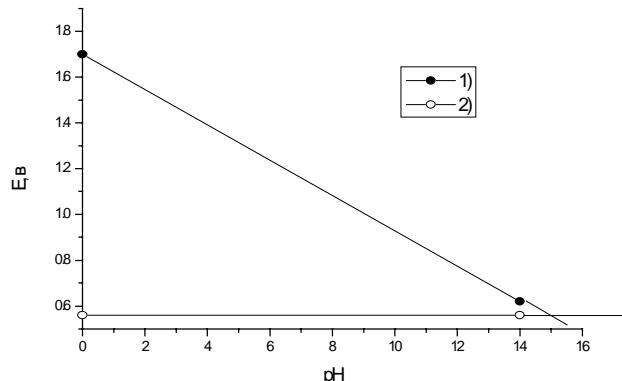
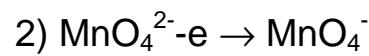
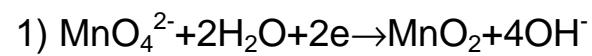
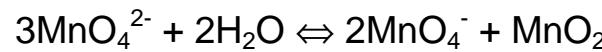
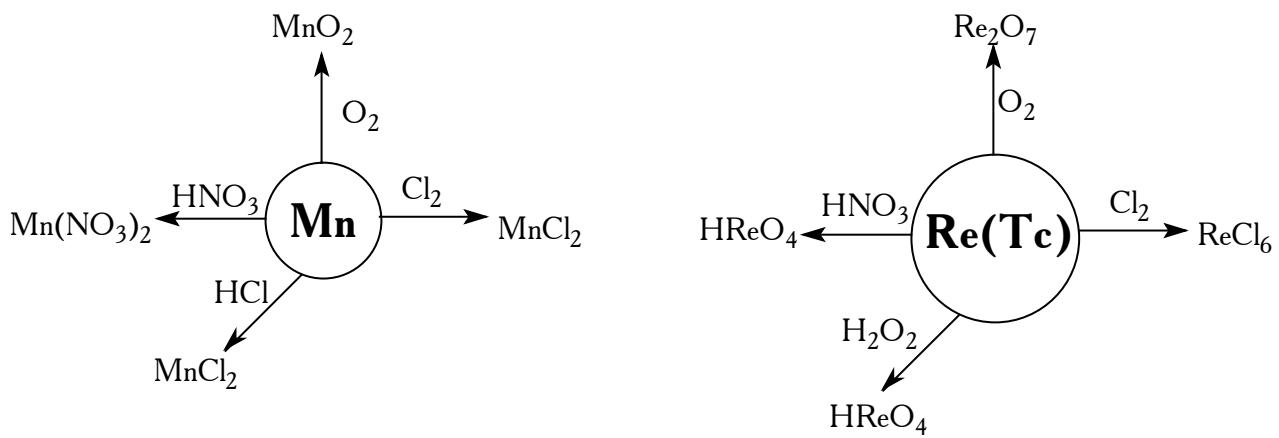


Рис.2. Диаграммы Фроста для элементов VII-Б шруппы.



СТ.ОК.	ЭЛ.КОНФ.	К.Ч.	<b>Mn</b>	<b>Tc</b>	<b>Re</b>
0	d <sup>7</sup>	6	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>
+1	d <sup>6</sup>	6	Mn(CO) <sub>5</sub> Cl	Tc(CO) <sub>5</sub> Cl	Re(CO) <sub>5</sub> Cl
			K <sub>5</sub> [Mn(CN) <sub>6</sub> ]		
+2	d <sup>5</sup>	6	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>		
		4	MnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Tc <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>3-</sup>	
+3	d <sup>4</sup>	6	Mn(acac) <sub>3</sub>	Tc(acac) <sub>3</sub>	Re <sub>2</sub> (ac) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>
		(5)	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Tc <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> <sup>2-</sup>
+4	d <sup>3</sup>	6	MnO <sub>2</sub> , MnX <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	[Tc(acac) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	ReCl <sub>4</sub> , ReX <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , ReO <sub>2</sub>
				TcX <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	
+5	d <sup>2</sup>	4	MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
		5		TcF <sub>5</sub>	ReCl <sub>5</sub> , ReOX <sub>4</sub> <sup>-</sup>
+6	d <sup>1</sup>	4	MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

		6		TcF <sub>6</sub>	ReO <sub>3</sub> , ReF <sub>6</sub>
+7	d <sup>0</sup>	3	MnO <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
		4	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	TcO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
		6			Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
		8			KReF <sub>8</sub>

Свойства галогенидов элементов VII-Б группы.

ст.ок.	F	Cl	Br	I
+7	ReF <sub>7</sub> , желт., Т <sub>пл.</sub> =48,3, Т <sub>кип.</sub> =73,7			
+6	TcF <sub>6</sub> , желт., Т <sub>пл.</sub> =37,4, Т <sub>кип.</sub> =55,3			
	ReF <sub>6</sub> , желт., Т <sub>пл.</sub> = 18,5, Т <sub>кип.</sub> =33,7	ReCl <sub>6</sub> , кр.-зел., Т <sub>пл.</sub> =29		
+5	TcF <sub>5</sub> , желт.			
	ReF <sub>5</sub> , желт.-зел., Т <sub>пл.</sub> =48, Т <sub>кип.</sub> =221	ReCl <sub>5</sub> , темн.-кор., Т <sub>пл.</sub> =220	ReBr <sub>5</sub> , темн.-кор.	
+4	MnF <sub>4</sub> , голубой			
		TcCl <sub>4</sub> , красн.		
	ReF <sub>4</sub> , голубой	ReCl <sub>4</sub> , темн.-кор.	ReBr <sub>4</sub> , темн.	ReI <sub>4</sub> , темп.
+3	MnF <sub>3</sub> , красный			
		(ReCl <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , темно-красн.	(ReBr <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , кр.-кор.	
+2	MnX <sub>2</sub> (X=F,Cl,Br,I)			

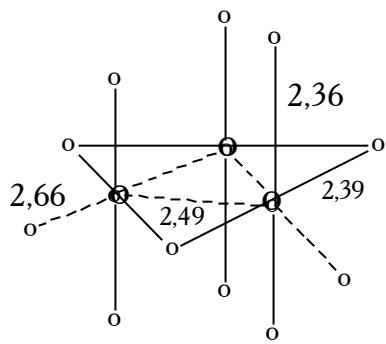
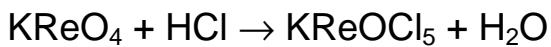


Рис.3. Строение  $(\text{ReCl}_3)_3$ .

Свойства оксогалогенидов Mn, Tc, Re.

ст.ок.	F	Cl	Br
+7	$\text{MnO}_3\text{F}$ , т.-зел., $T_{\text{пл.}} = -78$ , $T_{\text{кип.}} = 60$	$\text{MnO}_3\text{Cl}$ , желтый	
	$\text{TcO}_3\text{F}$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 18,3$ , $T_{\text{кип.}} = \sim 100$	$\text{TcO}_3\text{Cl}$ , б.ц.	
	$\text{ReOF}_5$ , красный, $T_{\text{пл.}} = 43,8$ , $T_{\text{кип.}} = 73$		
	$\text{ReO}_2\text{F}_3$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 90$ , $T_{\text{кип.}} = 185$		
	$\text{ReO}_3\text{F}$ , желт., $T_{\text{пл.}} = 147$ , $T_{\text{кип.}} = 164$	$\text{ReO}_3\text{Cl}$ , б.ц., $T_{\text{пл.}} = 4,5$ , $T_{\text{кип.}} = 13$	$\text{ReO}_3\text{Br}$ ,
+6	$\text{TcOF}_4$ , голубой, $T_{\text{пл.}} = 134$ , $T_{\text{кип.}} = 165$	$\text{MnO}_2\text{Cl}_2$ , желтый	
		$\text{TcOCl}_4$ , голубой	
	$\text{ReOF}_4$ , голубой, $T_{\text{пл.}} = 108$ , $T_{\text{кип.}} = 171$	$\text{ReOCl}_4$ , корич.. $T_{\text{пл.}} = 30$ , $T_{\text{кип.}} = 228$	$\text{ReOBr}_4$ , голубой
+5	$\text{ReOF}_3$ , темный	$\text{MnOCl}_3$ , лет.жидкость	
		$\text{TcOCl}_3$	$\text{TcOBr}_3$



## **Литература.**

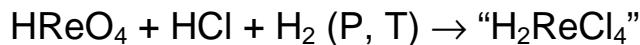
1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 538-548.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 245-261, 389-409.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр. 296-310.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 202-233.

## **Дополнительная литература.**

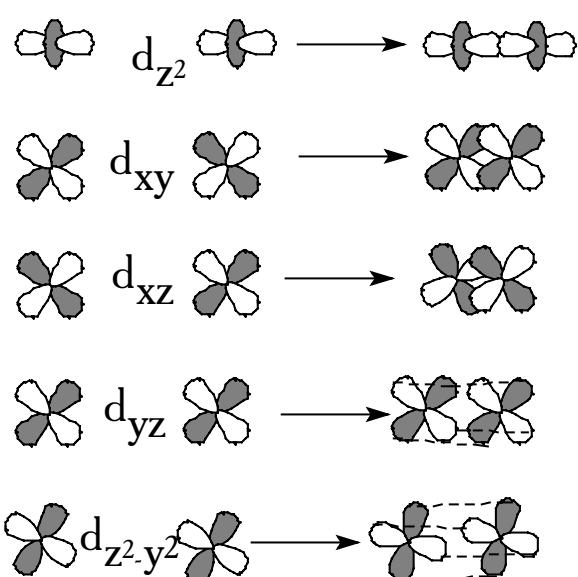
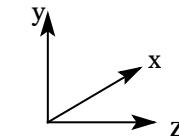
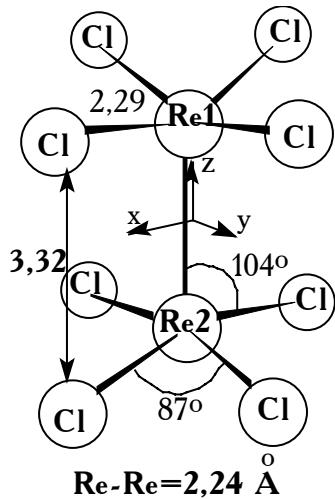
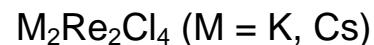
1. В.И.Спицын, А.Ф.Кузина, ”Технеций”, М., “Наука”, 1981.

## 2Lec17. Соединения с кратными связями металл.

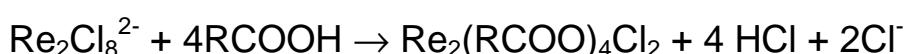
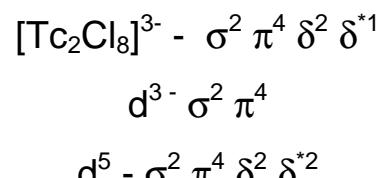
1963 -1965 г.г. ИОНХ АН СССР



MIT (Cotton F.A., Curtis N.F., Johnson B.F.G.)



- σ\*
- π\*
- δ\*
- δ
- π
- σ



соединение	Re - Re, Å
K <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,241
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,234
(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Re <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> •2H <sub>2</sub> O	2,222
Re <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO] <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	2,236
Re <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO] <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	2,234

<chem>Re2[CH3COO]2Cl4</chem>	2,211
<chem>(NH4)2[Re2(CH3COO)2Cl6]</chem>	2,260
<chem>Re2[(PhN)2CPh]2Cl4</chem>	2,177

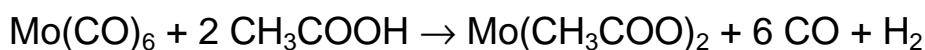
Характеристики кратной связи М-М.

электрон.конфиг.	соединение	l M-M, Å	E δ→δ*, см⁻¹
$d^4 - d^4$	<chem>Cr2(AcO)4•2H2O</chem>	2,836	21 000
	<chem>Mo2(AcO)4</chem>	2,093	21 700 (z) 21 975 (xy) 22 345 (xy)
	<chem>Mo2(HCOO)4</chem>	2,091	21 870 (z) 22 270 (xy) 22 660 (xy)
	<chem>Mo2(SO)2•2H2O</chem>	2,111	19 400
	<chem>Re2(HCOO)4Cl2</chem>	2,235	20 120
	<chem>Re2(C2H5COO)4Cl2</chem>	2,234	19 650
	<chem>Re2(CH3COO)4Cl2</chem>	2,209	15 750
	<chem>K4Mo2Cl8</chem>	2,15	17 897
	<chem>Mo2Br8^{4-}</chem>	2,135	19 400
	<chem>Re2Cl8^{2-}</chem>	2,224	14 183
	<chem>Re2Br8^{2-}</chem>		13 597
	<chem>Re2I8^{2-}</chem>		13 000
	<chem>Re2(CNS)8^{2-}</chem>		10 000
	<chem>Tc2Cl8^{2-}</chem>	2,117	14 400
$d^4 - d^5$	<chem>Tc2Cl8^{3-}</chem>		5 900
	<chem>Mo2Br6^{-}</chem>		13 900
	<chem>Mo2(SO4)4^{3-}</chem>		6 900
	<chem>Re2Cl4(PPr3)4^{+}</chem>		6 653
$d^5 - d^5$	<chem>Re2Cl4(PPr3)4</chem>	2,232	13 790
$d^5 - d^6$	<chem>Ru2(AcO)4Cl</chem>	2,287	9 000

Энергии спектральных переходов в анионах  $\text{Re}_2\text{X}_8^{2-}$  ( $\text{см}^{-1}$ ).

переход	$\text{X} = \text{F}$	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{I}$
$\delta \rightarrow \delta^*$	17 900	14 183	13 597	13 000
$\delta \rightarrow \pi^*$		17 062	17 475	
$\pi \rightarrow \pi^*$		39 200	26 000	19 400
$\pi_{(\text{x})} \rightarrow \delta^* (\text{a}^3\text{E}_4)_z$		27 000	21 290	

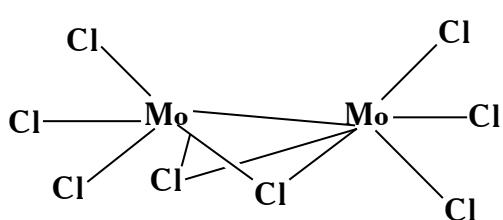
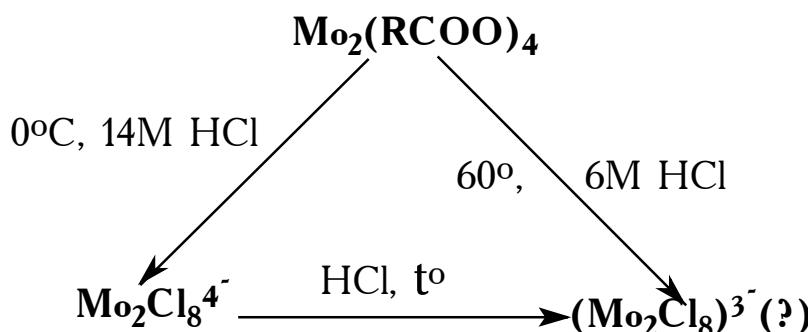
G.Wilkinson, J.Chem.Soc., 1964, p.2538.



D.Lowton, R.Mason, J.Amer.Chem.Soc., 1965, v.87, p.921.



J.W.Brancic, F.A.Cotton (1969-1970)



$\mu = 0,3$  м.Б., ст.ок.+3, Mo-Mo 2,371 Å,  
 $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$  (ИК, нР): Brancic,  
Bino,Cotton 1979 -80 г.г.

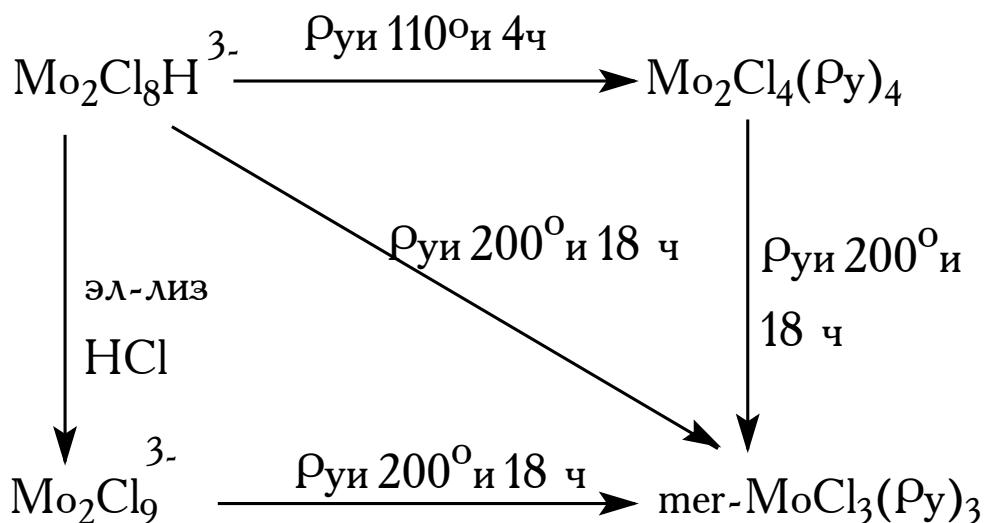
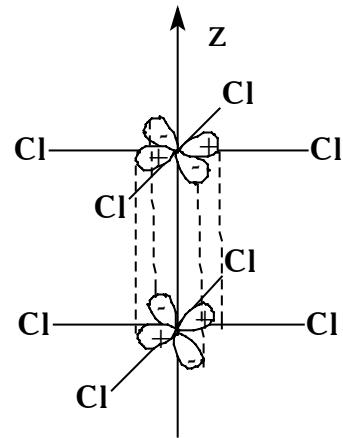
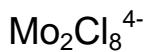
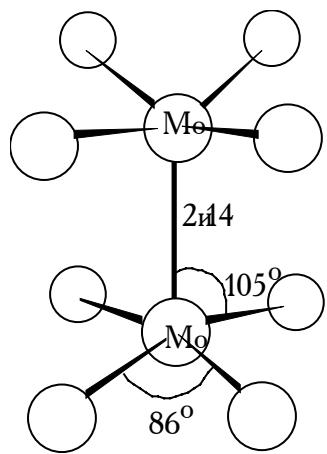
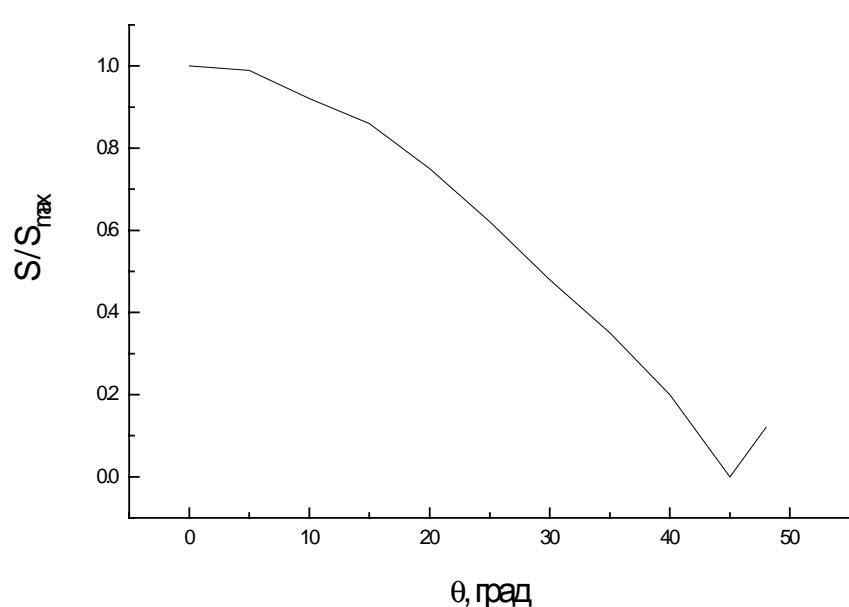


Схема химических превращений  $\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}^{3-}$ .



Inorg.Chem., 1969, v.8,p.7.



Зависимость перекрывания по δ-типу от угла внутреннего вращения θ.

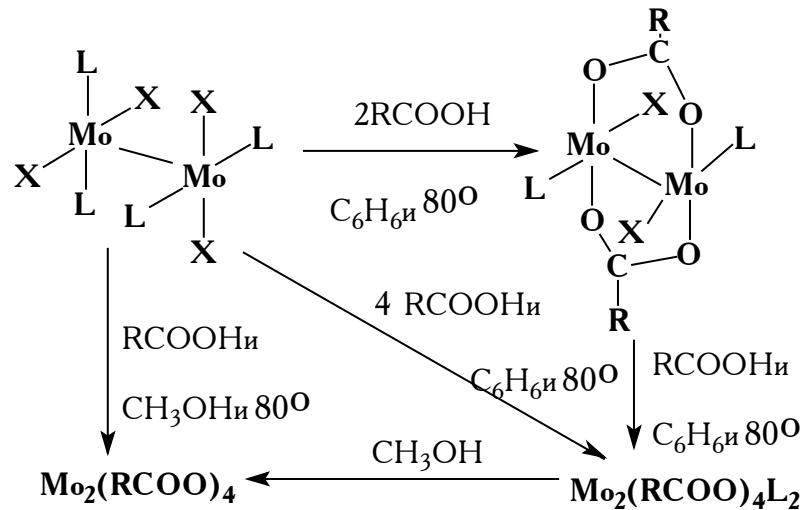
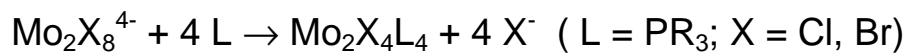
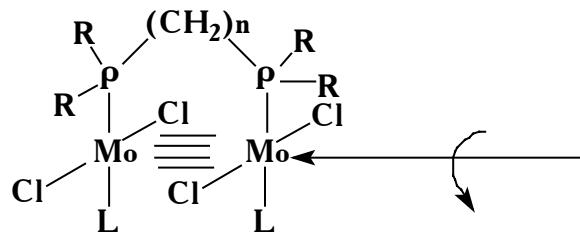


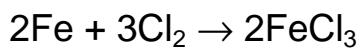
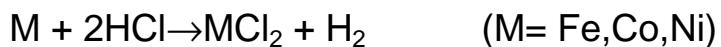
Схема химических превращений  $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ .

## Литература.

- Ф.А.Коттон, Р.Уолтон, “Кратные связи металл-металл”, М., “Мир”, 1985.

## 2Л18. Химия элементов триады железа: Fe, Co,Ni.

	Fe	Co	Ni
N пп	26	27	28
эл. строение	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Э.О.	1,83	1,88	1,91
r <sub>мет.</sub> , пм	124,1	125,3	124,6
rM <sup>VI</sup> , пм	25	-	-
rM <sup>IV</sup> , пм	58,5	53	48
rM <sup>III</sup> , пм (н.с.)	55	54,5	56
rM <sup>III</sup> , пм (в.с.)	64,5	66,5	60
rM <sup>II</sup> , пм (н.с.)	61	65	-
rM <sup>II</sup> , пм (в.с.)	78	74,5	69
T <sub>пл.</sub> , °C	1535	1495	1455
T <sub>кип.</sub> , °C	2750	3100	2920
ΔH <sup>o</sup> <sub>пл.</sub> , кДж/моль	13,8	16,3	17,2
ΔH <sup>o</sup> <sub>исп.</sub> , кДж/моль	340(13)	382	375(17)
ΔH <sup>o</sup> <sub>ат.</sub> , кДж/моль	398(18)	425(17)	429(13)
d(20°, г/см <sup>3</sup> )	7,874	8,90	8,908
ρ(20°), мон•см <sup>-1</sup>	9,71	6,28	6,84



d<sup>6</sup>, d<sup>7</sup>, d<sup>8</sup>



d<sup>5</sup>, d<sup>6</sup>

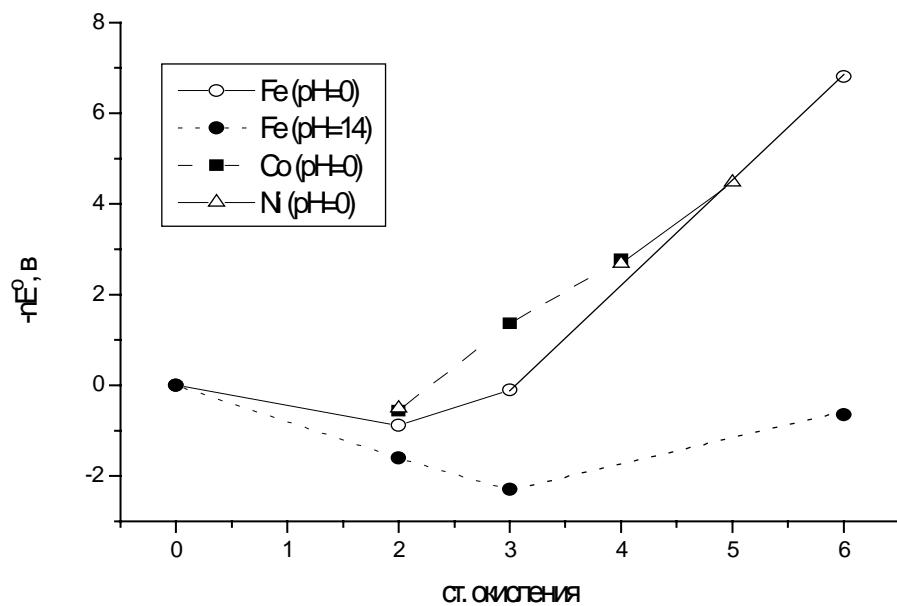


Рис.1. Диаграммы Фроста для элементов триады железа.

$\text{Fe}^{\text{III}}$	$\text{Fe}^{\text{II}}$	$E^\circ, \text{ В}$
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1,12
$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{2+}$	0,96
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	0,77
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,02
$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	-0,12
$[\text{Fe}(\text{quin})_3]$	$[\text{Fe}(\text{quin})_3]^-$	-0,30
$\text{Co}^{\text{III}}$	$\text{Co}^{\text{II}}$	$E^\circ, \text{ В}$
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	1,83
$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$	0,57
$[\text{Co}(\text{edta})]$	$[\text{Co}(\text{edta})]^-$	0,37
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	0,31
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	0,18
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,108
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-} + \text{CN}^-$	-0,80

## Низкоспиновые комплексы Co(III) - d<sup>6</sup>.

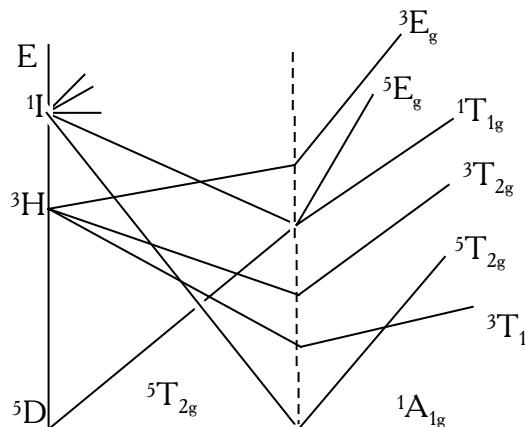
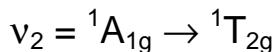
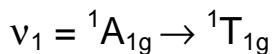
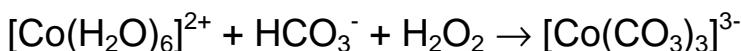
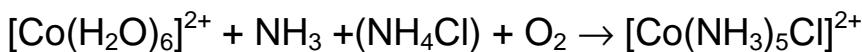
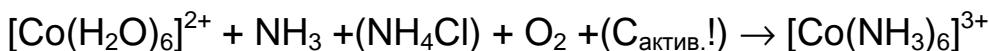


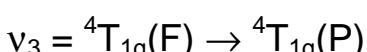
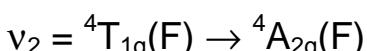
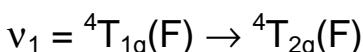
Рис.2. Диаграмма Танабе-Сугано для электронной конфигурации d<sup>6</sup>.

Соединение	окраска	$\nu_1, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2, \text{ см}^{-1}$	$10 Dq, \text{ см}^{-1}$	$B, \text{ см}^{-1}$
[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	голубая	16 600	24 800	18 200	670
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	желтая	21 000	29 500	22 900	620
[Co(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	зеленая	16 600	23 800	18 000	540
[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	золотистая	21 400	29 500	23 200	590
[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	золотистая	32 400	39 000	33 500	460

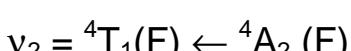


## Комплексы Co(II) - d<sup>7</sup>.

Октаэдрические комплексы.



Тетраэдрические комплексы.



$(\nu_1 = {}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F) \sim 3\ 000 - 5\ 000\ \text{см}^{-1})$ .

Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$	11 300	-	22 000	12 670	790
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9 000	-	21 100	10 200	885
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 100	16 000	19 400	9 200	825
$\text{CoCl}_2$	6 600	13 300	17 250	6 900	780

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Co(II).

	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$	$10 Dq, \text{см}^{-1}$	$B, \text{см}^{-1}$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	7 780	16 200	4 500	691
$[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$	6 750	14 900	3 920	658
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	5 460	14 700	3 920	658
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	4 600	13 250	2 650	665

Комплексные соединения Ni(II) -  $d^8$ .

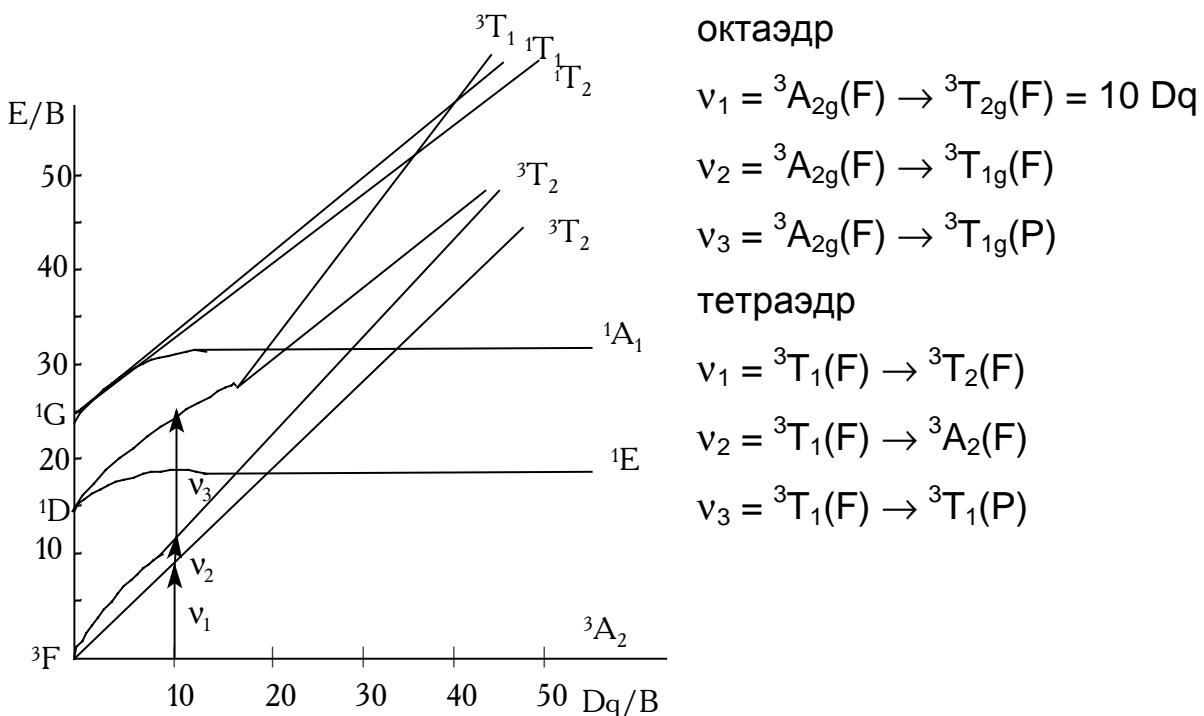


Рис.3. Диаграмма Танабе-Сугано для октаэдрического окружения  $d^8$ .

Спектральные характеристики октаэдрических комплексов Ni(II) -d<sup>8</sup>.

	$\nu_1, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2, \text{ см}^{-1}$	$\nu_3, \text{ см}^{-1}$	$10 Dq, \text{ см}^{-1}$
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6]^{2+}$	7 730	12 970	24 040	7 730
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 750	17 500	28 200	10 750
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	8 500	13 800	25 300	8 500
$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	11 200	18 350	29 000	11 200
$[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$	12 650	19 200	-	12 650

Спектральные характеристики тетраэдрических комплексов Ni(II) - d<sup>8</sup>.

	$\nu_1, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2, \text{ см}^{-1}$	$\nu_3, \text{ см}^{-1}$	$10 Dq, \text{ см}^{-1}$
$[\text{NiI}_4]^{2-}$	-	7 040	14 030	3 826
$[\text{NiBr}_4]^{2-}$	-	7 000	13 230	3 790
$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	-	7 549	14 250	4 096
$[\text{NiBr}_2(\text{OPPh}_3)_2]$	-	7 250	15 580	3 950

### Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 548-584.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 260-310.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.318-377.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 233-273.

## 2Л19. Химия платиновых металлов.

	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
N пп	44	76	45	77	46	78
эл.конф.	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
ЭО	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
r <sub>мет.</sub> , ПМ	134	135	134	135,5	137	138
T <sub>пл.</sub> , °C	2282	3045	1960	2443	1552	1769
T <sub>кип.</sub> , °C	4050	5025	3760	4550	2940	4170
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	25,5	31,7	21,6	26,4	17,6	19,7
ΔH <sub>а.т.</sub> , кДж/моль	640	791	556	669	377	545
d, г/см <sup>3</sup>	12,41	22,57	12,39	22,61	11,99	21,41
ρ, моМ•см <sup>-1</sup>	6,71	8,12	4,33	4,71	9,93	9,85
структура	ГПУ	ГЦК	ГЦК	ГПУ	ГЦК	ГЦК

Ru - Россия (лат.); Os - пахнущий (греч.);

Rh - розовый; Ir - радужный;

Pd - богиня Паллада; Pt - “серебришко” (исп.).

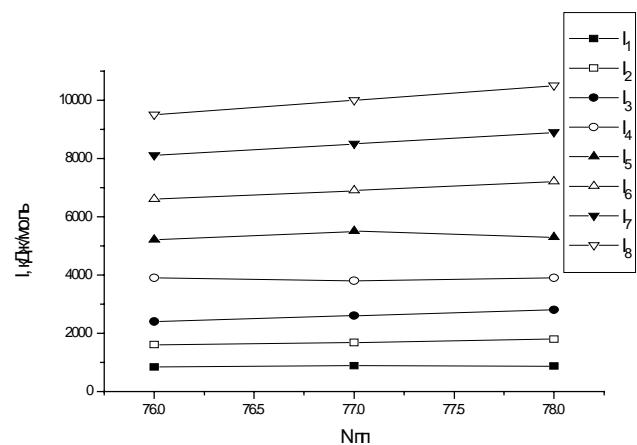
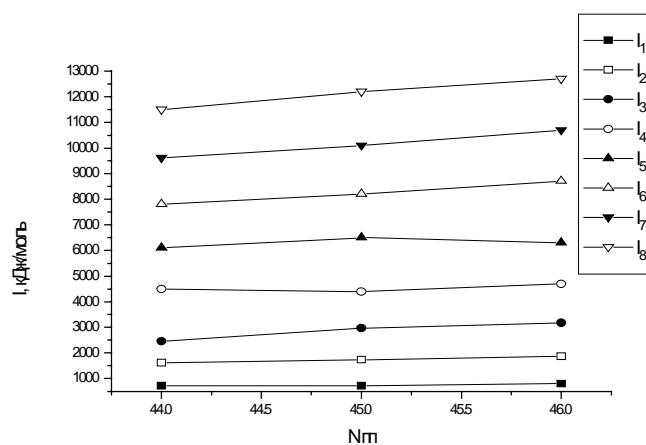
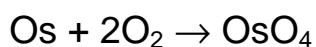


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 4d-ряда.

Рис.2. Изменение потенциалов ионизации платиновых металлов 5d-ряда.



	RuO <sub>4</sub>	OsO <sub>4</sub>
--	------------------	------------------

$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	25	41
$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	-239,3	-394
$I_{\text{Э} - \text{O}}, \text{ ПМ}$		174
$E_{\text{ион.}}, \text{ В}$	12,3	13,0
$K_a (\text{в воде})$	$7 \cdot 10^{-12}$	$10^{-12}$
раст. в $\text{CCl}_4$ , г/100 г		375
раств. в воде, г/100 г		7

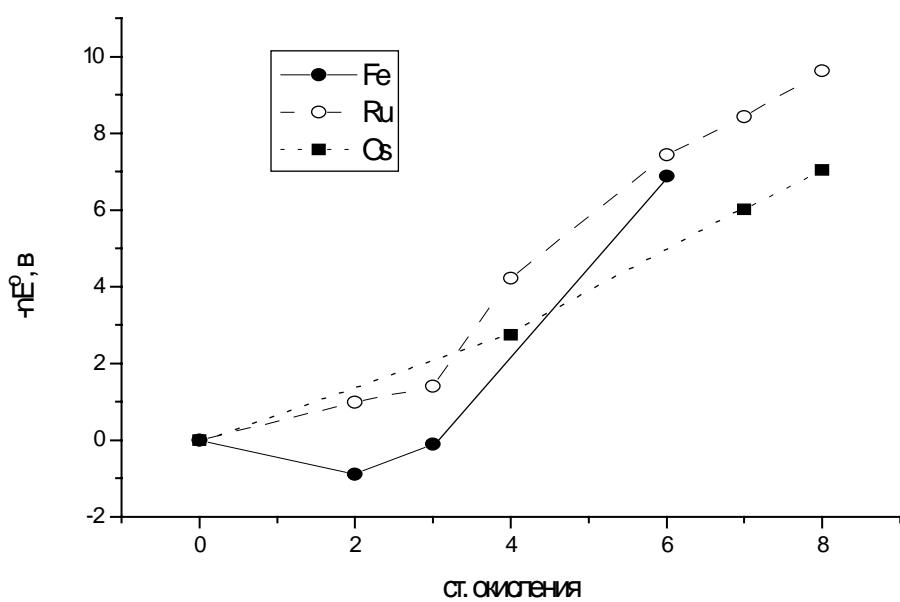
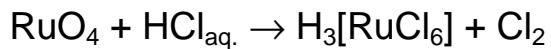
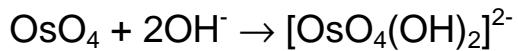
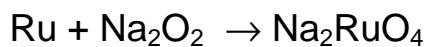


Рис.3. Диаграммы Фроста для элементов подгруппы железа (Fe, Ru, Os).



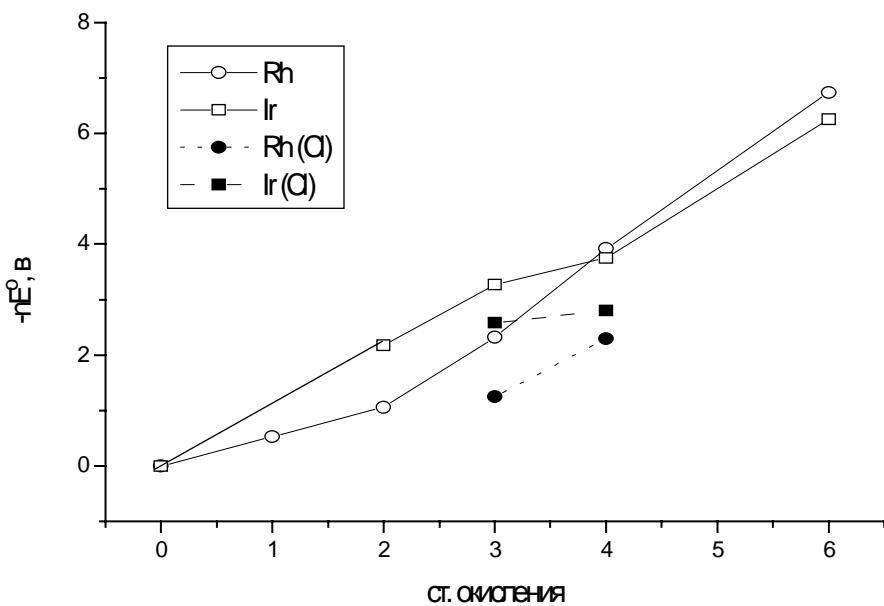


Рис.4. Диаграммы Фроста для Rh, Ir ( $\text{pH}=0$ ).

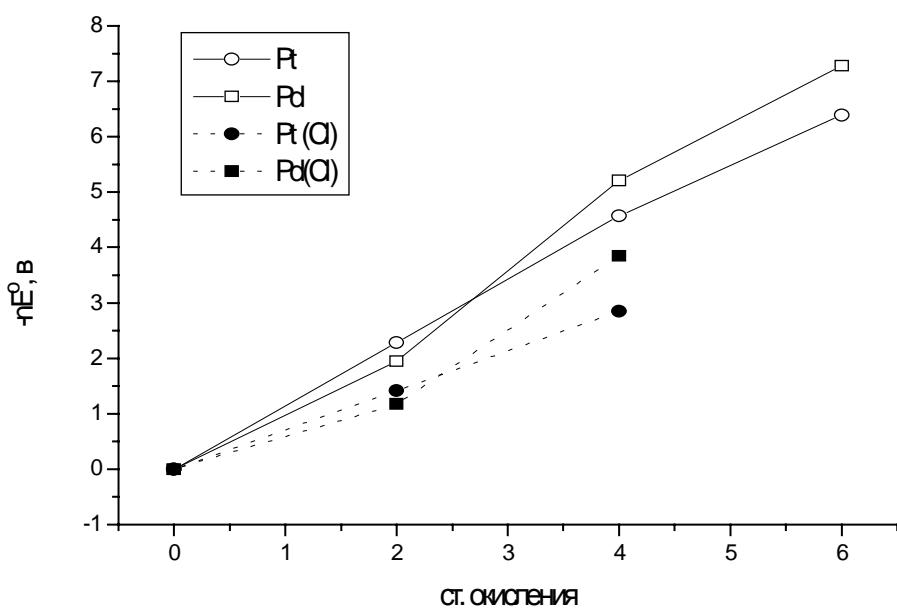
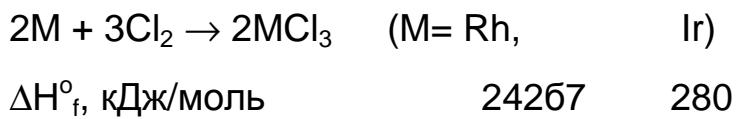
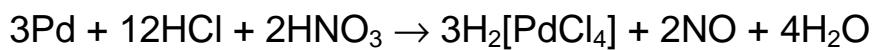
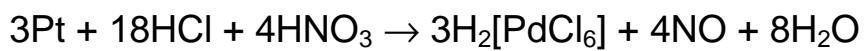
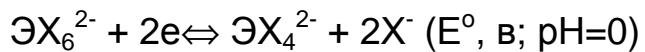


Рис.5. Диаграммы Фроста для Pt, Pd ( $\text{pH}=0$ )/

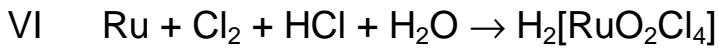
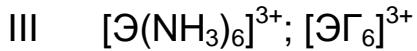
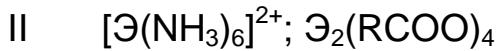




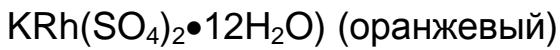
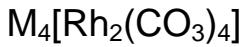
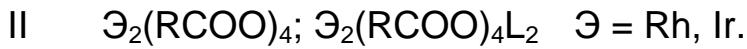
$\mathcal{E}$	$X = ClO_4^-$	$Cl^-$	$Br^-$	$I^-$
Pd	1,60	1,29	0,99	0,42
Pt	1,10	0,74	0,64	0,39

## 2Л20. Комплексные соединения платиновых металлов.

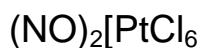
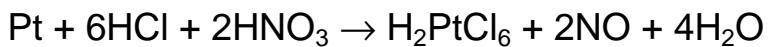
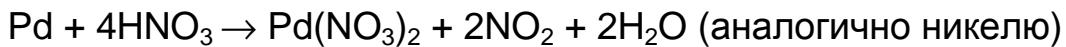
Ru, Os (II, III, IV)



**Rh, Ir (II, III, IV).**



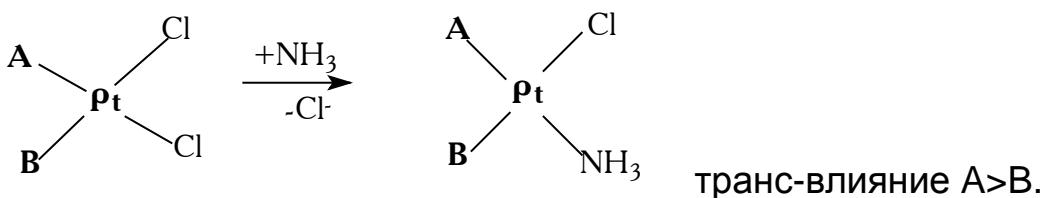
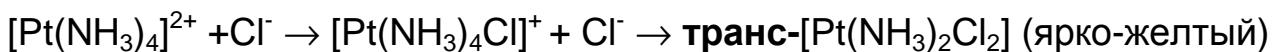
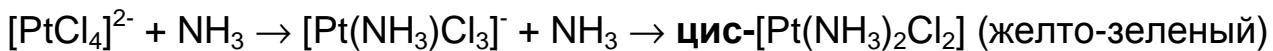
Pd, Pt (II, IV)



## Устойчивость галоогенидных комплексов M(II).

M	$\text{MCl}_4^{2-}$	$\text{MBr}_4^{2-}$	$\text{MI}_4^{2-}$
Pd	$6 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-17}$	$10^{-25}$
Pt	$3 \cdot 10^{-17}$	$4 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-30}$

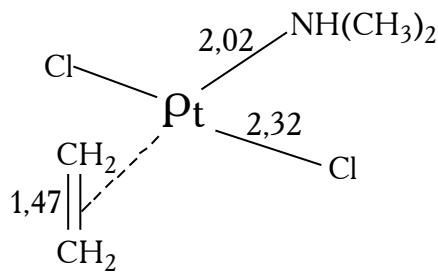
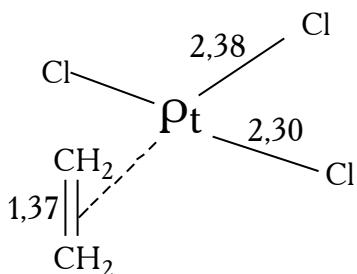
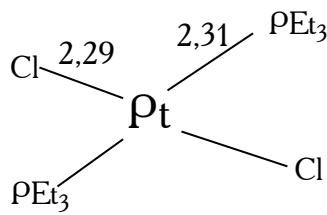
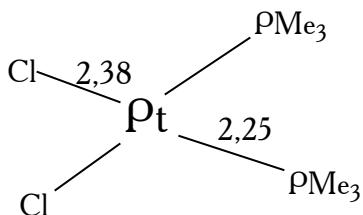
И.И.Черняев 1926 г. Правило транс-влияния.



Ряд транс-влияния:

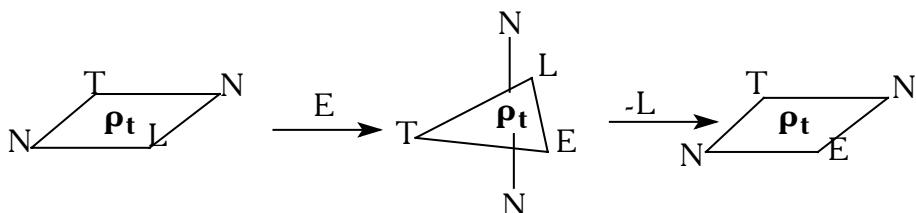


Статический эффект транс-влияния.



Соль Цейзе -  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$

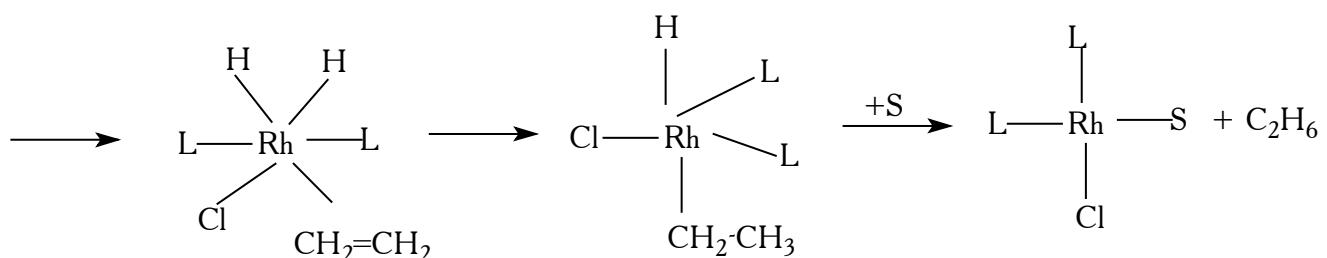
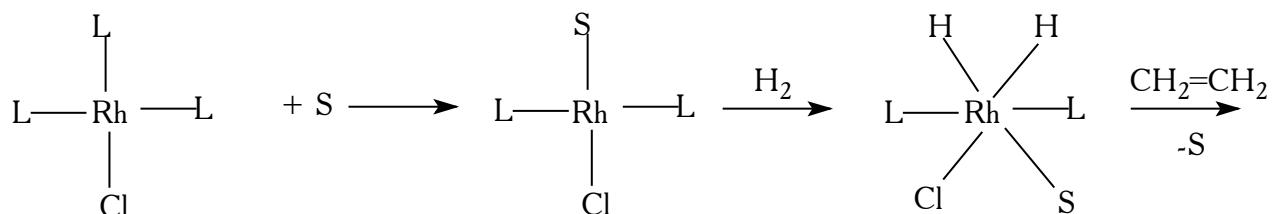


## Катализ.

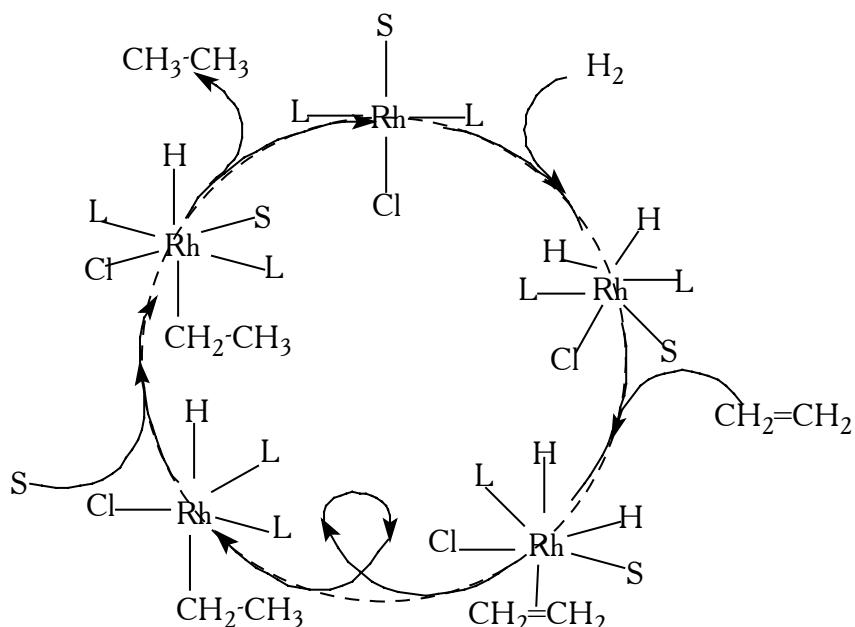
1) Гетерогенный (Pt, Pd, Rh, ...[Ni]) - процессы гидрирования - дегидрирования, риформинга.

2) Гомогенный катализ (комплексные соединения платиновых металлов).

Катализатор Вилкинсона (G.Wilkinson).

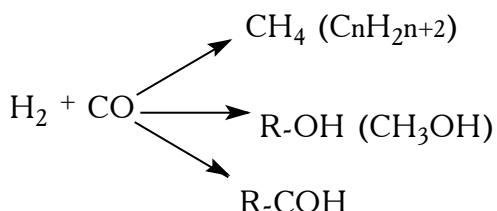


## Петли Толмена.



Гидрирование, гидроформилирование.

Синтез - газ ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ).



**Получение платиновых металлов.**

1. Обогащение (промывка - самородки; электролиз - шламы).

2. Вскрытие:

Pd, Pt - "царская водка";

Ir, Rh - сплавление с  $\text{NaHSO}_4$ ;

Ru, Os - окисление; сплавление с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

3. Разделение:

а) окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений.

б) осаждение координационных соединений.

4. Выплавка металлов.

### **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, "Общая и неорганическая химия", М., "Высшая школа", 1988, стр. 548-584.

2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, "Современная неорганическая химия", М., "Мир", 1969, ч.3, стр. 410-476.

3. Б.В.Некрасов, "Основы общей химии", М., "Химия", 1974, т.2, стр.377-413.

4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, "Неорганическая химия", М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 273-289.

### **Дополнительная литература.**

1. "Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы" (под ред.И.И.Черняева), М., "Наука", 1964.

## 2Л21. Химия элементов I-Б группы: Cu, Ag, Au.

	<b>Cu</b>	<b>Ag</b>	<b>Au</b>
Nпп	29	47	79
ЭО	1,90	1,93	2,54
эл. конфигурация	$3d^{10}4s^1$	$4d^{10}5s^1$	$4f^{14}5d^{10}6s^1$
r <sub>мет.</sub> , пм	127,8	144,4	144,2
rM <sup>V</sup> , пм	-	-	57
rM <sup>III</sup> , пм	54	75	85
rM <sup>II</sup> , пм	73	94	-
rM <sup>I</sup> , пм	77	115	137
I <sub>1</sub> , кДж/моль	745,4	<u>731</u>	<b>890,1</b>
I <sub>2</sub> , кДж/моль	<u>1958</u>	<b>2073</b>	1980
I <sub>3</sub> , кДж/моль	<b>3554</b>	3361	<u>2900</u>
T <sub>пл.</sub> , °C	1083	<u>961</u>	<b>1064</b>
T <sub>кип.</sub> , °C	2570	2155	2808
ΔH <sub>пл.</sub> , кДж/моль	13,0	11,1	12,8
ΔH <sub>исп.</sub> , кДж/моль	307	258	343
ΔH <sub>ат.</sub> , кДж/моль	337	284	379

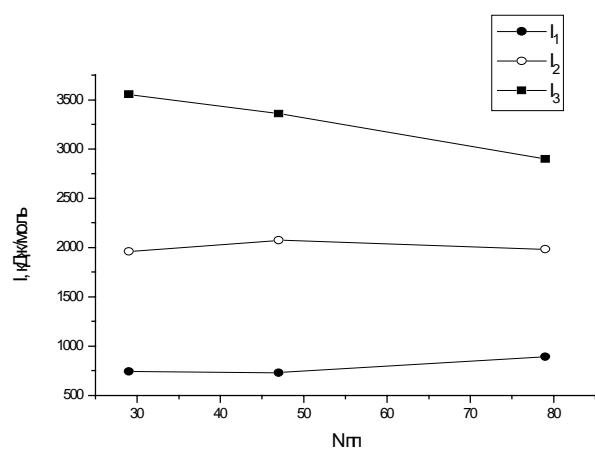


Рис.1. Изменение потенциалов ионизации Cu, Ag, Au.

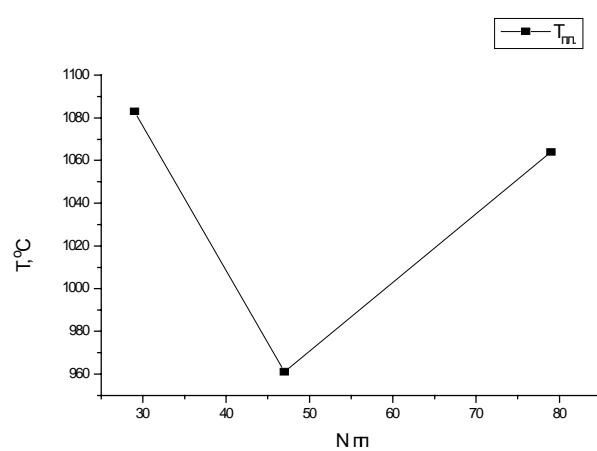


Рис.2. Изменение температур плавления Cu, Ag, Au.

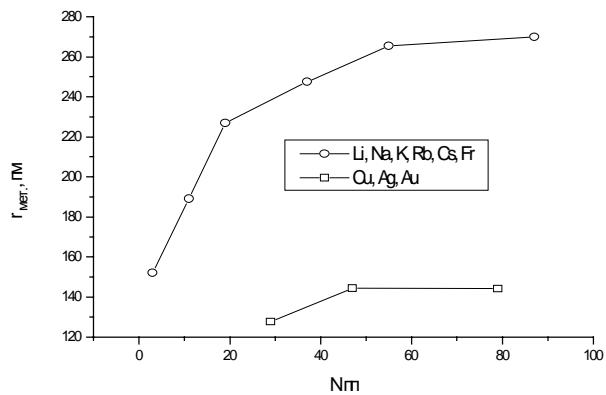


Рис.3. Изменение металлических радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

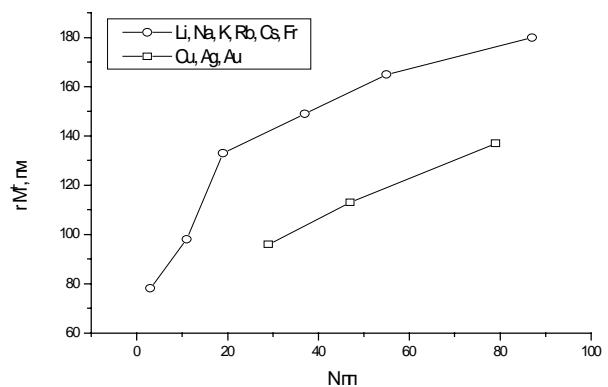


Рис.4. Изменение ионных радиусов Cu, Ag, Au в сопоставлении со щелочными металлами.

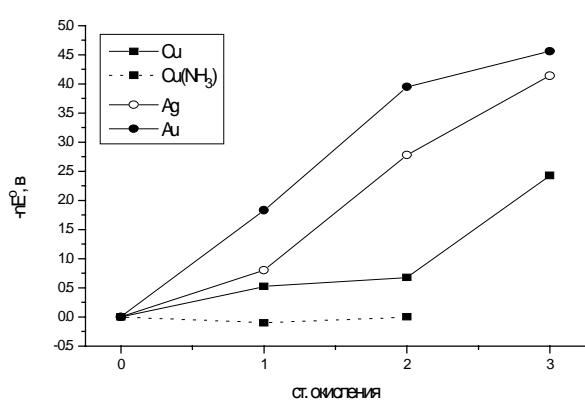


Рис.5. Диаграммы Фроста Cu, Ag, Au.

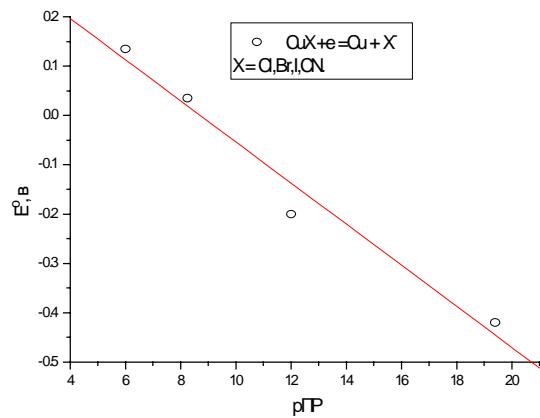
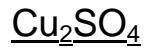
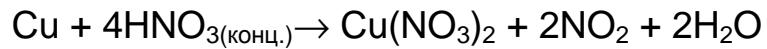
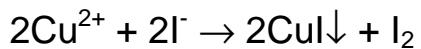
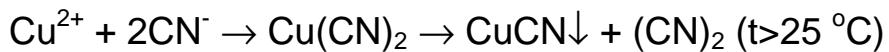
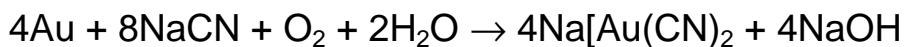


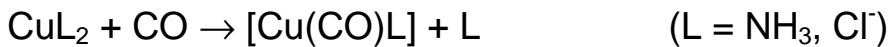
Рис.6. Изменение потенциалов CuX от растворимости.



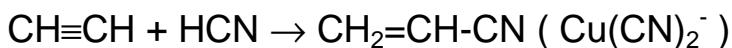
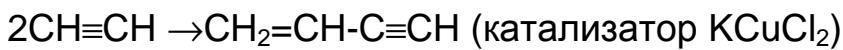


Устойчивость комплексных соединений (рК) Cu(I), Ag(I), Au(I).

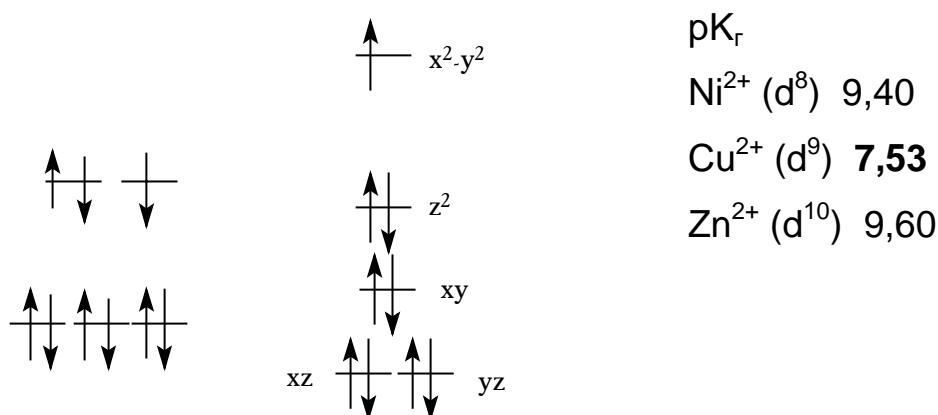
Состав комплекса	M = Cu	Ag	Au
MCl <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5,30	5,40	-
MBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,89	7,11	12,4
MI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	8,76	13,85	-
M(CNS) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12,11	7,57	2,3
M(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12,22	13,60	-
M(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	24	21,1	38,3
M(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	10,87	7,03	-



Катализ Cu(I).



Э<sup>II</sup> (d<sup>9</sup>) Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>2+</sup> к.ч. 6 - искаженный октаэдр



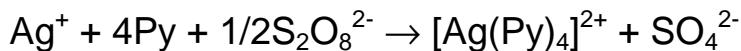
Структурные искажения координационного полиэдра Cu(II). (Эффект Янга-Теллера).

Соединение	длины экваториальных связей	длины аксиальных связей, пм
CuF <sub>2</sub>	193 (4 F)	227 (2 F)
CuCl <sub>2</sub>	230 (4 Cl)	293 (2 Cl)
CuBr <sub>2</sub>	240 (4 Br)	318 (2 Br)

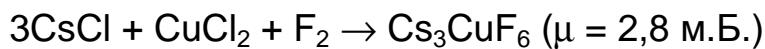
$\text{Na}_2\text{CuBr}_4$	191 (4 Br)	237 (2 Br)
$\text{KCuF}_3$	207 (4 F)	196 (2 F)
$\text{CuCl}_2 \bullet 4\text{H}_2\text{O}$	228 (2 Cl), 193 (2 $\text{H}_2\text{O}$ )	295 (2 Cl)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$	205 (4 NH <sub>3</sub> )	259 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 337 ( $\text{H}_2\text{O}$ )
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	207 (4 NH <sub>3</sub> )	262 (2 NH <sub>3</sub> )

Ag(II)      d<sup>9</sup>      к.ч. = 4 (квадрат)

$[\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+}$ ;  $[\text{Ag}(\alpha\text{-dipy})_2]^{2+}$ ;  $[\text{Ag}(\text{phen})_2]^{2+}$ .



Э(III)      d<sup>8</sup>



$\text{KCuO}_2$ ,     $\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$     (квадрат, квадратная пирамида)

к.ч. = 4      к.ч. = 5

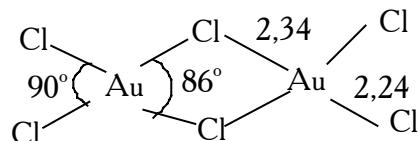
$[\text{M}^{\text{III}}(\text{HIO}_6)_2]^{5-}$ ;  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{TeO}_6)_2]^{5-}$       M = Ag, Cu

$\text{M}^{\text{I}}\text{AgF}_4$      $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Cs}$       к.ч. = 4      (квадрат)

“ $\text{AgO}$ ”  $\Rightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$      $\text{Ag}^{\text{I}}$  - O 2,18 Å (к.ч. = 2)       $\text{Ag}^{\text{III}}$  - O 2,05 Å (к.ч.=4)

$\text{AuX}_4^-$       к.ч. = 4, квадрат X = F, Cl, Br, CN

$\text{AuCl}_3$



$(\text{AuF}_2\text{F}_{2/2})_6 \Leftarrow \text{AuF}_3$

$\text{Au}^{\text{V}}$      $\text{Au} + \text{O}_2 + 3\text{F}_2$  (370°, 8 атм)  $\rightarrow \text{O}_2[\text{AuF}_6] \xrightarrow{-(180^\circ)} \text{AuF}_5$

$\text{Cu}^{\text{IV}}$  (d<sup>7</sup>)  $\text{Cs}_2\text{CuF}_6$

### Литература.

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 585-595.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 311-327, 476-490.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.244-279.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 289-338.

## 2Л22. Химия элементов II-Б группы: Zn, Cd, Hg.

	Zn	Cd	Hg
N пп	30	48	80
эл. конфигурация	$3d^{10}4s^2$	$4d^{10}5s^2$	$4f^{14}5d^{10}6s^2$
r <sub>мет.</sub> , пм	133,2	148,9	160
rЭ <sup>II</sup> , пм	83	103	112
rЭ <sup>I</sup> , пм	-	114	127
ЭО	165	1,69	2,00
I <sub>1</sub> , кДж/моль	906,4	867,6	<b>1007,0</b>
I <sub>2</sub> , кДж/моль	1733,3	1631	<b>1809,7</b>
I <sub>3</sub> , кДж/моль	3832,6	3616	3300
d, г/см <sup>3</sup>	7,14	8,65	13,534
T <sub>пл.</sub> , °C	420	321	-39
T <sub>кип</sub> , °C	913	767	357
ΔH <sub>ат.</sub> , кДж/моль	129,3	111,9	61,3
ρ, м <sup>ом</sup> •см <sup>-1</sup>	5,8	7,5	95,8

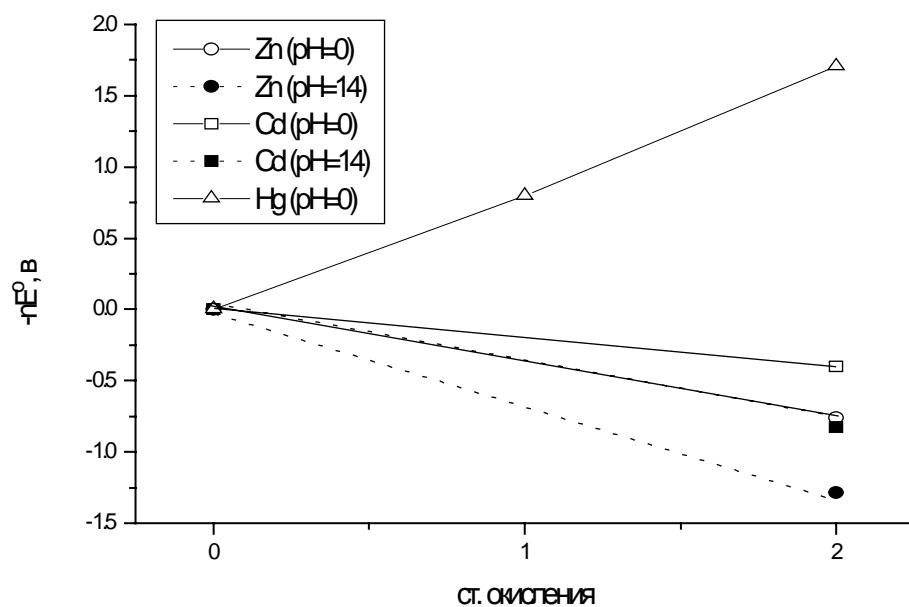
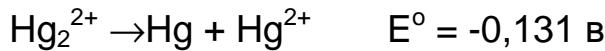
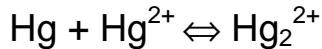
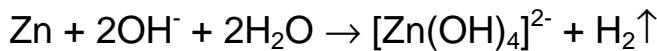
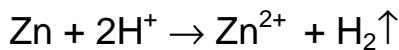


Рис.1. Диаграммы Фроста для Zn, Cd, Hg.



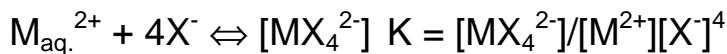
$$E^\circ = (RT/nF)\ln K = 0,059/n \cdot \lg K$$

$$\lg K = -0,131/0,0591 = -2,217$$

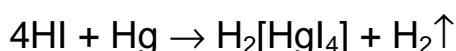
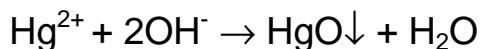
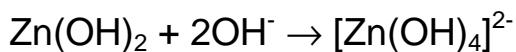
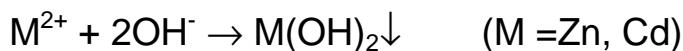
$$pK = 2,217; K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,0061$$



Устойчивость комплексных соединений.



$X^-/\text{M}^{2+}$	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Hg</b>
$\text{Cl}^-$	1	$10^3$	$10^{16}$
$\text{Br}^-$	$10^{-1}$	$10^4$	$10^{22}$
$\text{I}^-$	$10^{-2}$	$10^6$	$10^{30}$
$\text{NH}_3$	$10^9$	$10^7$	$10^{19}$
$\text{CN}^-$	$10^{16}$	$10^{18}$	$10^{41}$



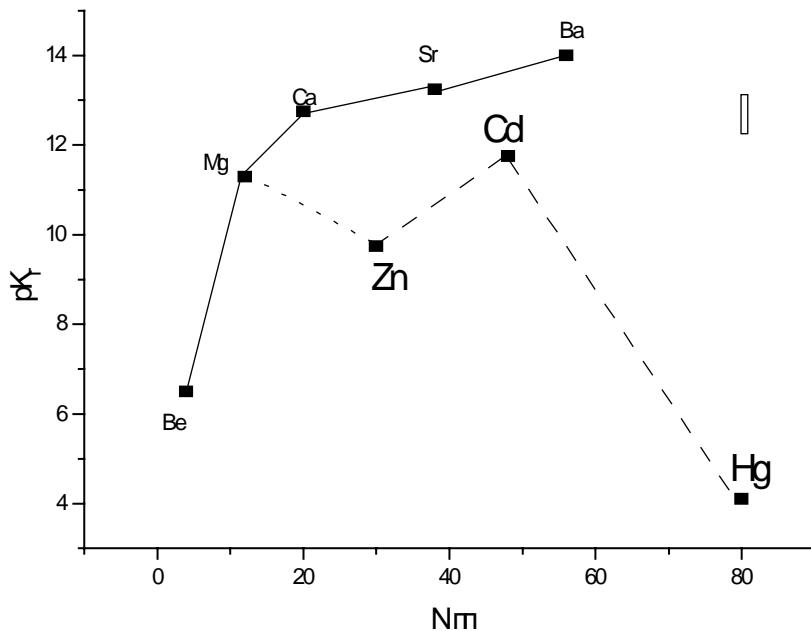
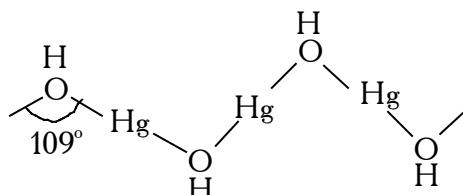


Рис.2. Изменение констант гидролиза ионов элементов II группы.

$Zn_4(OH)_6SO_4$ ,  $Zn_4O(RCOO)_6$ ,  
 $Hg(OH)X$        $X = F, ClO_3, NO_3$   
 $nHgO \bullet HgCl_2$



Галогениды.

$XnX_2$

	F	Cl	Br	I
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	183	99	78	50
$T_{пл.}$ , °C	875	326	394	446
$T_{кип.}$ , °C	1550	772	656	624
раст., моль/л	0,09	27	21	14

$CdX_2$

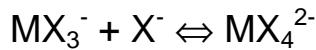
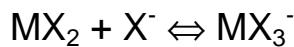
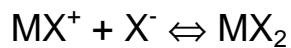
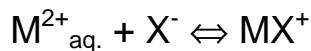
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	167	93	75	48
$T_{пл.}$ , °C	1078	564	568	388

$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	1750	980	847	741
раст., моль/л	0,3	7	4	2,5

### HgX<sub>2</sub>

$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$	95	55	41	25
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	645	277	238	257
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	650	304	319	354
раст., моль/л	гидролизуется	0,3	0,017	$10^{-4}$

Аутокомплексообразование.



Распределение форм (%) в 0,01 М растворе CdX<sub>2</sub>.

X	Cd <sup>2+</sup>	CdX <sup>+</sup>	CdX <sub>2</sub>	CdX <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CdX <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Cl	41	56	3,9	0,05	0,002
Br	32,8	60,5	6,5	0,16	0,007
I	23,1	66,5	6,9	0,45	0,02

Оксиды.

### ZnO

окраска белая

### CdO

коричневая

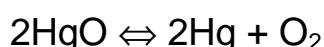
### HgO

желт., красная

$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$  -348

-256

-90



Сульфиды.

### ZnS

окраска белая

### CdS

желтая

### HgS

(черн.), красная

$\Delta H_f^\circ, \text{ кДж/моль}$  -46

-36

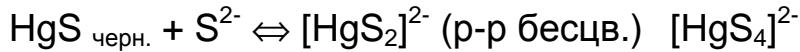
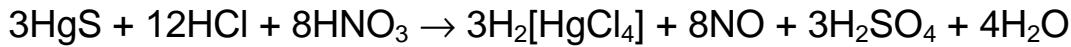
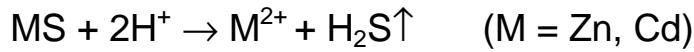
-14

ПР

$10^{-24}$

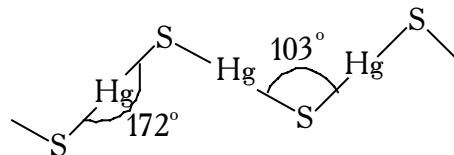
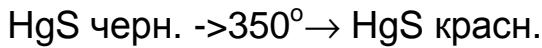
$8 \cdot 10^{-27}$

$2 \cdot 10^{-52}$



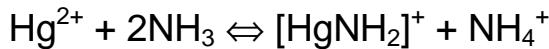
HgS черный  $d = 7,7 \text{ г/см}^3$  решетка ZnS

HgS красный (киноварь)  $d = 8,1 \text{ г/см}^3$



### Аммиачные соединения.

Hg(II).

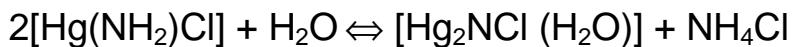
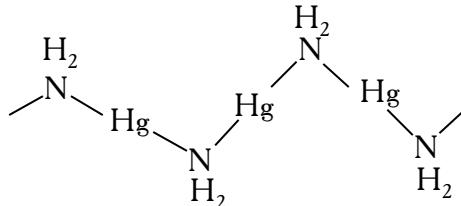


$HgCl_2 + 2NH_3 (+ NH_4^+) \rightarrow [Hg(NH_3)_2Cl_2]$  - **плавкий белый преципитат** (осадок)

к.ч.  $Hg = 6$   $Hg - N = 2,03 \text{ \AA}$

$Hg - Cl = 2,87 \text{ \AA}$

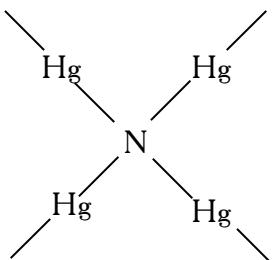
$[Hg(NH_3)_2Cl_2] \rightleftharpoons NH_4Cl + [Hg(NH_2)Cl]$  - **неплавкий белый преципитат**



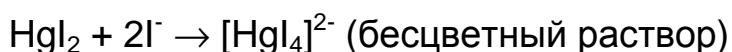
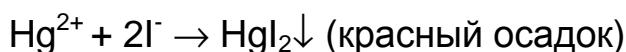
$X = OH$  - основание Миллона

$X = Cl$  - белый

$X = I$  красно-коричневый



### Реактив Несслера.



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 595-602.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.2, стр. 464-487.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.182-209.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 338-364.

## 2Л23. Химия Sc, Y, La, Ln (РЗЭ).

эл-т	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Nпп	21	39	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
6s	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
5d	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
4f	-	-	-	2	3	4	5	6	7	7	9	10	11	12	13	14	14

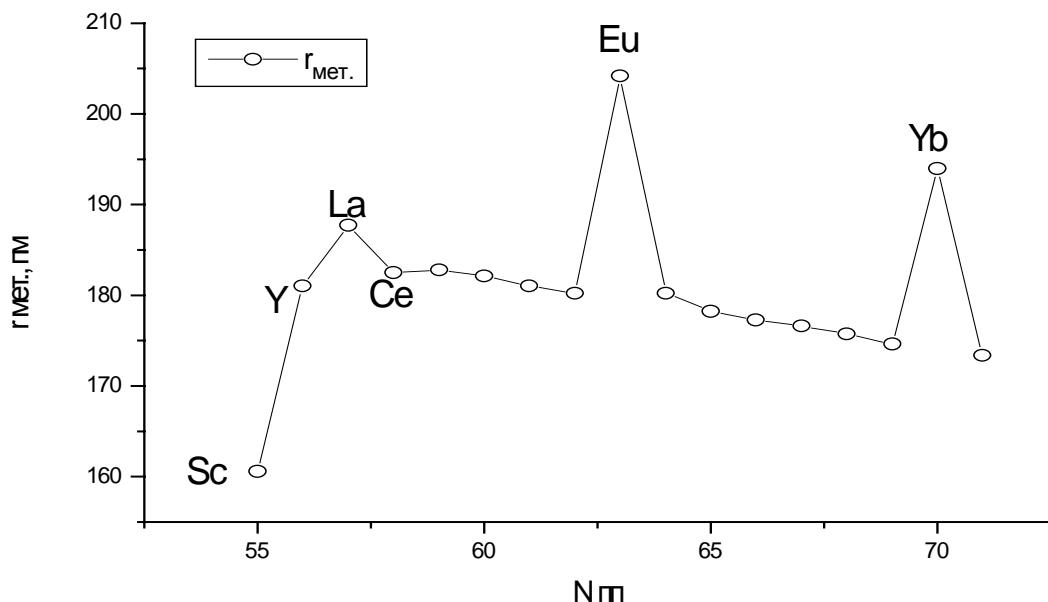


Рис.1. Изменение металлических радиусов РЗЭ (пм).

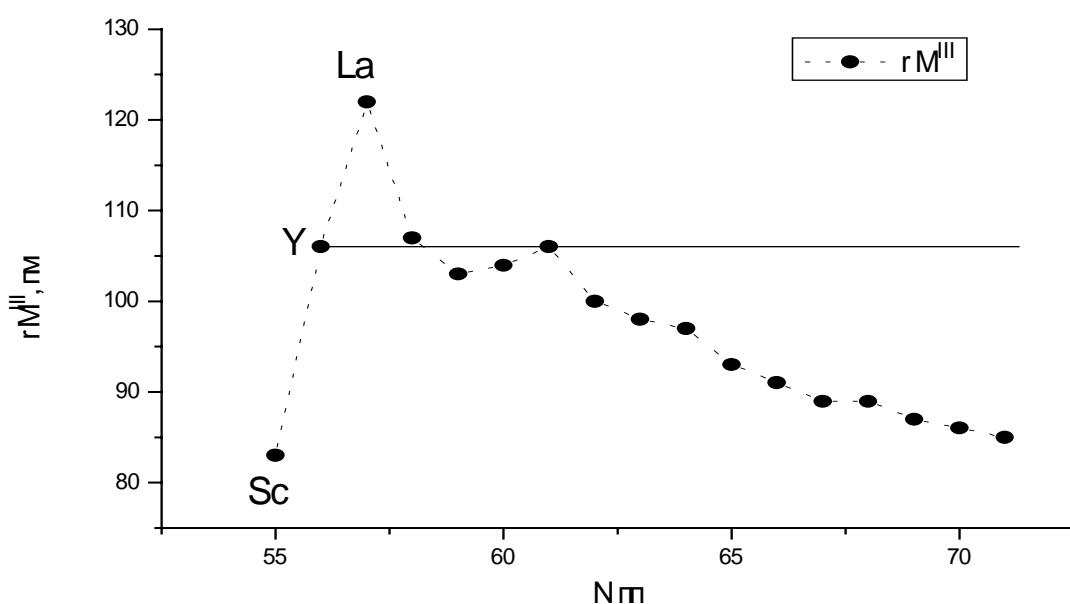


Рис.2. Изменение радиусов (пм) трехзарядных ионов РЗЭ.

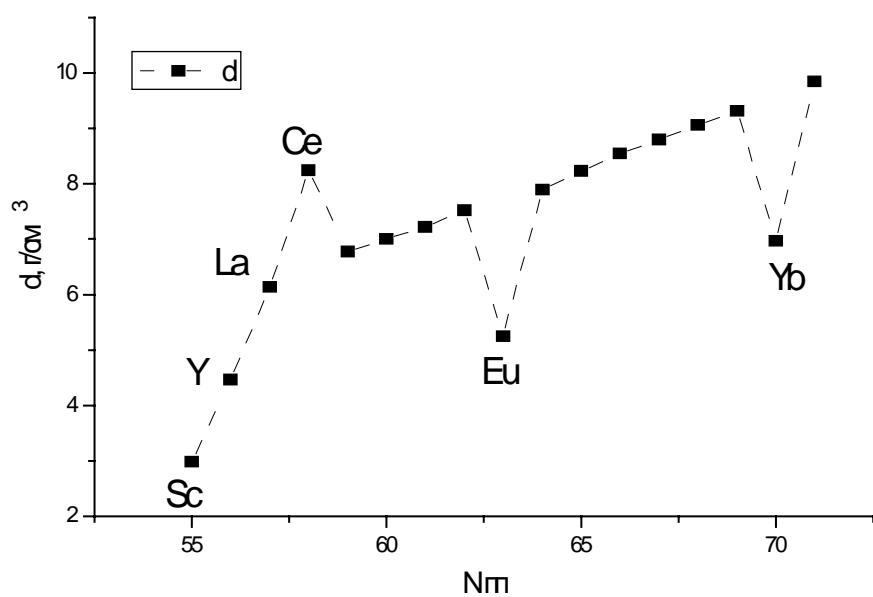


Рис.3. Изменение плотности для РЗЭ.

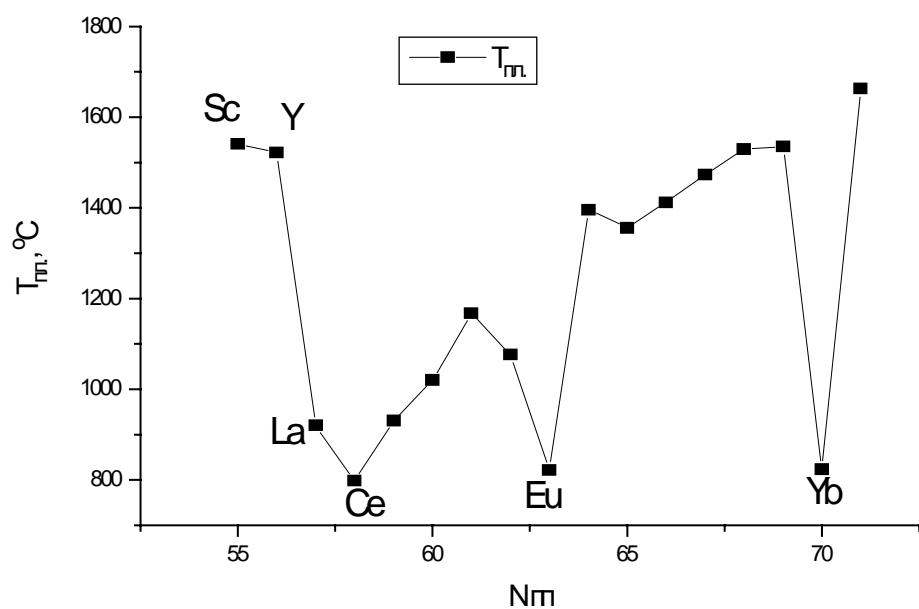


Рис.4. Изменение температур плавления РЗМ.

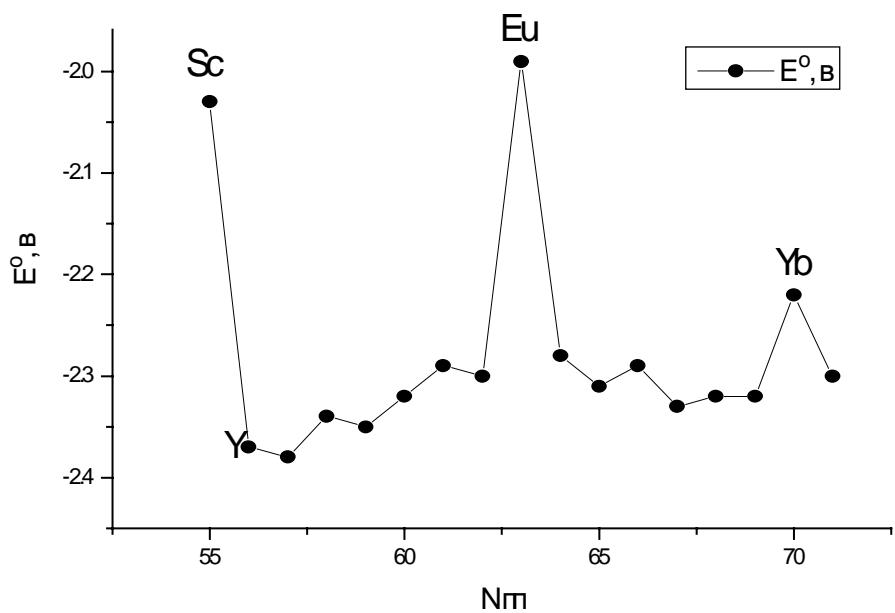
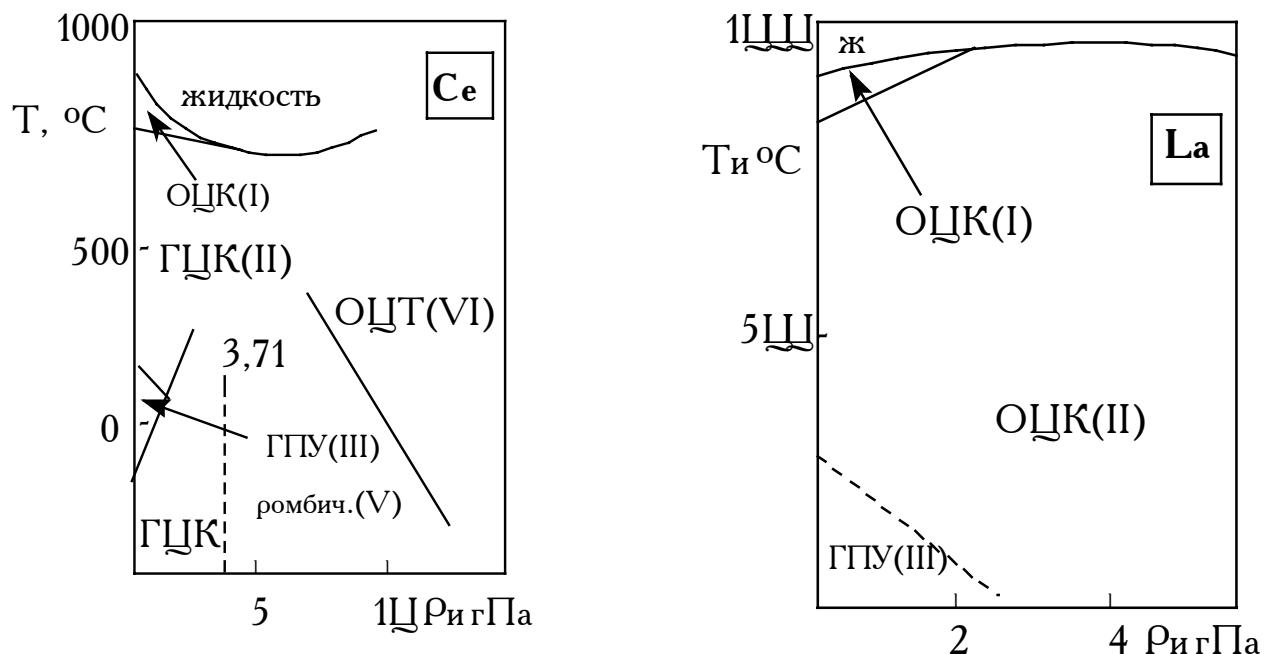
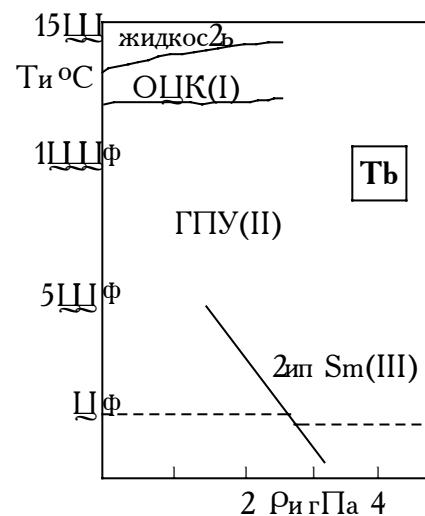
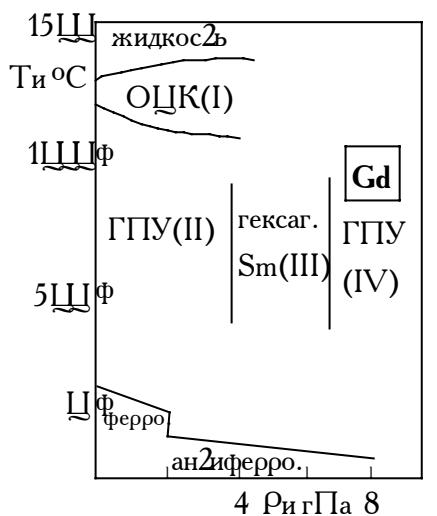
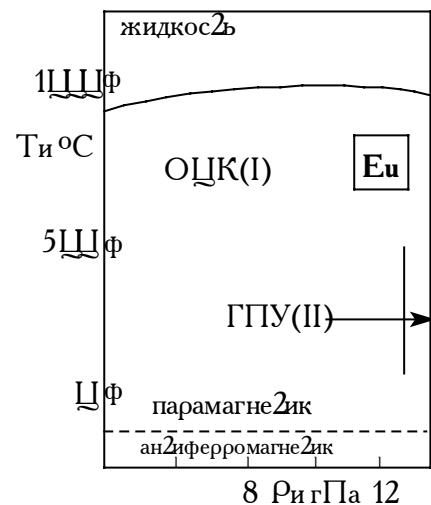
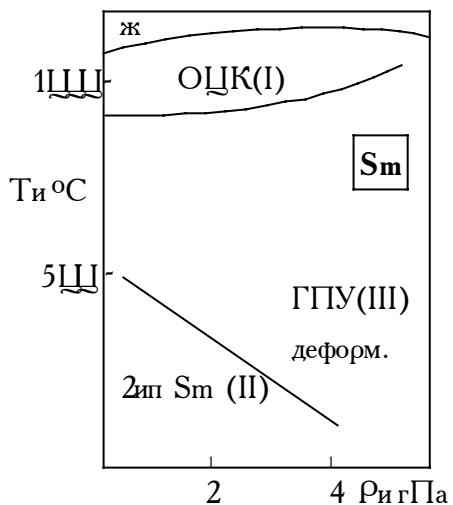
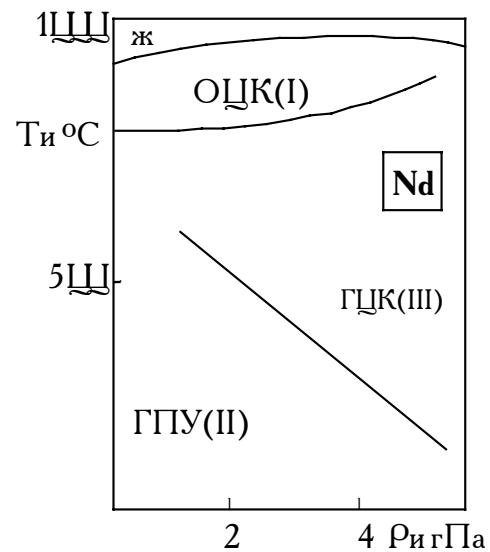
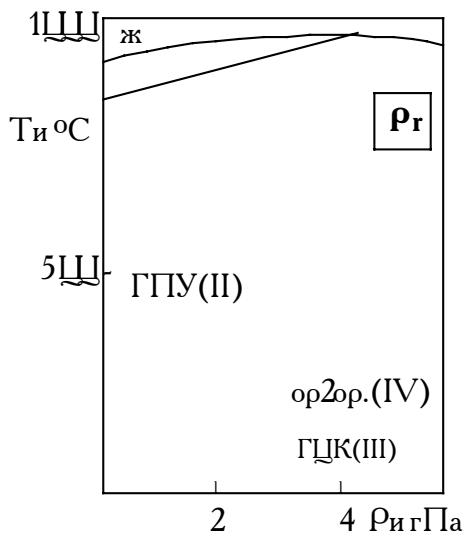


Рис.5. Изменение электродного потенциала  $M^{3+}/M$  для РЗЭ.





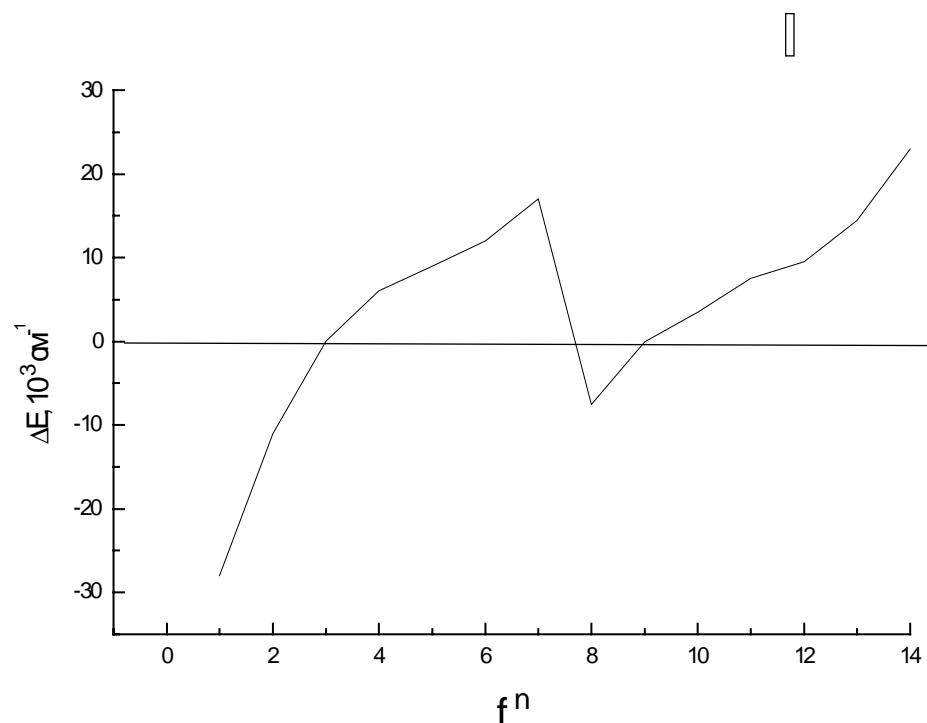
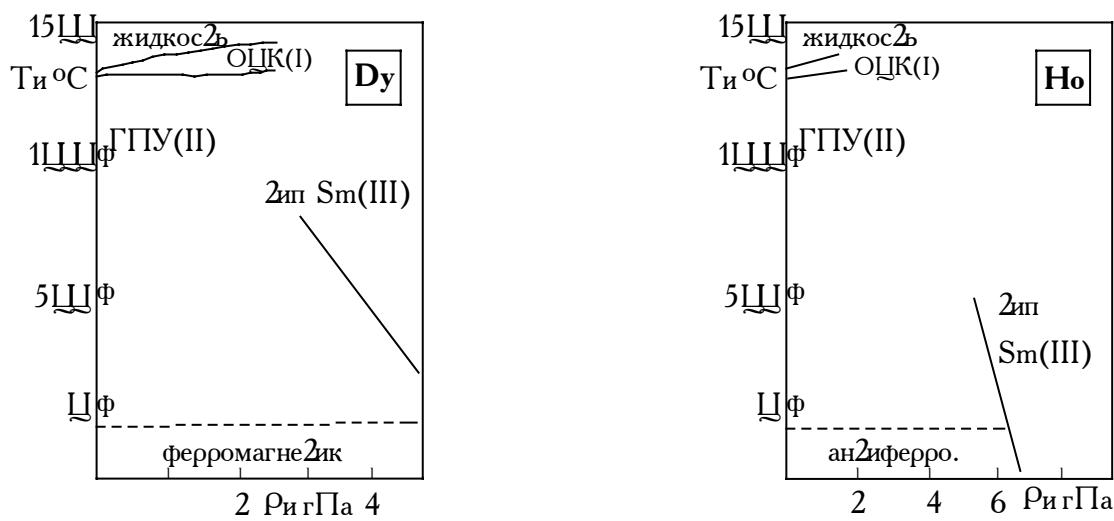


Рис.6. Энергетическая разность ( $\Delta E$ ) электронных состояний  $f^{n-1}d^1s^2$  и  $f^n s^2$ .

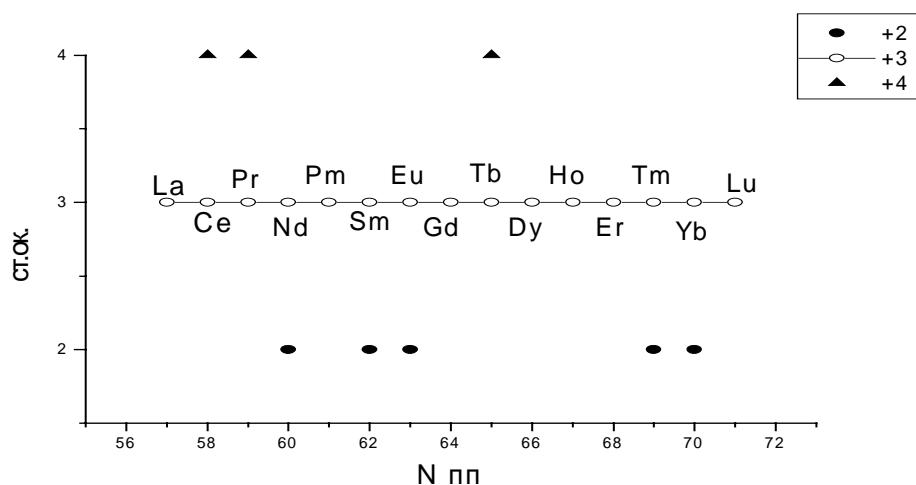
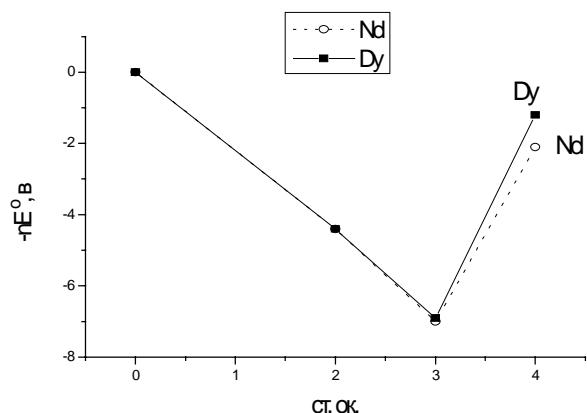
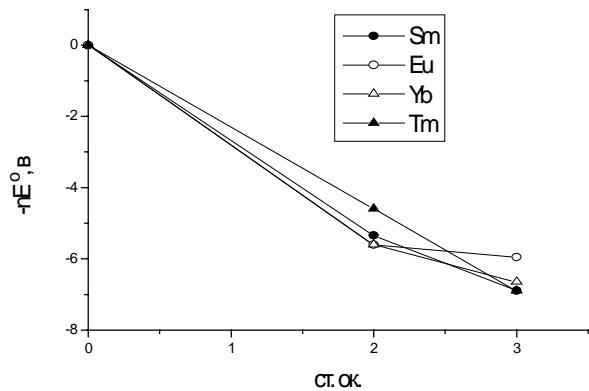


Рис.7. Проявляемые степени окисления РЗЭ.

а)



б)



в)

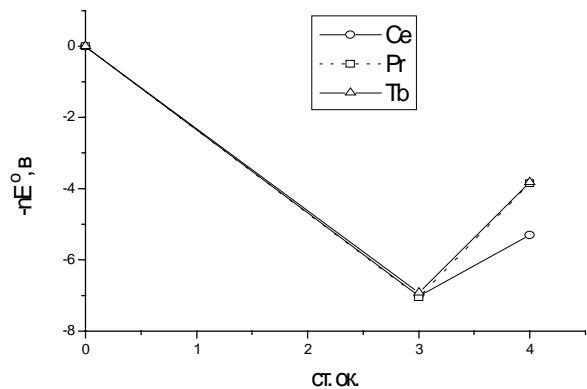
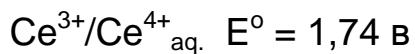
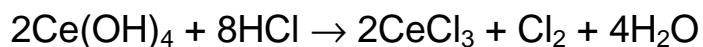
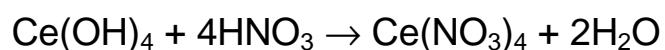


Рис.8. Диаграммы Фроста РЗЭ:

а) Dy, Nd;

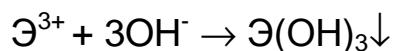
б) Sm, Eu, Yb, Tm;

в) Ce, Pr, Nd.



Сравнительная характеристика комплексных соединений 3d-элементов и РЗЭ<sup>3+</sup>.

	РЗЭ <sup>3+</sup>	3d-элементы
ионный радиус	1,06 - 0,85 Å	0,75 - 0,6 Å
к.ч.	6, 7, 8, 9	4, (5), 6
координационные полиэдры	триг. призма, квадр. антипризма, додекаэдр	тетраэдр, квадрат, октаэдр
связи металл - лиганд	слабое взаимодействие 4f-орбиталей металла с орбиталями лигантов	сильное взаимодействие орбиталей (3d) металла с орбиталями лиганда
сила связи	F <sup>-</sup> >OH <sup>-</sup> >H <sub>2</sub> O>NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> >Cl <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup> >NH <sub>3</sub> >H <sub>2</sub> O>OH <sup>-</sup> >F <sup>-</sup>
комpleксы в растворе	быстрый обмен лигандов	медленный обмен лиган.



pПР Э(OH) <sub>3</sub>	18,9	20,1	21,1	21,5	22,1	22,5	22,7	22,9	23,1	23,2	23,3	23,6	23,7
Э	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu
ΔH <sup>o</sup> <sub>f</sub> , (ккал/моль)	Э(OH) <sub>3</sub>	361		360		359		358		356			
Э		Pr		Nd		Sm		Gd		Dy			

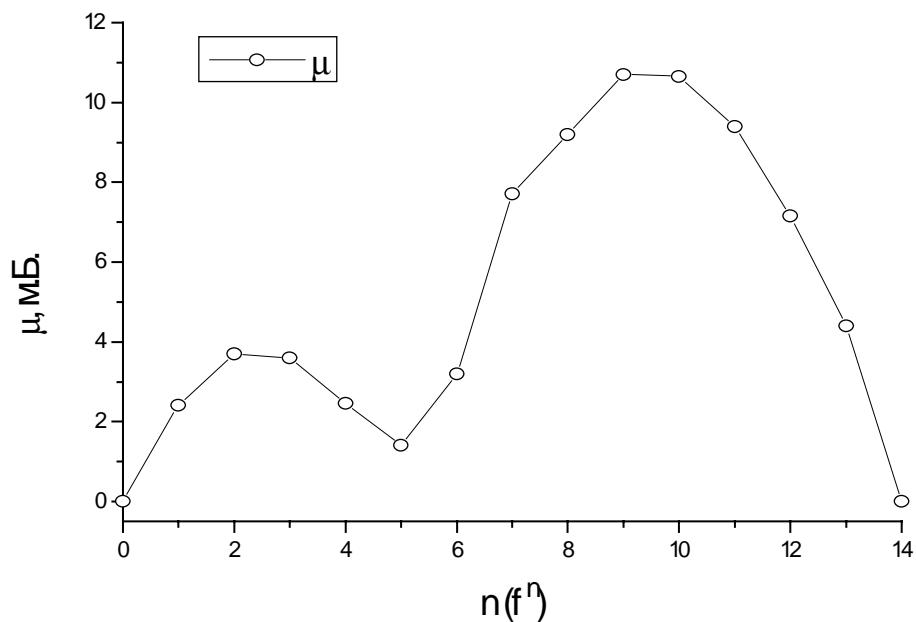


Рис.9. Значения магитных моментов для РЗЭ<sup>3+</sup>.

Ион Э <sup>3+</sup>	Терм	окраска	Ион Э <sup>3+</sup>	Терм
La	$^1S_0$	бесцветная	Lu	$^1S_0$
Ce	$^2F_{5/2}$	бесцветная	Yb	$^2F_{5/2}$
Pr	$^3H_4$	зеленая	Tm	$^3H_4$
Nd	$^4I_{9/2}$	красно-фиолетовая	Er	$^4I_{15/2}$
Pm	$^5I_4$	розовая, желтая	Ho	$^5I_8$
Sm	$^6H_{5/2}$	желтая	Dy	$^6H_{15/2}$
Eu	$^7F_0$	бледно-розовая	Tb	$^7F_6$
Gd	$^8S_{7/2}$	бесцветная	Gd	$^8S_{7/2}$

$\text{M}_2\text{O}_3$ ;       $\text{CeO}_2$        $\text{Tb}_4\text{O}_7$  ( $\text{TbO}_{1,71}$  -  $\text{TbO}_{1,81}$ )  $\text{TbO}_2$        $\text{EuO}; \text{SmO}$

## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 499-502, 603-611.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 500-524.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр. 71-91.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 67-96.

## **Дополнительная литература.**

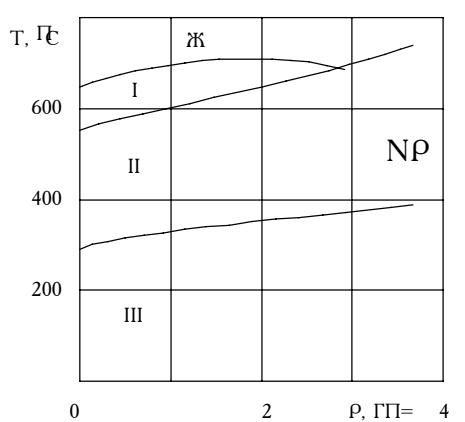
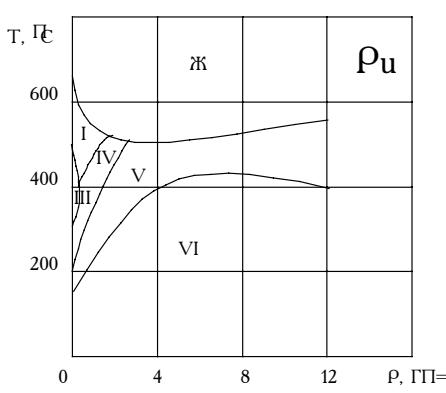
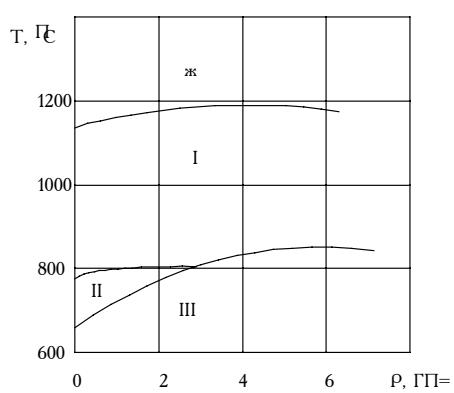
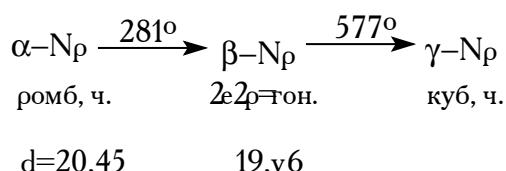
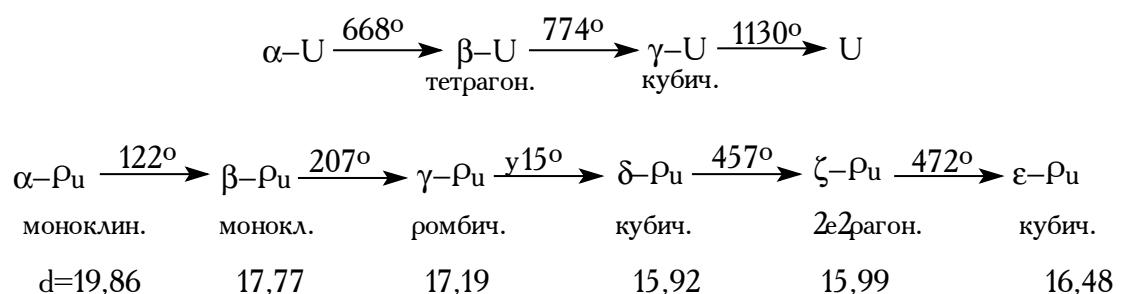
- 1.”Координационная химия редкоземельных элементов” (под ред. В.И.Спицына, Л.И.Мартыненко), М., МГУ, 1979.
- 2.”Лантаноиды и актиноиды” (под ред. К.У.Бегналла), М., “Атоиздат”, 1977.

## 2Л24. Химия актинидов.

Эл-т	N пп	[ ]	T <sub>1/2</sub>	эл.конф.	r <sub>мет.</sub> , Å	rM <sup>III</sup> , Å	rM <sup>IV</sup> , Å
Ac	89	227	21,7 года	6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>		1,11	
Th	90	232	1,4•10 <sup>10</sup> лет	6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	1,79		0,99
Pa	91	231	3,28•10 <sup>5</sup> лет	5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>1</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	1,63		0,96
U	92	238	4,5•10 <sup>9</sup> лет	5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1,56	1,03	0,92
Np	93	237	2,2•10 <sup>6</sup> лет	5f <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup> 5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1,55	1,01	0,93
Pu	94	242	3,8•10 <sup>5</sup> лет	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	1,59	1,00	0,92
Am	95	243	8•10 <sup>3</sup> лет	5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	1,73	0,99	0,89
Cm	96	244	17,6 лет	5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1,74	0,98	0,88
Bk	97	249	100 дней	5f <sup>8</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup> 5f7s <sup>2</sup>	1,70		
Cf	98	252	2,2 года	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	1,86		
Es	99	253	~10 дней	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	1,86		
Fm	100	257	~10 дней	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>			
Md	101	256	~100 дней	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>			
No	102	256	10 минут	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>			
Ir	103	260	~10 сек	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>			

## Свойства простых веществ.

	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	d, г/см <sup>3</sup>
Th	1750	4850	11,78
Pa	1552	4227	15,37
U	1130	3390	19,05
Np	640	3235	20,45
Pu	640	3230	19,86
Am	1170	2600	13,67
Bk	1340		13,51
Cf	986		14,78
Es	900		
Fm	860		



a)

б)

B)

Рис.1. Р - Т диаграммы а)U, б) Ru, в) Nr.

## Проявляемые степени окисления актинидов.

ст.ок.	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Bk	Cf	Es	Fm	Md
No												
M <sup>II</sup>							(2)		(2)	(2)	2	2
<b>2</b>												
M <sup>III</sup>	<b>3</b>		(3)	3	3	3	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
(3)												
M <sup>IV</sup>		<b>4</b>	4	4	4	<b>4</b>	4	4	4	4		
M <sup>V</sup>			<b>5</b>	(5)	<b>5</b>	5	5	5				
M <sup>VI</sup>				<b>6</b>	6	6	(6)					
M <sup>VII</sup>					7	7						

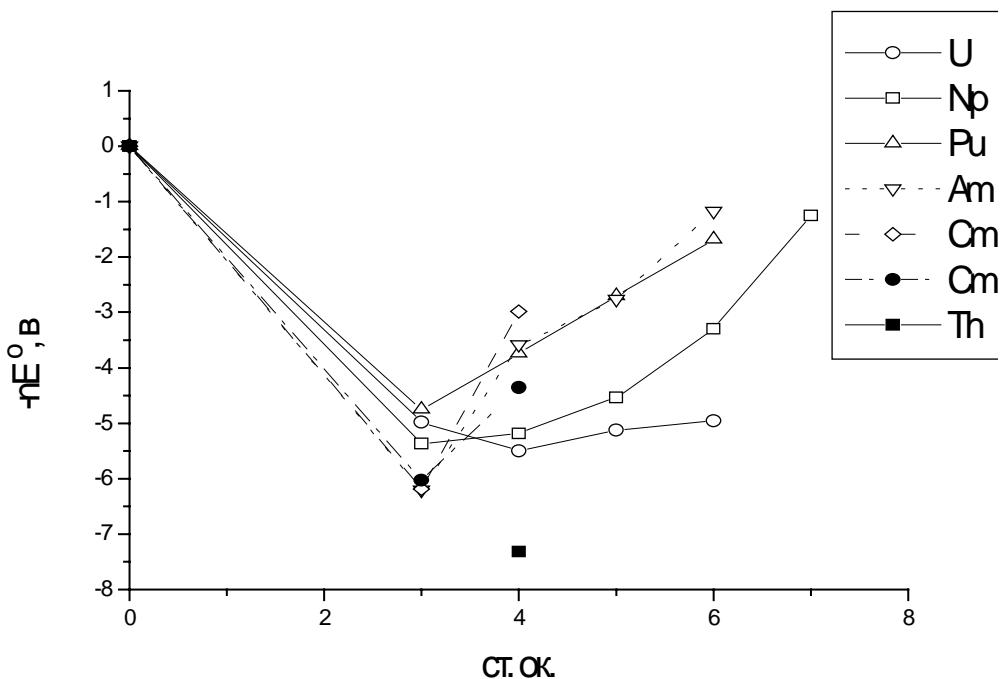


Рис.2. Диаграммы Фроста актинидов.

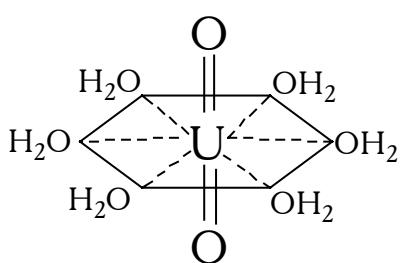
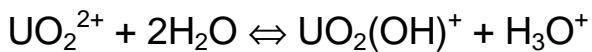
$\mathcal{E}O_2^{n+}$  ( $n = 1, 2, 3$ )  $\mathcal{E} = Pa, U, Np, Pu, Am$ .

$O = \mathcal{E} = O$   $UO_2^{2+}$  - уранил

$180^\circ$

$UO_2(NO_3)_2 \bullet 6H_2O$  - уранил нитрат

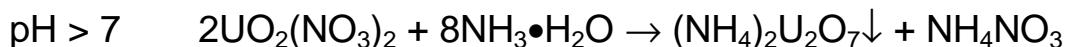
$[UO_2(H_2O)_6](NO_3)_2$



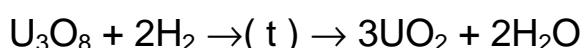
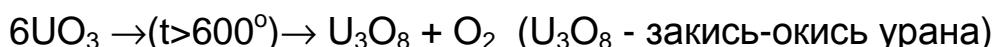
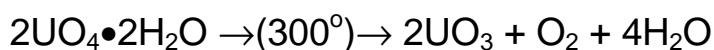
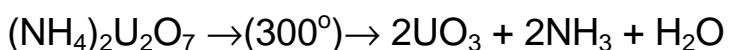
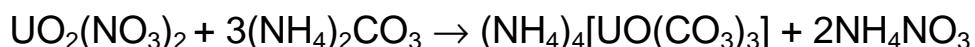
к.ч.  $\text{UO}_2^{2+}$  - 5,6; к.ч. U - 7,8

$\text{UO}_2^{2+}$ , U(IV), U(III) - жесткие кислоты

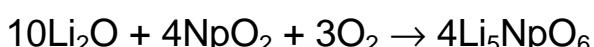
$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  - жесткие основания



диуранат аммония



**Э<sup>VII</sup>** Н.Н.Крот, А.Д.Гельман, В.И.Спицын (~1967 г., ИФХ АН СССР)



## Оксиды.

Эл - т	+6		+5	+4	+3	+2
Th				$\text{ThO}_2$		
Pa			$\text{Pa}_2\text{O}_5$	$\text{PaO}_2$		$\text{PaO}$
U	$\text{UO}_3$	$\text{U}_3\text{O}_8$	$\text{U}_2\text{O}_5$	$\text{UO}_{2\pm\delta}$		$(\text{UO})$
Np		$\text{Np}_3\text{O}_8$	$\text{Np}_2\text{O}_5$	$\text{NpO}_2$		$\text{NpO}$
Pu		$\text{Pu}_3\text{O}_8$		$\text{PuO}_2$	$\text{Pu}_2\text{O}_3$	
Am				$\text{AmO}_2$	$\text{Am}_2\text{O}_3$	
Bk				$\text{BkO}_2$	$\text{Bk}_2\text{O}_3$	
Cf				$\text{CfO}_2$	$\text{Cf}_2\text{O}_3$	
Es				$\text{EsO}_2$		

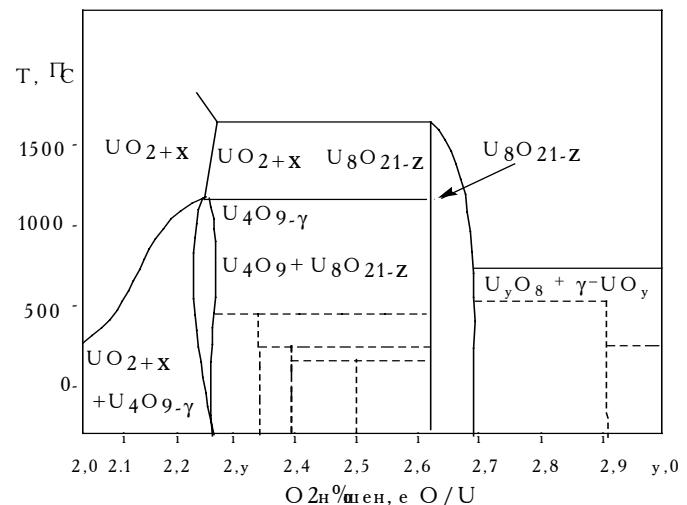
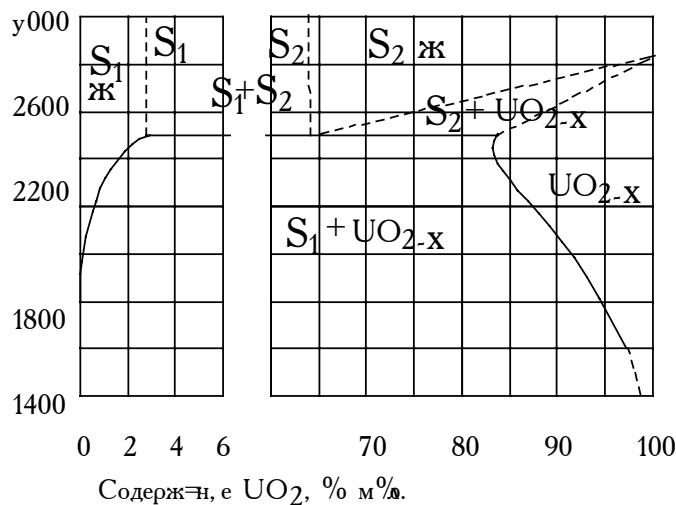


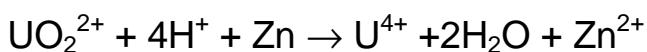
Рис.3. Т - х диаграммы U - О.

$\Theta^V$        $\Theta O_2^+$  ( $\Theta = \text{Pa, Np, Pu, Am}$ )

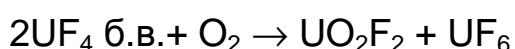
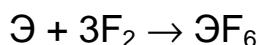


$\text{Э}^{\text{IV}}$        $\text{ЭO}_2$ ,  $\text{ЭГ}_4$ ,  $\text{Э(RCOO)}_4$ ,  $[\text{ЭF}_7]^{3-}$ ,  $[\text{Э(CO}_3)_4]^{4-}$

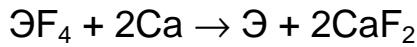
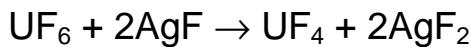
$\Theta = \text{Th, U, Np, Pu, Am.}$



## Гексафториды актинидов $\text{ЭF}_6$ ( $\text{Э} = \text{U, Np, Pu}$ ).



	U	Np	Pu
$\Delta H_f^{\circ}$ , ккал/моль	516	472	460
$I_{\text{Э} - \text{F}, \text{A}}$	2,00	1,98	1,97
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	64 (давл.)	55	52
$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	57 (возг.)	55	62

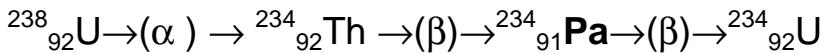


Получение акитинидов.

**U** (1789 г) М.К. Клапрот ( $\text{UO}_3$ )  
 (1841 г) Б.Пелиго (U металл.)

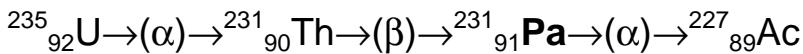
**Th** (1829 г) Я.Берцелиус ( $\text{ThO}_2$ )

**Pa** (1913 г) К.Фаянс



$$t_{1/2} = 6,6 \text{ часа}$$

1916 г. О.Ган, Л.Майтнер, Р.Содди, Д.Кренстан.



$$t_{1/2}=32\ 800 \text{ лет}$$

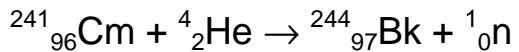
**Np** (1940 г.) Е.МакМиллан, Р.Абельсон  
 $^{238}_{92}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow [^{239}_{92}\text{U}] \rightarrow (\beta) \rightarrow ^{239}_{93}\text{Np} \quad t_{1/2} = 2,35 \text{ дня}$

**Pu** (1940 г.) Г.Сиборг, Е.МакМиллан, Дж.Кеннеди, А.Вол  
 $^{238}_{92}\text{U} + ^2_1\text{H} \rightarrow (\beta) \rightarrow ^{240}_{94}\text{Pu}$

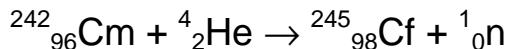
**Am** (1944 г.) Г.Сиборг, Р.Джейлес, Л.Морган, А..Гиорсо  
 $^{239}_{94}\text{Pu} + ^1_0\text{n} \rightarrow (\beta) \rightarrow ^{240}_{95}\text{Am}$

**Cm** (1944 г.) Сиборг, Джеймс  
 $^{239}_{94}\text{Pu} + ^4_2\text{He} \rightarrow ^{242}_{96}\text{Cm} + ^1_0\text{n}$

**Bk** Сиборг, Томсон, Гиорсо

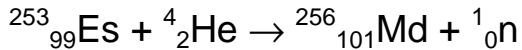


**Cf** Сиборг, Гиорсо, Страт.



**Es, Fm** выделены из продуктов взрыва водородной бомбы

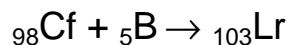
**Md** Гиорсо, Сиборг, Харвей, Томсон



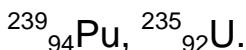
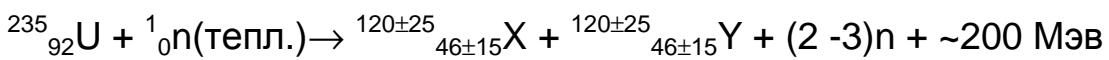
**No** Сиборг, Волтон



**Lr** Гиорсо, Сиккеленд, Ларш, Латимер.



О.Ган, Л.Мейтнер;



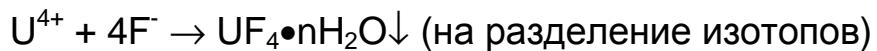
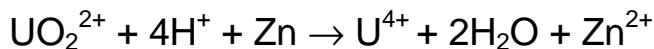
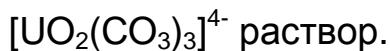
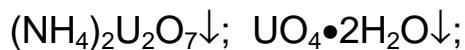
Процессы получения и переработки урана.

1. Извлечение урана из природных руд, очистка урана.

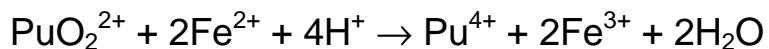
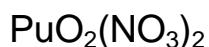
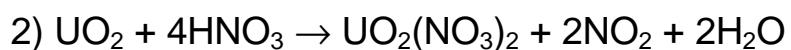
2. Разделение (обогащение) изотопов урана:  $^{235}\text{U}$  (0,7%),  $^{238}\text{U}$  (~99,3%).

(Диффузия, газовое центрифугирование, селективное лазерное возбуждение).

3. Переработка (регенерация) ядерного горючего.



$\text{UO}_2$  (ТВЭЛы - тепловыделяющие элементы)



## **Литература.**

1. Н.С.Ахметов, “Общая и неорганическая химия”, М., “Высшая школа”, 1988, стр. 611-619.
2. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон, “Современная неорганическая химия”, М., “Мир”, 1969, ч.3, стр. 525-571.
3. Б.В.Некрасов, “Основы общей химии”, М., “Химия”, 1974, т.2, стр.91-111.
4. В.И.Спицын, Л.И.Мартыненко, “Неорганическая химия”, М., МГУ, 1994, ч.2, стр. 194-201.

## **Дополнительная литература.**

1. “Химия актиноидов” (под ред. Дж.Кац, Г.Сиборг, Л.Морсс), т.1, М., “Мир”, 1991.
2. М.П.Мефодьева, Н.Н.Крот, “Соединения трансурановых соединений”, М., “Наука”, 1987.
3. “Лантаноиды и актиноиды” (под ред. К.У.Бегналла), М., “Атомиздат”, 1977.