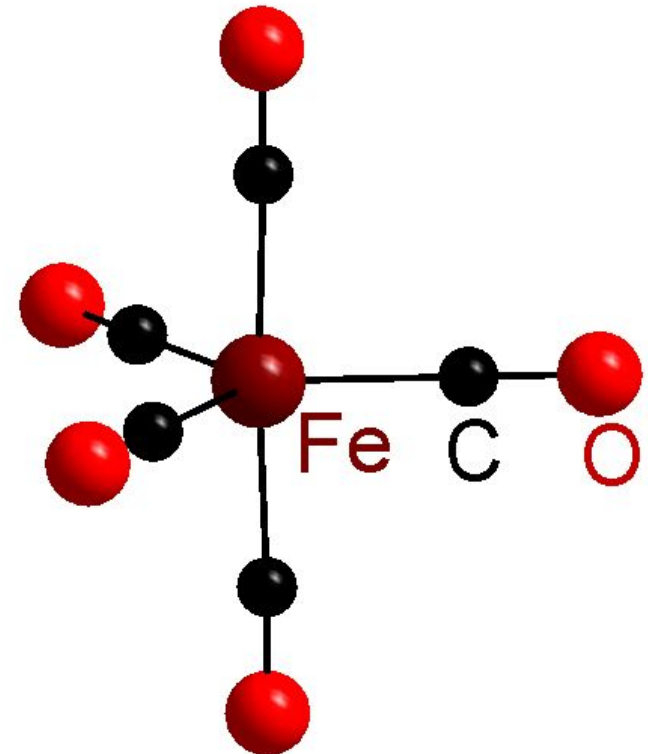
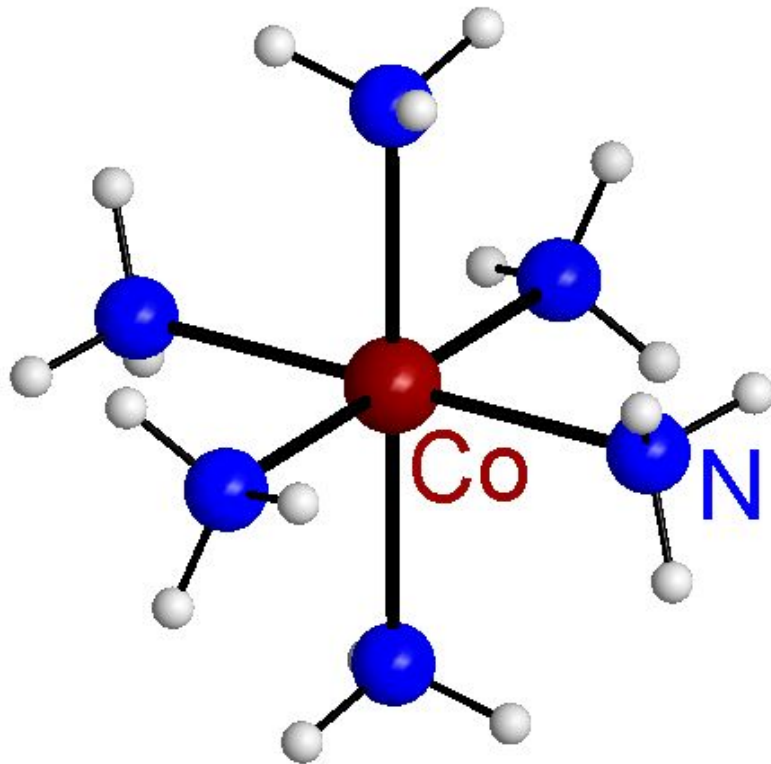


Координационные соединения

Комплекс означает центральный атом или ион (чаще всего металла), окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – комплекс;

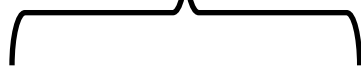
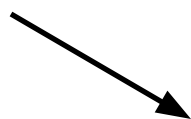
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение (соль);

$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – комплекс и комплексное соединение. ²

Строение комплексного соединения

Внешняя
сфера

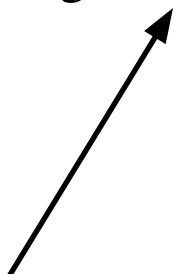
Внутренняя сфера



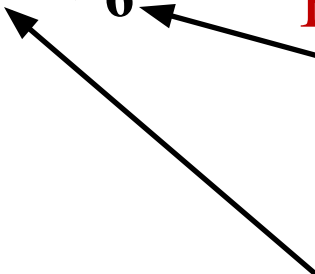
Координационное
число



Ион-комплексобразователь
(центральный атом)



Лиганды

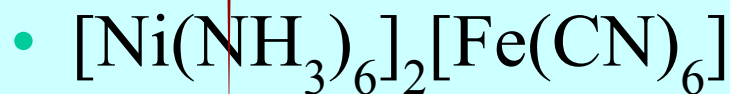
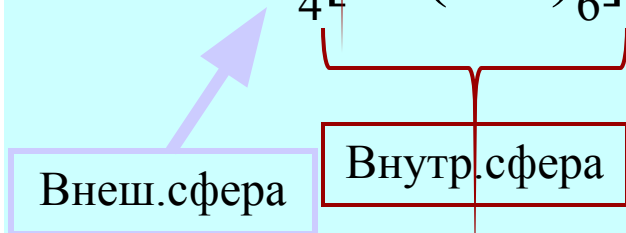
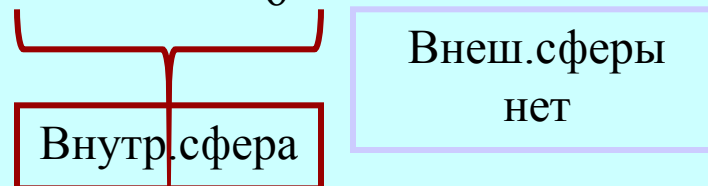
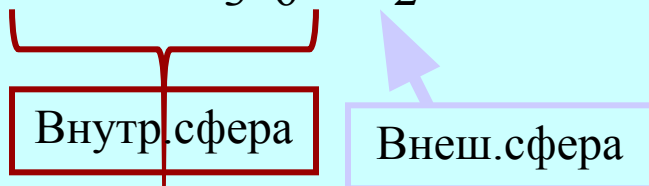


Строение комплексного соединения

Внутренняя сфера [комплекс]

Внешняя сфера (противоион)

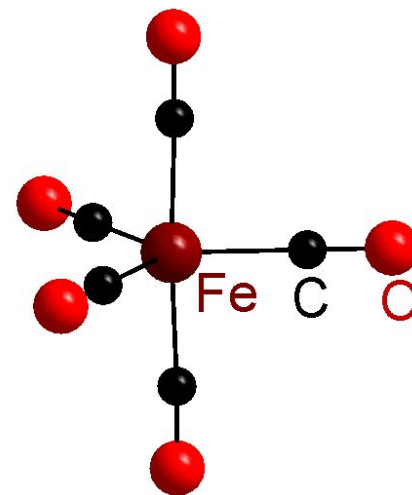
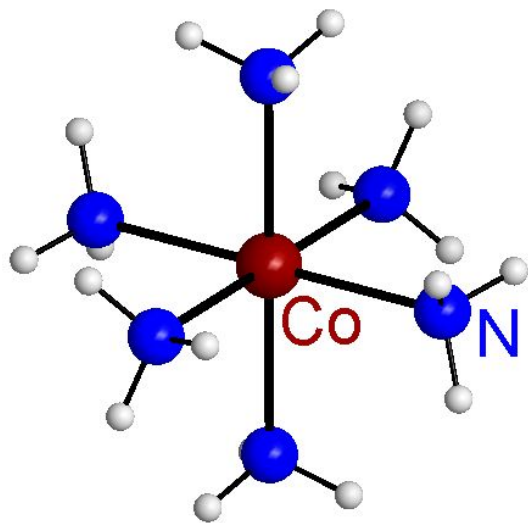
Примеры



Лиганд – ион или нейтральная молекула, которые связаны с центральным атомом и могут существовать независимо от комплекса.

Донорный атом – атом в лиганде, который непосредственно связан с центральным атомом.

Координационное число (КЧ) – число донорных атомов, которые связаны с центральным атомом.



- **Донорно-акцепторный механизм:** лиганд предоставляет электронную пару, а центральный атом вакантную орбиталь.



- **Координационные (комплексные) соединения особенно характерны** для d- и f-элементов (переходных элементов), у которых есть вакантные орбитали, и они способны принимать электронную пару от лиганда.

Примеры лигандов

Анионы бескислородных кислот:

F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- (фторо-лиганд и т.д.)...

Пример: $K_2[HgI_4]$ – *тетраиодомеркурат(II) калия*

Остатки (анионы) кислородсодержащих кислот:

CH_3COO^- – ацетато-лиганд;

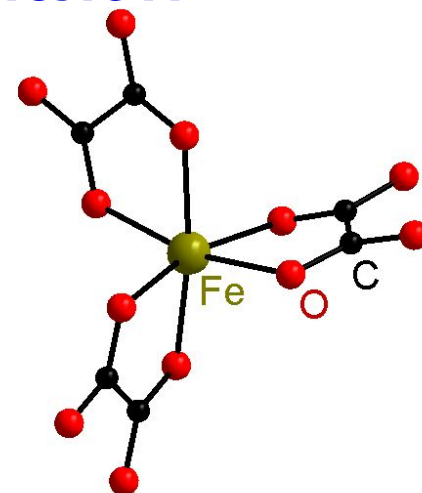
CO_3^{2-} – карбонато-лиганд;

$C_2O_4^{2-}$ – оксалато-лиганд;

SO_4^{2-} – сульфато-лиганд...

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –

триоксалатоферрат(III) калия



Электронейтральные молекулы:

H_2O – аква-лиганд;

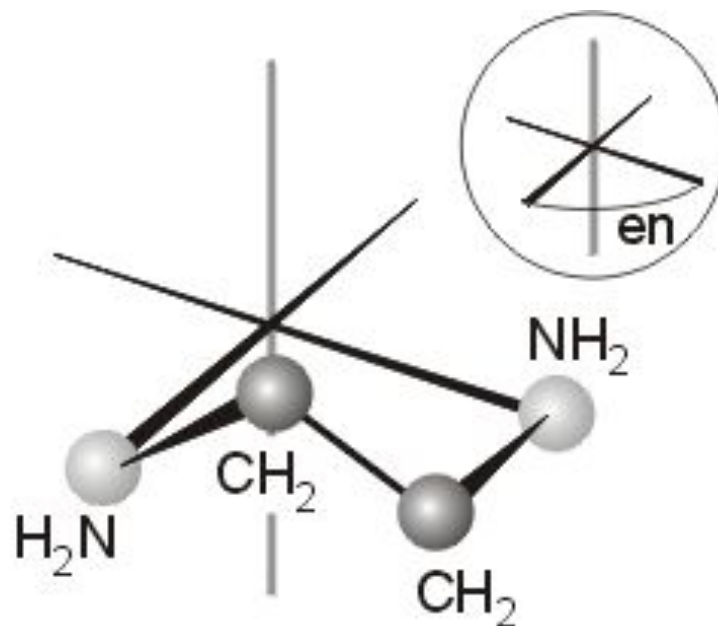
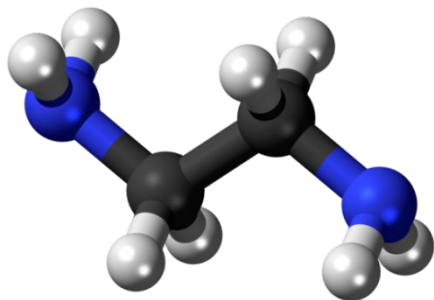
NH_3 – **ам**мин (лиганд);

$R-NH_2$ – амин (лиганд)...

$[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3$ – перхлорат *гексаакважелеза(III)* 7

Полидентатные лиганды (*dentis – лат. «зуб»*) – содержат несколько донорных атомов и занимают несколько позиций в координационной сфере.

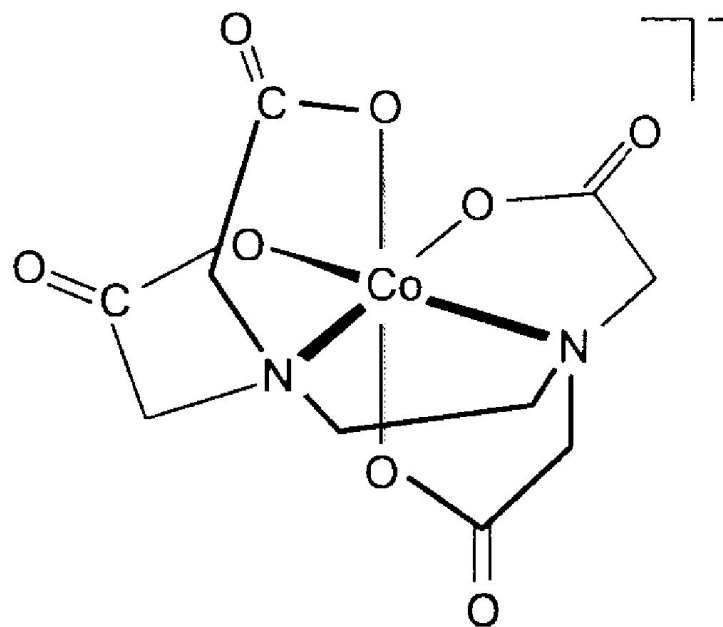
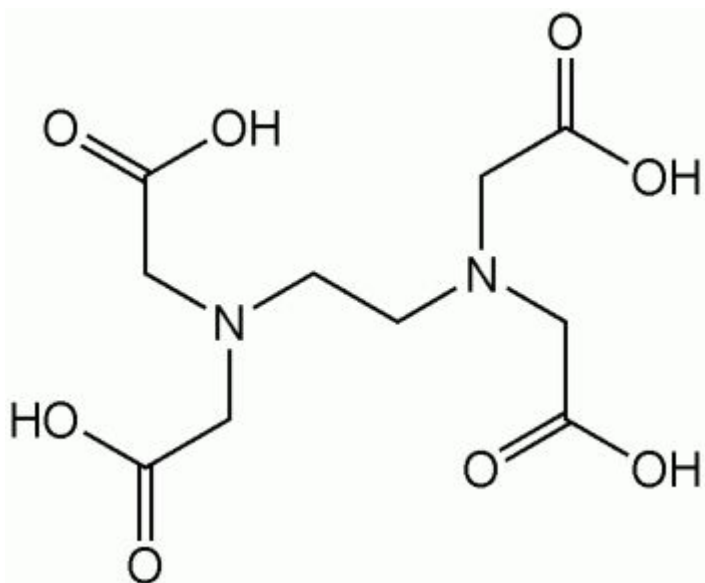
Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (*от греч. «клешня»*) – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



Этилендиамин ($C_2H_4(NH_2)_2$)

**Этилендиаминтетрауксусная кислота.
Этилендиаминтераацетато (edta)-лиганд.**

6 донорных атомов!



Изомерия комплексных соединений

ИЗОМЕРИЯ

(от др.-греч. ἴσος – «равный», μέρος – «доля, часть»)

Явление, заключающееся в существовании химических соединений (изомеров),

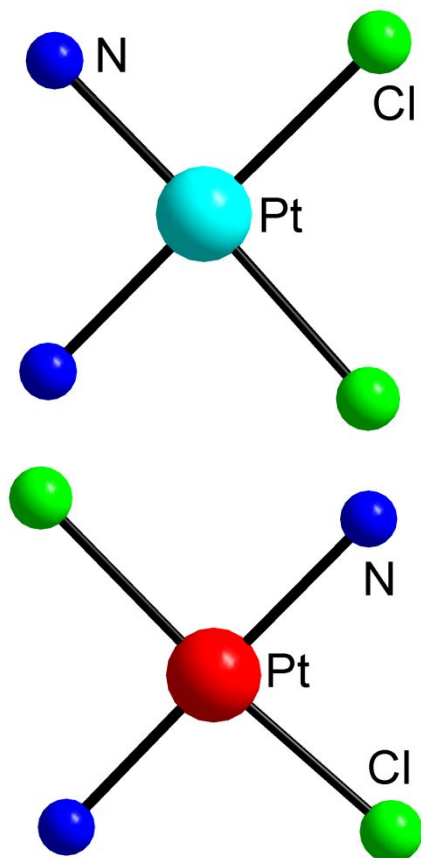
одинаковых по составу и молекулярной массе,

но различающихся по строению или

расположению атомов в пространстве

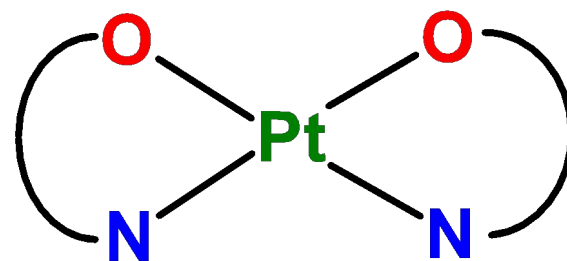
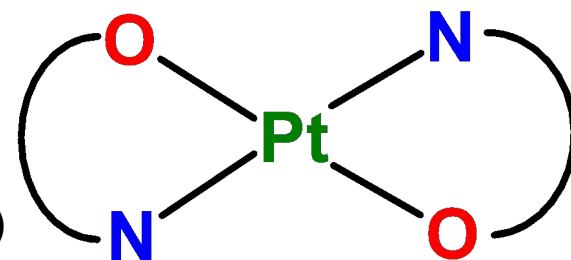
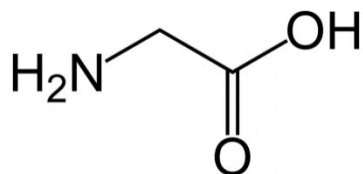
и, вследствие этого, по свойствам.

Геометрическая изомерия



Цис- и транс- изомеры,
для квадратных частиц.

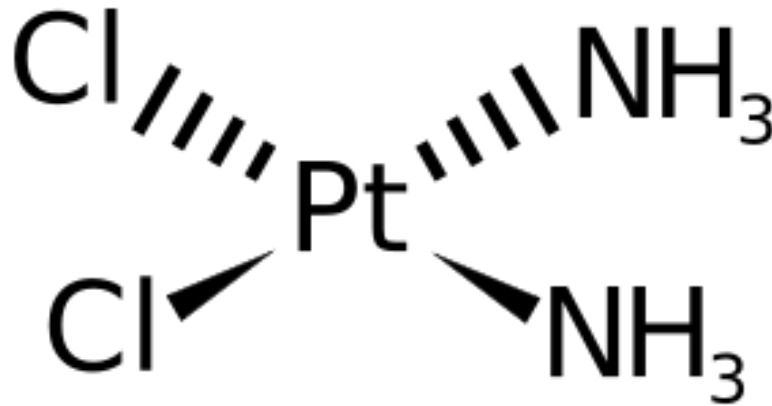
Глицин
(аминоуксусная кислота)



$[\text{Pt}(\text{Gly})_2]$ – диглицинатоплатина (II)
Транс- менее растворим в воде, чем
цис-изомер.

ЦИСПЛАТИН

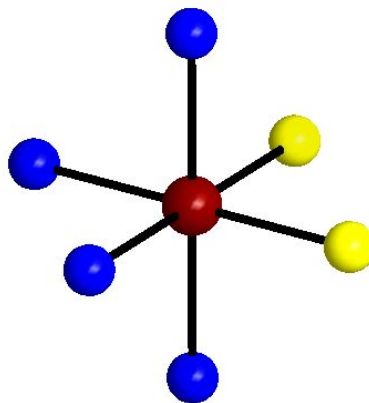
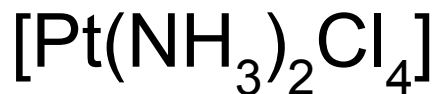
Обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. В основе биологических свойств, по общепризнанному мнению, лежит способность соединения образовывать прочные специфические связи с ДНК.



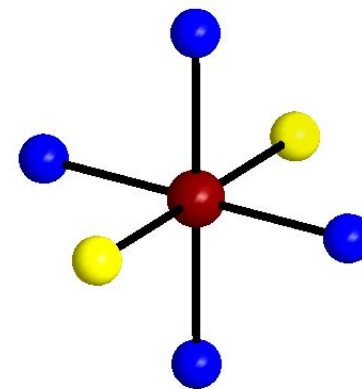
Этот комплекс платины в настоящее время широко применяется в медицине как противораковое средство. Противораковая активность цисплатина была обнаружена в 1969 году.

Геометрическая изомерия

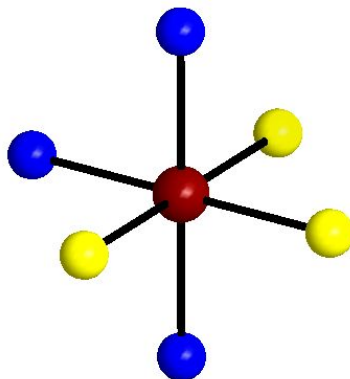
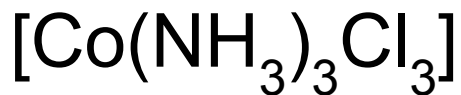
Для октаэдрических частиц



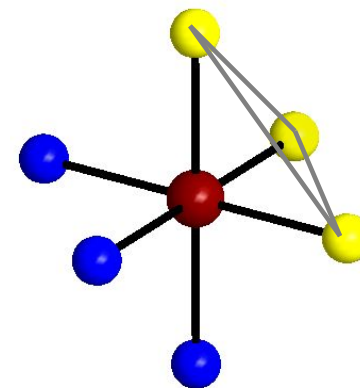
цис- (cis-)



транс- (trans-)



ос- (mer-) реберный



гран- (fac-) граневой

Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.



Частный случай ионизационной изомерии –
гидратная изомерия

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – три изомера (различные химические свойства)

Соединение	Цвет
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	Фиолетовый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Темно-зеленый

Связевая изомерия

Характерна для комплексов с **амбидентными** лигандами.

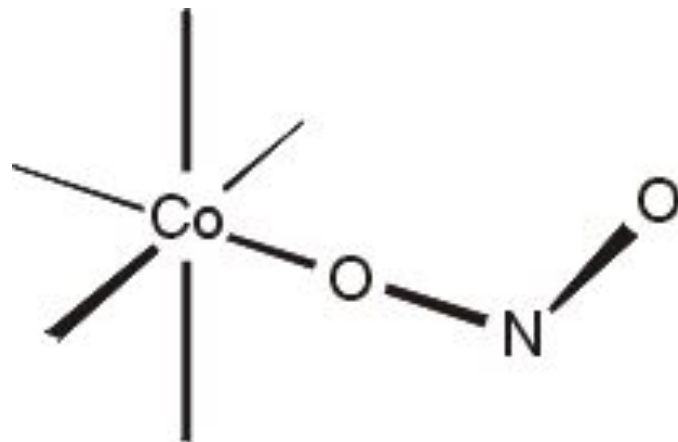
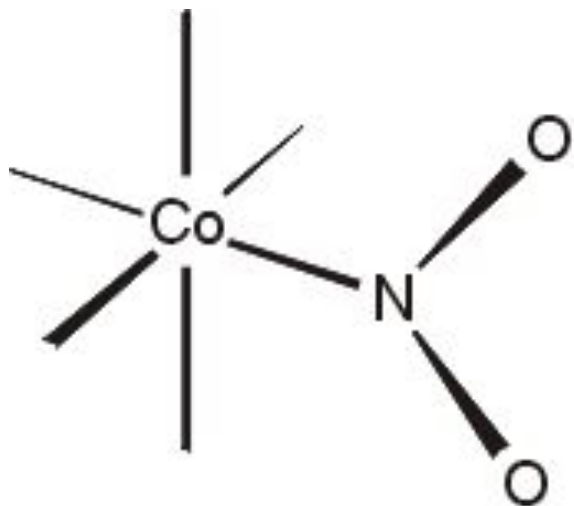
Амбидентный лиганд – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Остаток азотистой кислоты – нитрит ион

Нитро-



Нитрито-



Координационная изомерия

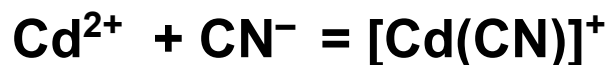
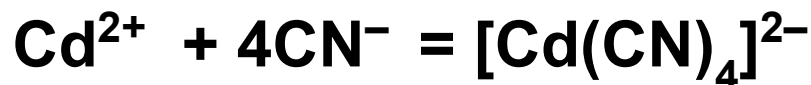
для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – фиолетовый цвет
тетрахлороплатинат тетрааммина меди(II)

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ – желто-коричневый цвет
тетрахлорокупрат тетрааммина платины(II)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ



$$K_1 = [\text{Cd}(\text{CN})^+]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-];$$



$$K_2 = [\text{Cd}(\text{CN})_2]/[\text{Cd}(\text{CN})^+][\text{CN}^-];$$



$$K_3 = [\text{Cd}(\text{CN})_3^-]/[\text{Cd}(\text{CN})_2][\text{CN}^-];$$



$$K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}(\text{CN})_3^-][\text{CN}^-].$$

K_1 , K_2 и т. д. – константы ступенчатого комплексообразования

β_i - суммарная (полная) константа образования

$$\beta_1 = K_1; \beta_2 = K_1 K_2; \beta_3 = K_1 K_2 K_3; \beta_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = [\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G < 0$ – условие самопроизвольного протекания реакции¹⁷

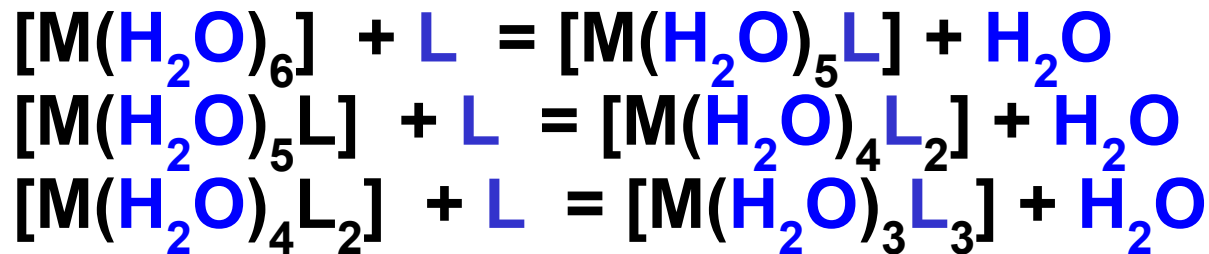
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

ОБЫЧНО: $K_1 > K_2 > K_3$ и так далее

Более строгая (более полная) форма записи:



Побочная подгруппа I группы периодической системы

H	He								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra								

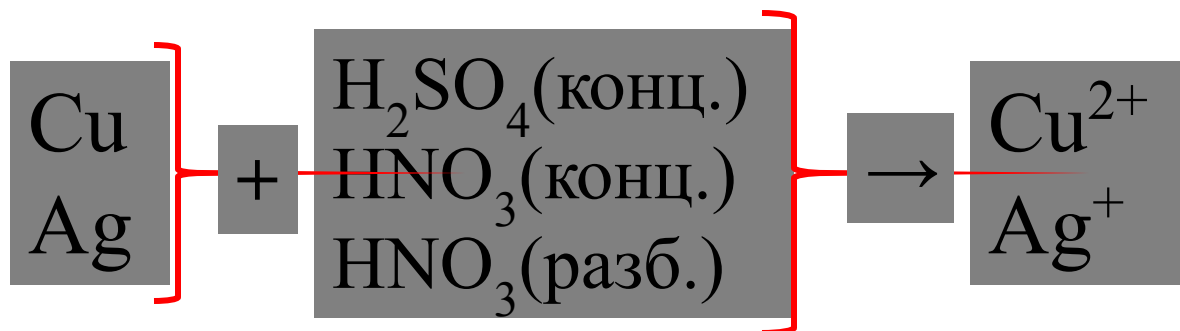
Cu Ag Au

	В-ные эл.	r (Э⁰), Å	r (Э⁺), Å	Степени окисления
Cu	3d¹⁰4s¹	1,28	0,77	0,+1,+2,(+3)
Ag	4d¹⁰5s¹	1,44	1,15	0,+1,(+2), (+3)
Au	4f¹⁴5d¹⁰6s¹	1,44	1,37	0,+1,+3,(+5)

В ЭХРН: ...**H** ... **Cu** ...**Ag** ...**Au**

	Cu²⁺/Cu	Ag⁺/Ag	[AuCl₄]⁻/Au
φ°, В:	+0,34	+0,799	+1,00

- ◆ $\Xi^{\text{IB}} + \text{H}_2\text{O} \neq$
- ◆ $\Xi^{\text{IB}} + \text{H}_3\text{O}^+ \neq$



Распространенность и минералы

- **Cu – 25 место**; CuFeS_2 (халькопирит), Cu_2S (халькозин), $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (азурин), $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (азурин), самородная Cu
- **Ag – 70**; Ag_2S (аргентин), самородное Ag
- **Au – 75**; самородное Au, Au_2Te (калавит)



$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахит)



самородное Ag²³

Открытие элементов

Известны с древнейших времен

Cu – гр. «кипрос» - остров Кипр.

Ag – гр. «аргос» - блестящий.

Au – лат. «аурум» - желтый;

название на русском

от др.инд. «сол» - солнце

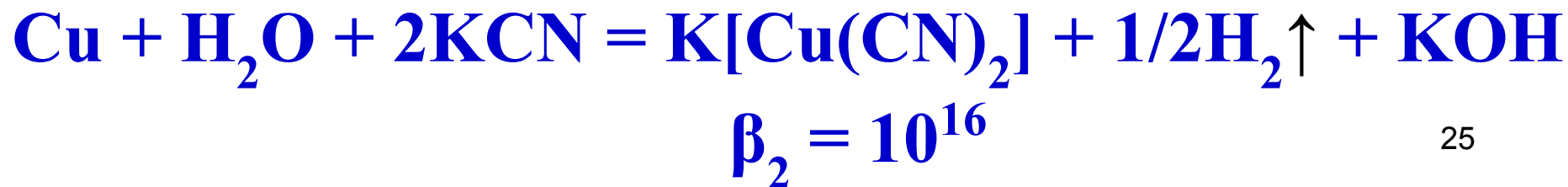


Получение



**Рафинирование: электролиз
растворение и осаждение Cu в
растворе CuSO_4**

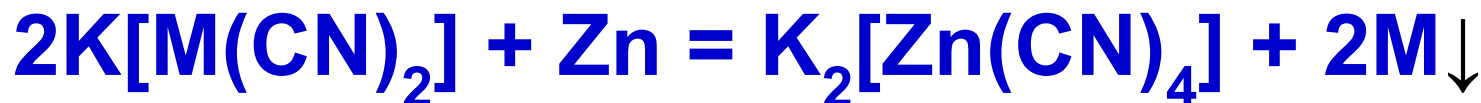
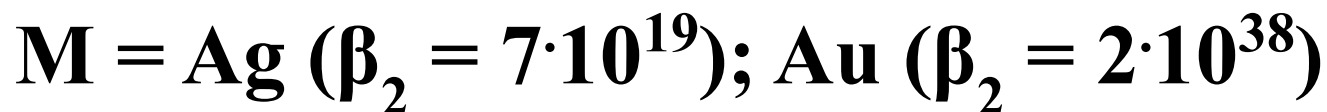
Извлечение при цианировании:



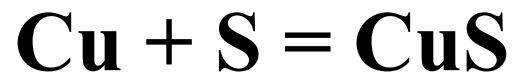
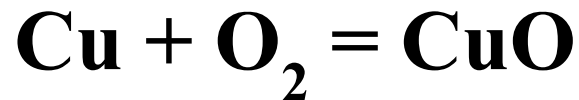
Получение

Цианидный способ для извлечения Ag и Au

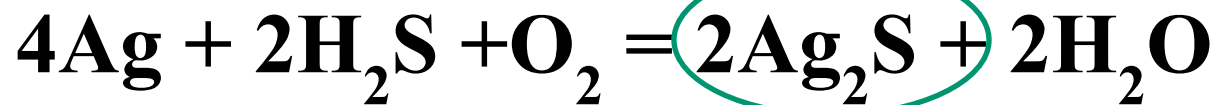
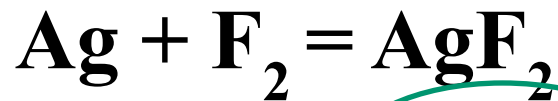
Разработан в 1843 г. в России



Свойства простых веществ

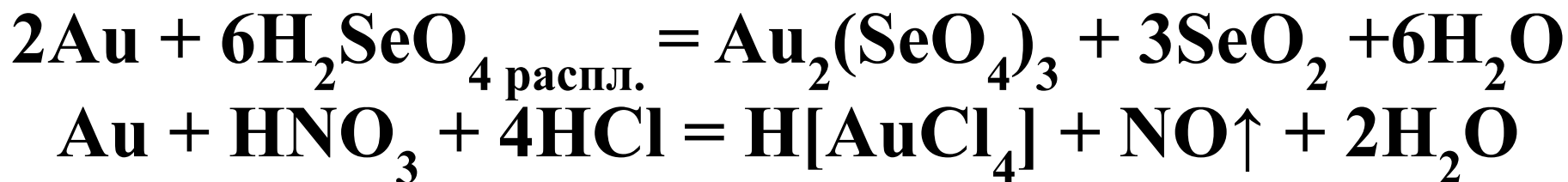
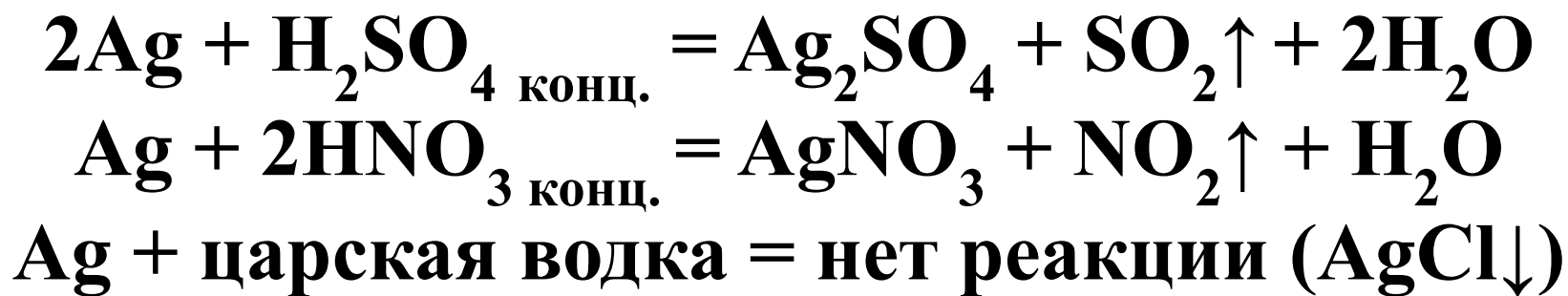
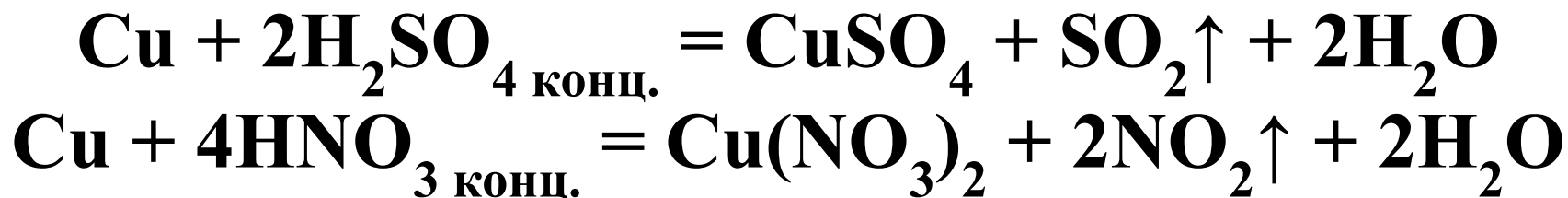


Почернение
серебра!



Устойчивы в щелочах (раствор, расплав)

Реакции с кислотами-окислителями



Оx-red свойства

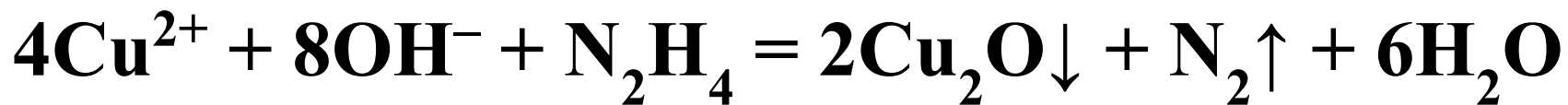
- 1) В кислой среде устойчивы Cu^{2+} и Ag^+ ;
- 2) В кислой среде диспропорционируют Cu^+ и Au^+ ;
- 3) Комплексообразование и образование нерастворимых соединений стабилизирует эти степени окисления;
- 4) Cu^{3+} , Ag^{3+} , Au^{3+} – сильные окислители, сила уменьшается в этом ряду.

Соединения Cu^+

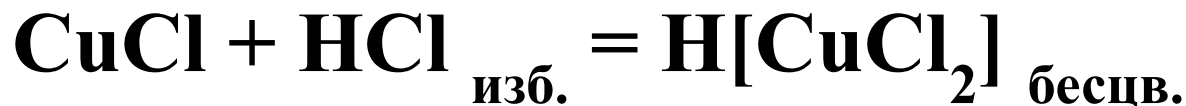
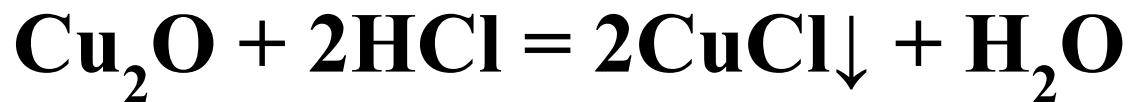
Эл. конфигурация: d^{10} ,

Почти все соединения бесцветны.

НО! Cu_2O – красного цвета.



Свойства:

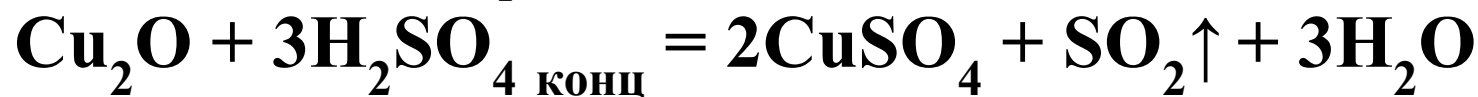
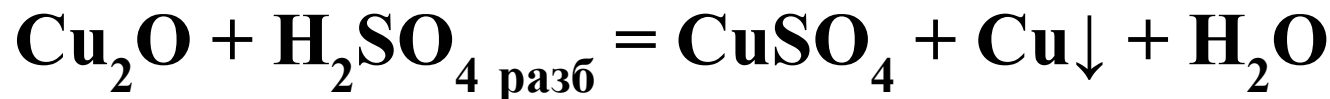


Соединения Cu^+

Н/р соли: CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$).

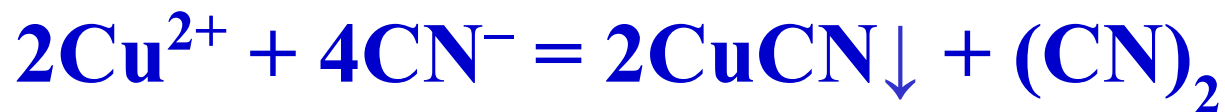
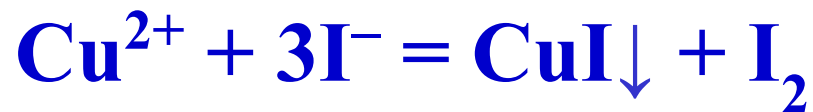
CuF – неизвестен.

Растворимые соли Cu^{\pm} в водных р-рах не сущ-ют!!!

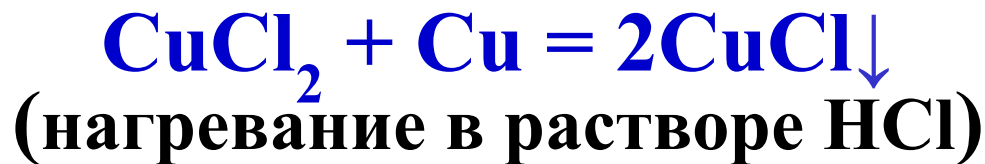


Соединения Cu^+

Получение нерастворимых солей:



(добавление KCN к кипящему раствору CuSO_4)

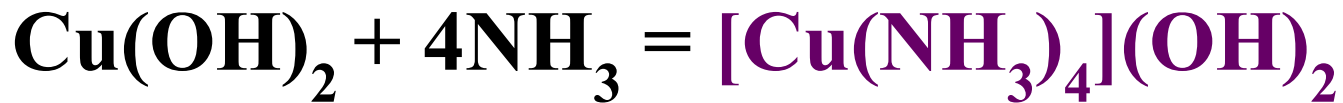
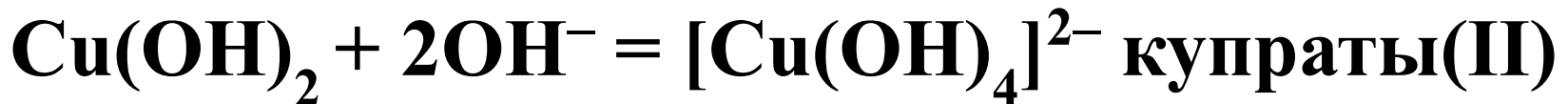
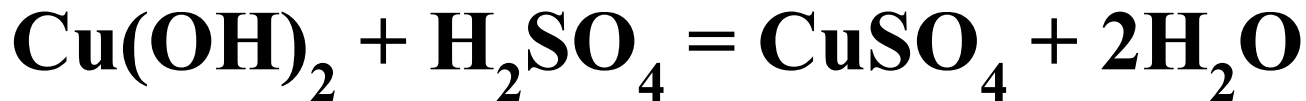


Устойчивы и растворимы комплексы:
 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuI}_2]^-$.

Соединения Cu^{2+}



Растворяется в кислотах и щелочах.



осаждение спиртом



Соединения Cu^{2+}

Нерастворимы в воде: CuS , CuCO_3

Растворимы в воде:

CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4, \text{ClO}_4, \text{OAc}$)

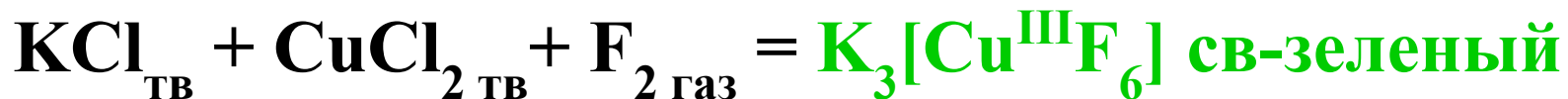
CuSO_4 – б/цв

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – голубой (медный купорос)

CuCl_2 – коричневый

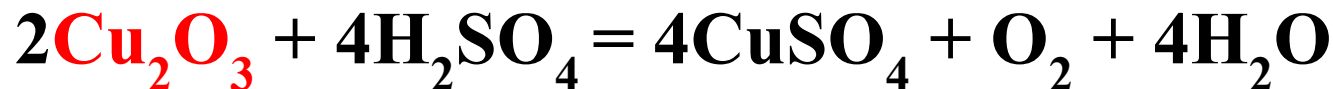
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – зеленый; в конц. р-рах зеленый, в разб. р-рах голубой

Соединения Cu^{3+}



Сильные окислители

Устойчивы в комплексах или щелочной среде

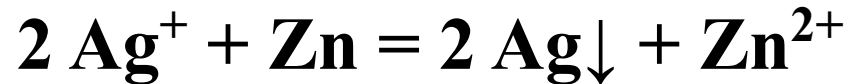


Соединения Ag^+

Ag^+ – окислительные свойства.

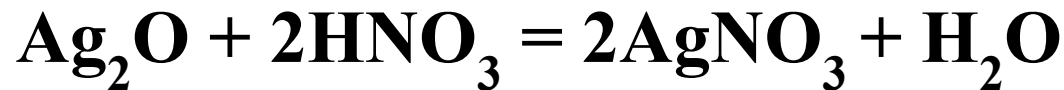
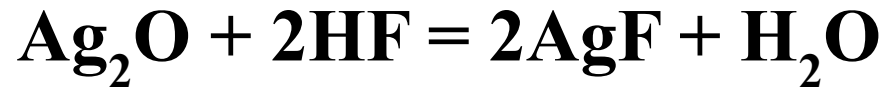
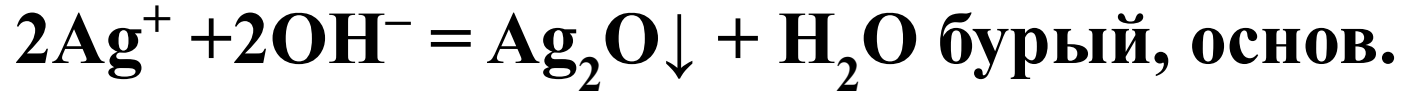


AgNO_3 – **ляпис, «адский камень»**, используется в медицине для прижигания и стерилизации ран.



$\text{Ag}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (глюкоза) – **«серебряное зеркало»**

Соединения Ag^+



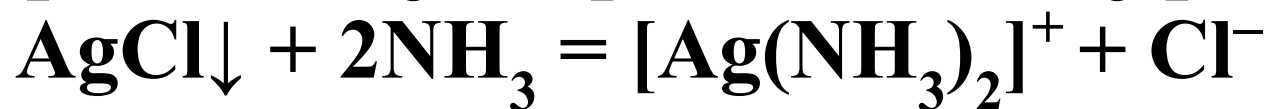
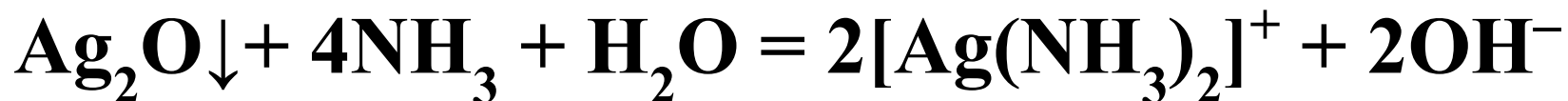
AgOH – очень неустойчив,

сильное основание.

Растворимые: AgNO_3 (практ. не гидролизуетя), AgF

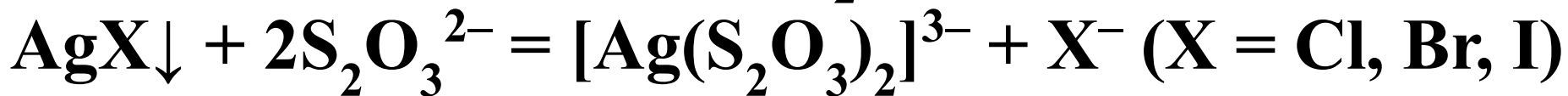
**Н/р соли: AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, 1/2\text{S}, 1/2\text{CO}_3,$
 $1/3\text{PO}_4, 1/2\text{CrO}_4$ и др).**

Комплексы Ag^+



$$\beta_2 = 10^7$$

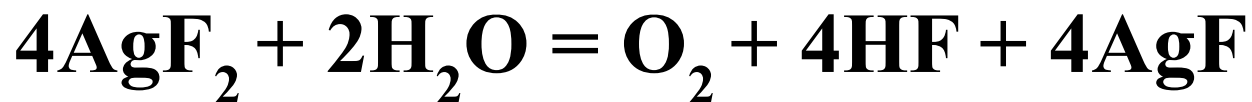
AgBr , AgI не растворимы в водном NH_3



$$\beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 10^{20}; \quad \beta_2([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 10^{13}$$

Ag^{2+} и Ag^{3+}

$\text{Ag} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$ очень сильный окислитель

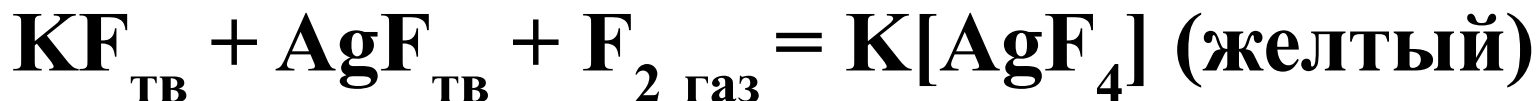
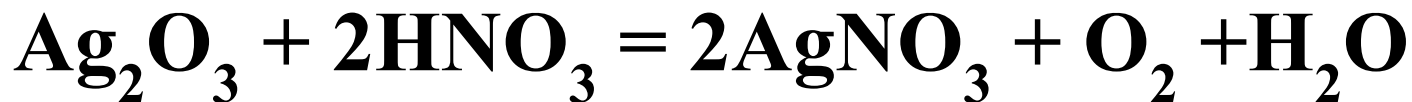


Стабилизация в комплексах $[\text{AgL}_4]^{2+}$

(L – амины, пиридин)

Анодное окисление Ag^+ в щелочных растворах:

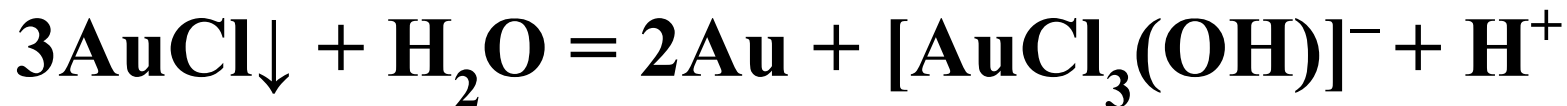
Ag_2O_3 – черный, оч. сильный ок.



Au⁺

Н/р соли: AuX (X = Cl, Br, I, CN).

Диспропорционируют даже н/р:



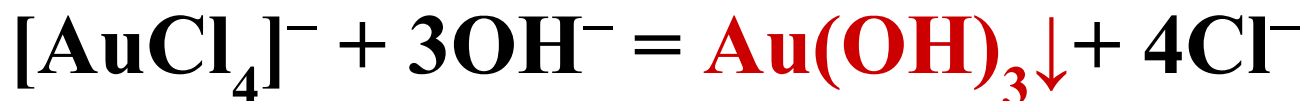
Устойчивые комплексы:



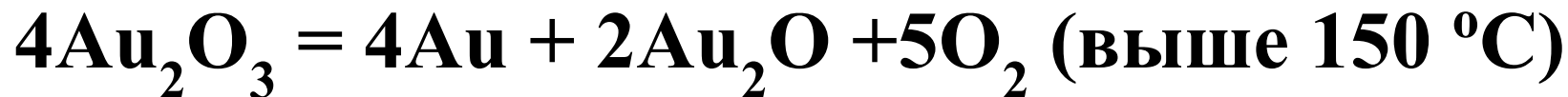
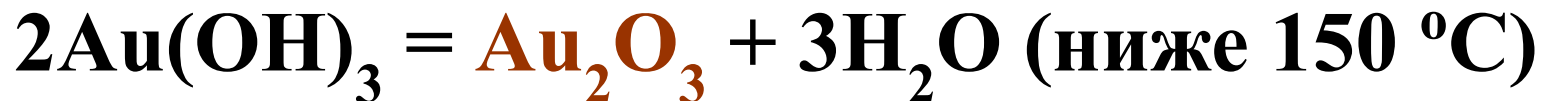
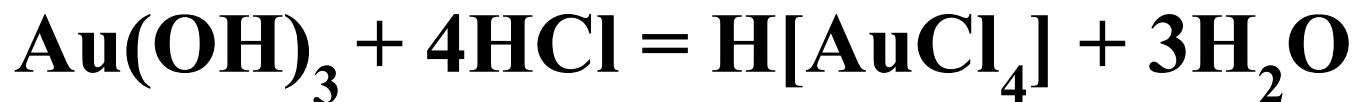
Au₂O и AuOH плохо охарактеризованы



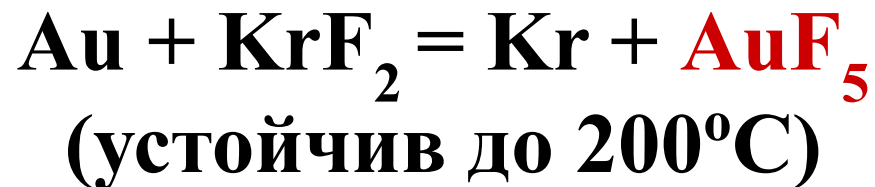
**Сильные окислители,
в основном, комплексы.**



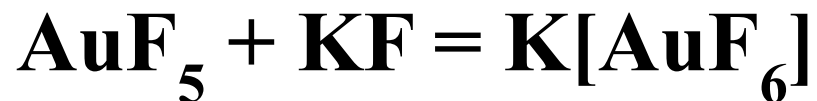
Красно-коричневый, амфотерный.



Au³⁺ и Au⁵⁺



Очень сильный окислитель, с фторидами образует гексафтораураты(V):



**Побочная подгруппа
II группы
периодической
системы**

H	He								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra								

Zn Cd Hg

	$r (\text{Э}^0), \text{Å}$	$r (\text{Э}^{2+}), \text{Å}$	Степени окисления
Zn	1,33	0,74	0,+2
Cd	1,54	0,95	0,+2
Hg	1,57	1,02	0,+1,+2

Валентные электроны:



Содержание в земной коре и минералы

- **Zn** – 24 место; ZnS (сфалерит), ZnO (цинкит).
- **Cd** – 48 место; CdS (гриноокит), CdCO₃ (отавит).
- **Hg** – 57 место, HgS (киноварь) и самородная ртуть.



Открытие элементов

- **Zn** – производство в Индии с XII века; сплав с медью (латунь) до н.э.; возможно от нем. Zinn (олово).
- **Cd** – 1817 г., нем. Штроемейер; греч. «кадмия» - цинковая руда.
- **Hg** – известна с ~1500 г. до н.э.; Меркурий – ближайшая к Солнцу планета; лат. Hydrargyrum – серебряная вода.

Получение

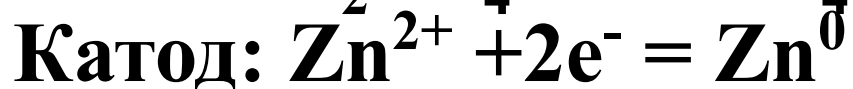
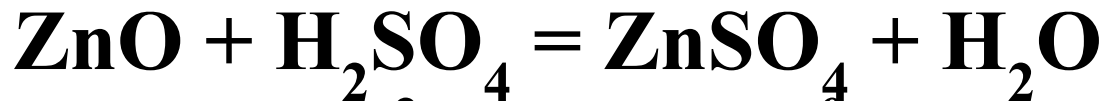
Zn и Cd

В природе: ZnS – сфалерит (цинковая обманка), Cd сопутствует Zn в рудах



Пирометаллургия: $\text{ZnO} + \text{C} = \text{CO} + \text{Zn}$
(1300 °C), Cd отделяют перегонкой

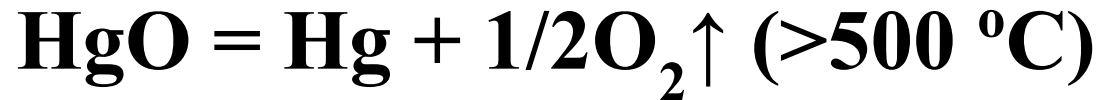
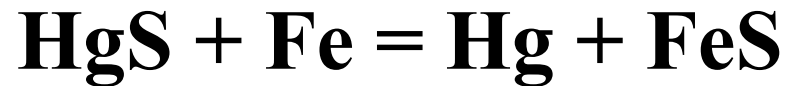
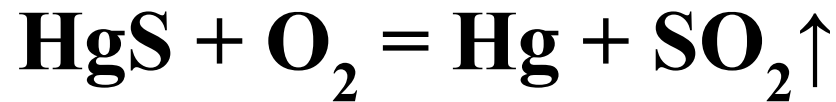
Гидрометаллургия:



Получение

Hg

В природе: HgS (киноварь), самородная ртуть



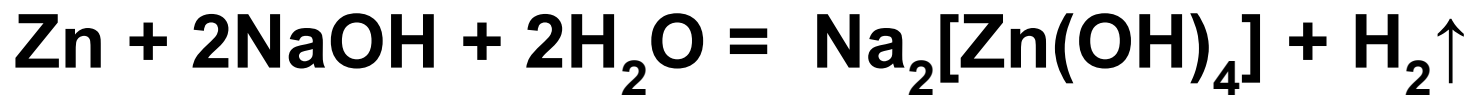
Свойства простых веществ

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M}), \text{В}$	$D, \text{г/см}^3$
Zn	420	906	-0,76	7,13
Cd	321	770	-0,40	8,65
Hg	-39	357	+0,85	13,55

Zn, Cd – активные металлы, мягкие, легкоплавкие, покрыты оксидной пленкой, не реагируют с водой.

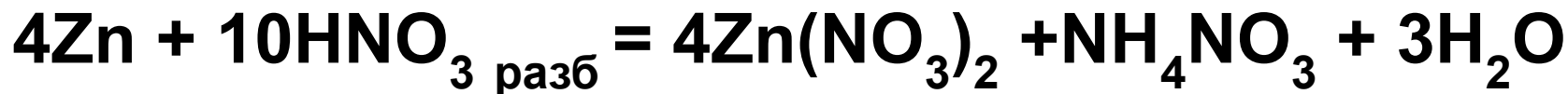
Свойства простых В-В

Реакции с неметаллами: O₂, S, галогены



Cd + NaOH = нет реакции

Кислоты окислители:



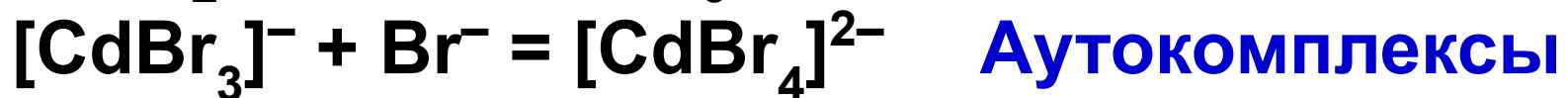
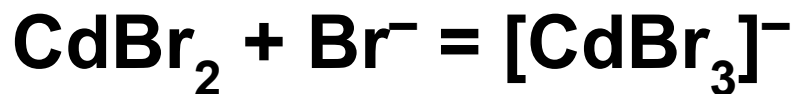
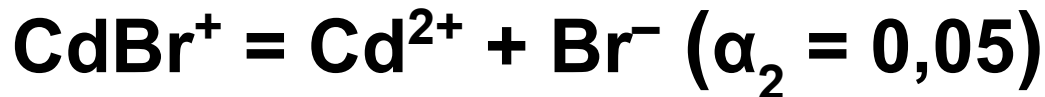
Сравнение соединений Zn и Cd

Сходство:

Растворимые соли: MX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4$)

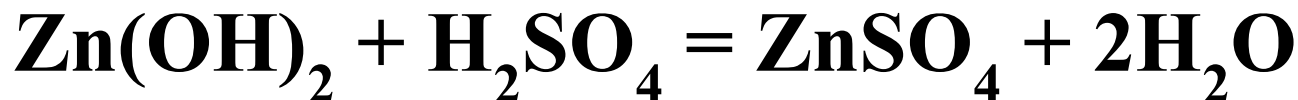
Н/р соли: $\text{M}(\text{CN})_2$ (белые), ZnS (белый), CdS (желтый)

Различие в поведении растворов в воде:



Оксиды/гидроксиды

- **ZnO/Zn(OH)₂ – амфотерные свойства:**



цинкат

- **CdO/Cd(OH)₂ – основные свойства:**

Как Zn, но реакции с конц. щелочами только при повышенной температуре

- **HgO/гидроксида нет!! – только основные свойства.**

Амальгамы



В зависимости от соотношения X и Y могут быть жидкими или твердыми.



Fe – не образует амальгамы

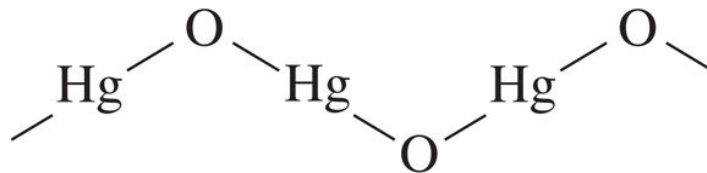
Химические свойства амальгам повторяют химические свойства металлов которые их составляют

Hg²⁺

$\text{Hg} + 1/2\text{O}_2 = \text{HgO}$ красный оксид (300 °С)

$\text{Hg}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{HgO}$ желтый оксид

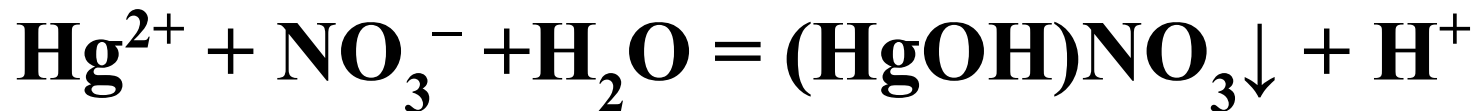
СОЛИ:



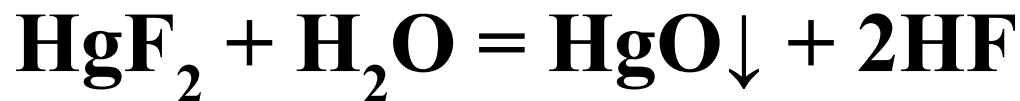
Растворимые, электролиты	Растворимые, слабые эл-ты	Н/р
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ HgF_2 HgSO_4 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	HgCl_2 (сулема) HgBr_2 $\text{Hg}(\text{CN})_2$	HgI_2 красный $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ бел. HgS черный и красный

Соли Hg^{2+}

Гидролиз сильных электролитов:

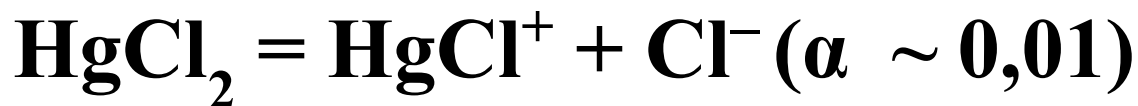


белый осадок растворим при добавлении кислот



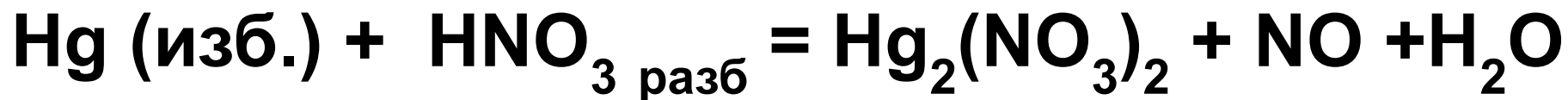
полный гидролиз

Гидролиз слабых электролитов:



$\text{Hg}(\text{CN})_2$ – не гидролизуется, раствор практически не проводит эл. ток.

Соли Hg_2^{2+} (ст.ок. 1+)



$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ или Hg_2O – НЕ СУЩЕСТВУЮТ

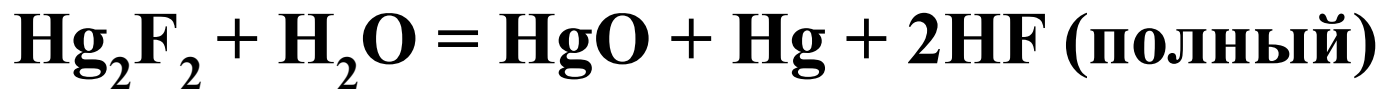
Соли Hg_2^{2+} (ст.ок. 1+)



Растворимые соли: $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, Hg_2F_2

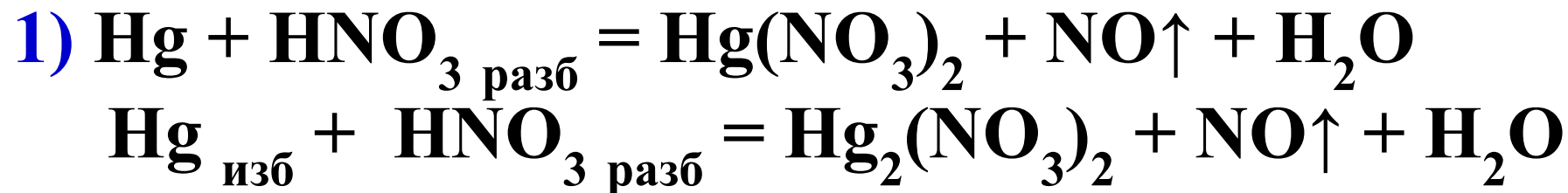
Нерастворимые соли: Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Гидролиз растворимых солей:

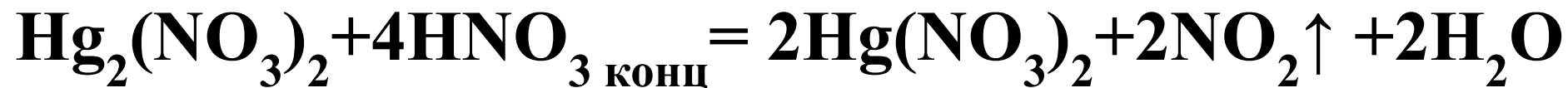


$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, Hg_2O , HgCN , Hg_2S – НЕ СУЩЕСТВУЮТ

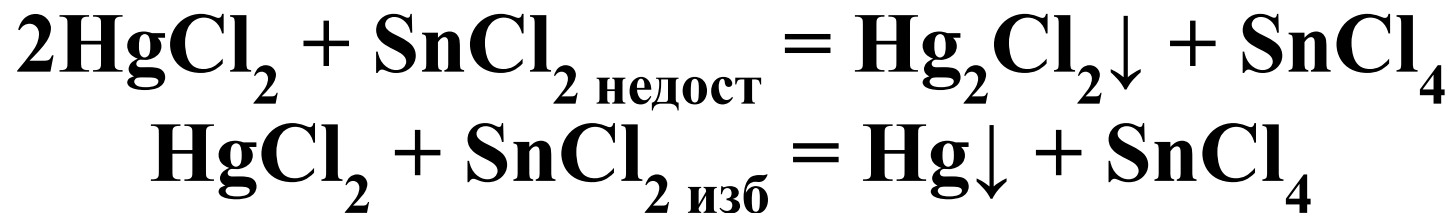
Оx-red реакции



2) Окисление:



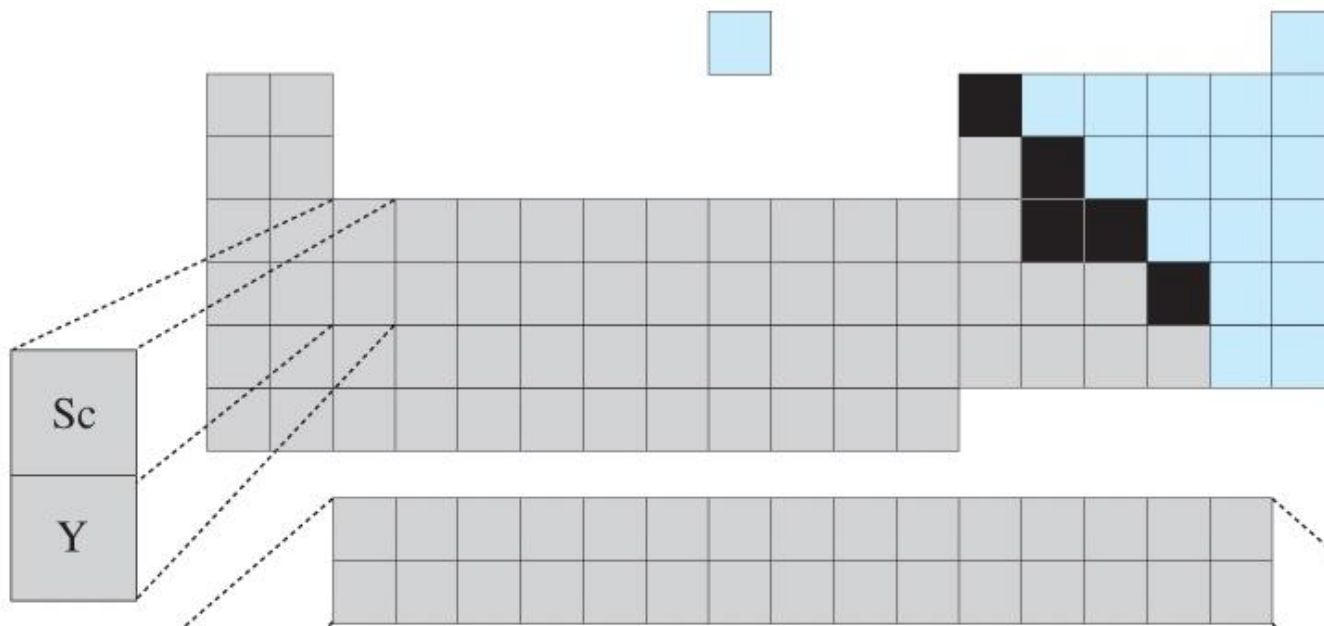
3) Восстановление:



Сравнение $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

Реагент	Hg^{2+}	Hg_2^{2+}
Cl^-	HgCl_2 (б/ц р-р)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ бел.
I^- (недост.)	$\text{HgI}_2 \downarrow$ красн.	$\text{Hg}_2\text{I}_2 \downarrow$ желт.
I^- (изб.)	$[\text{HgI}_4]^{2-}$ б/ц р-р	$[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$
S^{2-}	$\text{HgS} \downarrow$ черный	$\text{HgS} \downarrow + \text{Hg} \downarrow$
CN^- (недост.)	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ р-р, не электролит	$\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Hg} \downarrow$
CN^- (изб.)	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, р-р	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + \text{Hg} \downarrow$

**Побочная подгруппа
III группы
периодической
системы
(f-элементы)**



14 лантаноидов (4f элементы) относятся к РЗЭ

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ac и 14 актиноидов (5f элементы) – радиоактивны

Распространенность РЗЭ

Pm – радиоактивен $^{145}\text{Pm}_{61}$ $t_{1/2} = 26$ лет

Самый редкий из стабильных - тулий **Tm**
(как иод), более распространен, чем As, Cd, Hg и Se

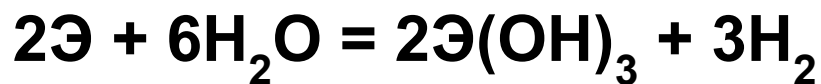
Самые распространенные **La** и **Ce** – сравнимы с Cu, Pb.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Sc и PЗЭ

	M^{3+}	$r (M^{3+}), \text{Å}$	$E^0 (M^{3+}/M), \text{В}$
Sc	[Ar]	0,89	-2,08
Y	[Kr]	1,04	-2,37
La	[Xe]	1,18	-2,38
Ce	[Xe]4f ¹	1,15	-2,34
Lu	[Xe]4f ¹⁴	1,00	-2,30

1) Активные металлы



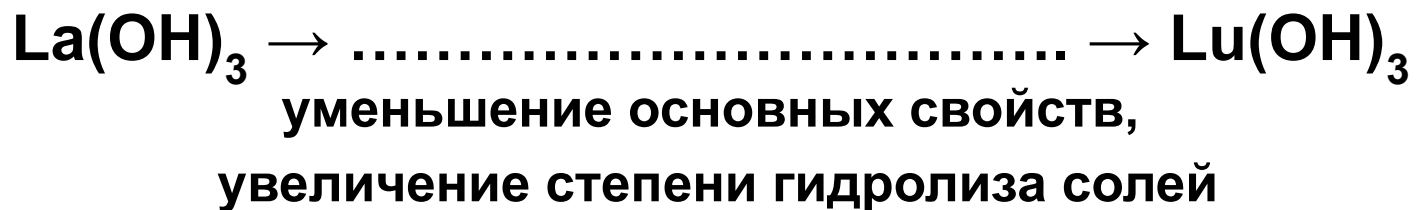
2) Плавное уменьшение R (на 15%) в ряду лантаноидов - лантаноидное сжатие

3) Основная степень окисления 3+

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Лантаноидное сжатие

У лантаноидов (как и у актиноидов) увеличение атомного номера приводит не к повышению, а к понижению размеров атомов и ионов. Причина этого явления, называемого лантаноидным сжатием, – неполное экранирование добавочными $4f$ -электронами уже имеющихся $4f$ -электронов. С ростом атомного номера РЗЭ увеличивается эффективный заряд ядра, воздействующий на каждый из f -электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру.



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Основные соединения

- Оксиды M_2O_3 – тугоплавкие, плохо растворимы в воде, растворимы в кислотах.

Но: $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3$ (бурно).

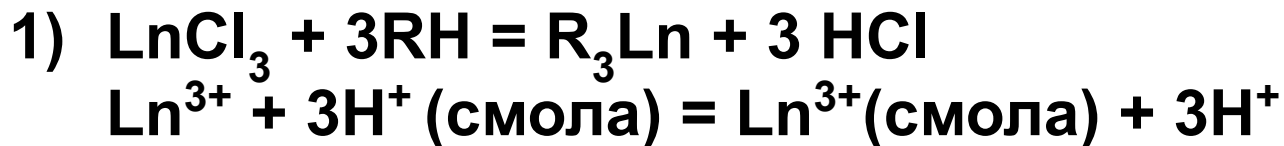
Поглощают CO_2 и H_2O из воздуха $\rightarrow La_2(CO_3)_3, La(OH)_3$.

- Гидроксиды $M(OH)_3$ – плохо растворимые **основания средней силы**.
- Растворимые соли – галогениды, нитраты, ацетаты, перхлораты.
- Плохо растворимые соли – карбонаты, фосфаты, оксалаты, а также **фториды** (маленький катион и маленький анион).

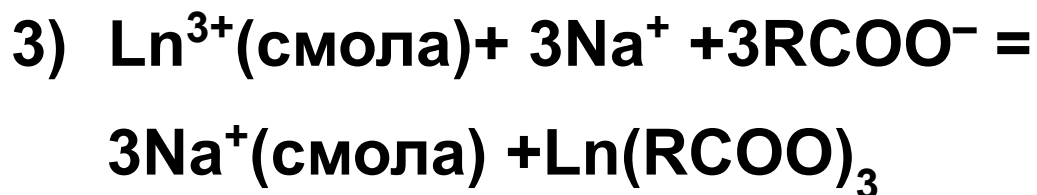
Разделение РЗЭ

Проблема разделения: близкие ионные радиусы

Ионообменная хроматография хлоридов:

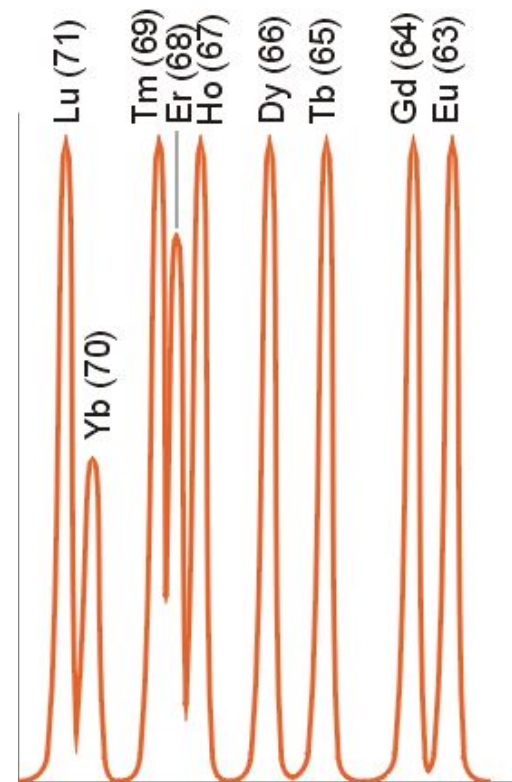


2) Промывка водой до $\text{pH} = 7$



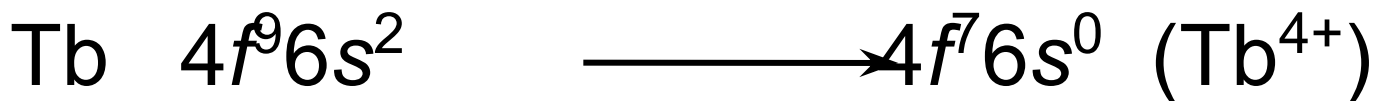
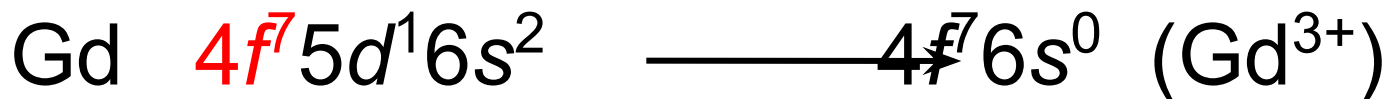
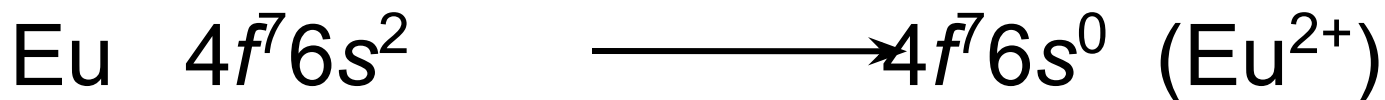
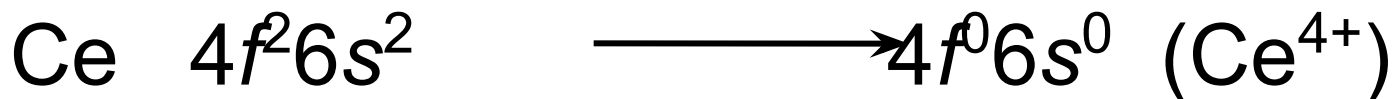
RCOO^- = цитрат, малонат

Маленькие Ln^{3+} образуют
большой гидратированный
ион, который хуже удерживается
смолой и раньше переходит
в водную фазу.



Степени окисления

Предполагается, что вакантная, заполненная наполовину и заполненная полностью *f*-оболочки обладают повышенной устойчивостью. Для большинства РЗЭ устойчива только степень окисления M^{3+} , но для Ce и Tb устойчиво также состояние M^{4+} , а для Eu и Yb устойчиво также M^{2+} .



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Степень окисления +4

Ce⁴⁺: [Xe]

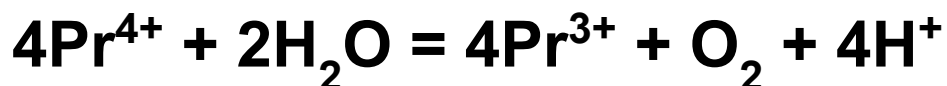
CeO₂, CeF₄

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹

PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400°С); PrF₄

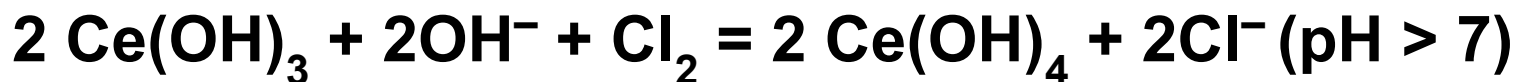
Но **устойчивы** сложные оксиды, Pr₅O₉, Pr₆O₁₁, Pr₇O₁₂.

Сильные окислители, Pr⁴⁺ окисляет воду



$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.2 \text{ В}; \quad E^0(\text{Pr}^{4+}/\text{Pr}^{3+}) = 2.9 \text{ В}$$

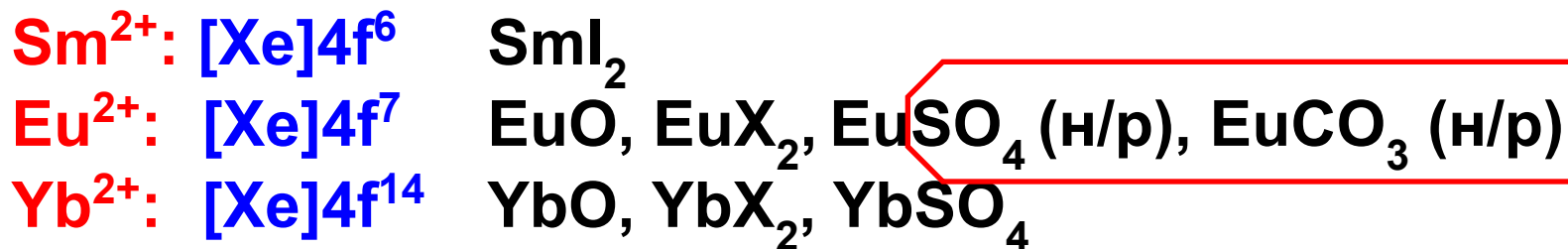
Получение соединений Ce⁴⁺:



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Степени окисления +2

Как Ba²⁺!!!



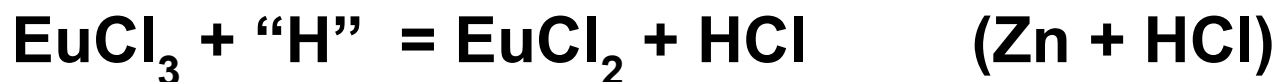
Сильные восстановители:



$$E^0(\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}) = -1.55 \text{ В}; \quad E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -0.43 \text{ В};$$

$$E^0(\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}) = -1.15 \text{ В}$$

Получение:



Комплексы лантаноидов

- Аквакомплексы $[M(H_2O)_9]^{3+}$ лабильны (замещение лигандов за $10^{-7} - 10^{-9}$ с);
- Предпочитают координацию по кислороду;
- Высокие координационные числа и многообразие координационных полиэдров;

Маленький Sc^{3+} : $[Sc(acac)_3]$, КЧ = 6

Средний Y^{3+} : $[Y(acac)_3(H_2O)]$, КЧ = 7

Большой La^{3+} : $[La(acac)_3(H_2O)_2]$, КЧ = 8

АКТИНОИДЫ

The diagram illustrates the placement of actinoids in the periodic table. The actinoid series is highlighted in light blue, and the lanthanoid series is highlighted in black. The actinoid series is shown in a separate box below the main table, with dashed lines indicating its position in the periodic table.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

АКТИНОИДЫ

Актиноидное сжатие – уменьшение $R(M^{3+})$ от 1,26 Å для Ac до 1,02 Å для Lr

Металлический блеск, тугоплавкие, **реакционноспособные**, в ряду напряжений левее H, реагируют с O_2 , S, H_2 , N_2 , X_2

Порошки на воздухе самовоспламеняются

$3U + 4O_2 = U_3O_8$ –
урановая смолка ($UO_2 \cdot 2UO_3$)

$Th + O_2 = ThO_2$



АКТИНОИДЫ

Все радиоактивны

^{232}Th $t_{1/2} = 3,28 \cdot 10^{10}$ лет; ^{238}U $t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет;

^{251}Cf $t_{1/2} = 900$ лет; ^{259}No $t_{1/2} = 1,4$ ч; ^{260}Lr $t_{1/2} = 3$ мин

Наиболее устойчивые степени окисления:

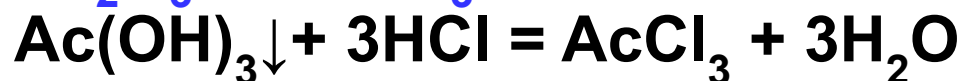
VI															
V															
IV															
III															
II															
I															
0															
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ac (актиний), Th (торий), Pa (протактиний)

Ac³⁺ - похож на La

²²⁷Ac $t_{1/2} = 22$ года

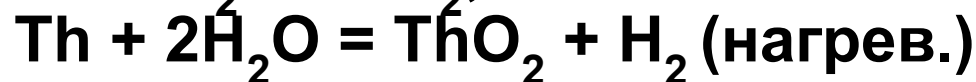
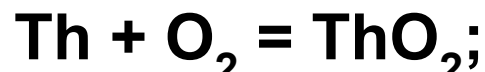
Ac₂O₃; Ac(OH)₃ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**



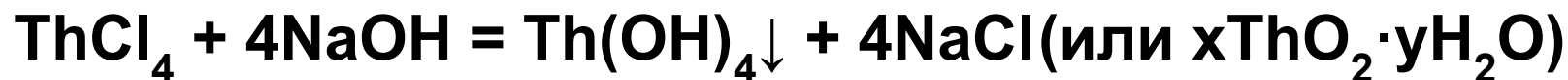
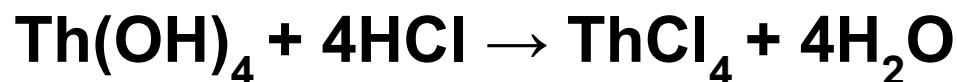
AcCl₃, Ac(NO₃)₃ - растворимы

AcPO₄, Ac₂(CO₃)₃ - не растворимы

Th⁴⁺ - похож на Zr и Hf



Th(OH)₄ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**

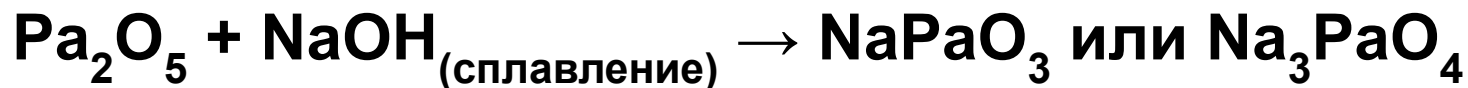
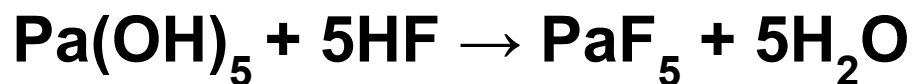


Ac (актиний), Th (торий), Pa (протактиний)

Pa⁵⁺ - похож на Nb⁵⁺ и Ta⁵⁺

Продукт распада урана, получены десятки грамм.

Pa(OH)₅ – слабые амфотерные свойства



Атомная станция Фукусима-1

$^{235}\text{UO}_2$ – ТОПЛИВО



U

^{238}U – 99% $t_{1/2} = 4.5$ млрд. лет

^{235}U – 0,75% - наиболее важен
 $t_{1/2} = 0.7$ млн. лет



U^{4+} :

коричневый UO_2 , $\text{U}(\text{OH})_4$ – слабое основание;



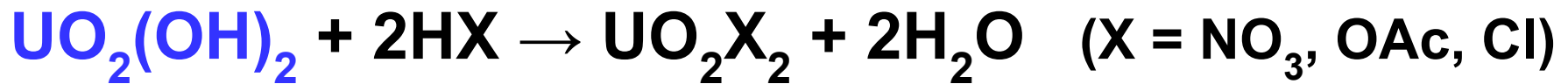
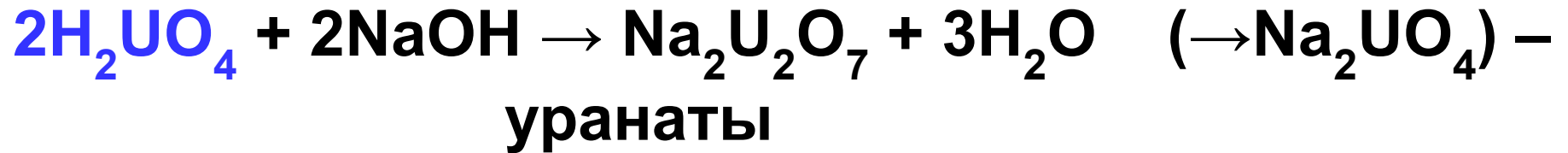
U^{6+} :

оранжевый UO_3 , UF_6 (возгоняется при 57°C)

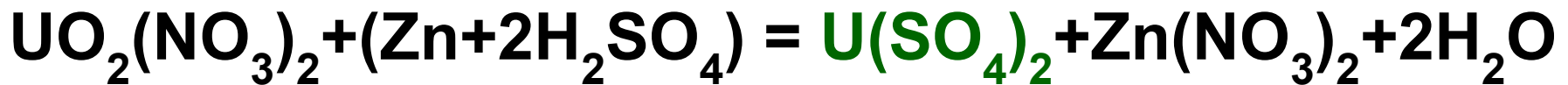


U

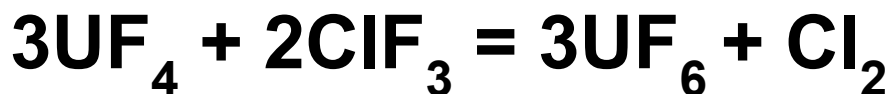
Урановая кислота- $\text{H}_2\text{UO}_4 \equiv \text{UO}_2(\text{OH})_2$ -основание уранила



Восстановление U^{6+} в U^{4+} :



Окисление U^{4+} в U^{6+} :



Доля электроэнергии АЭС в разных странах

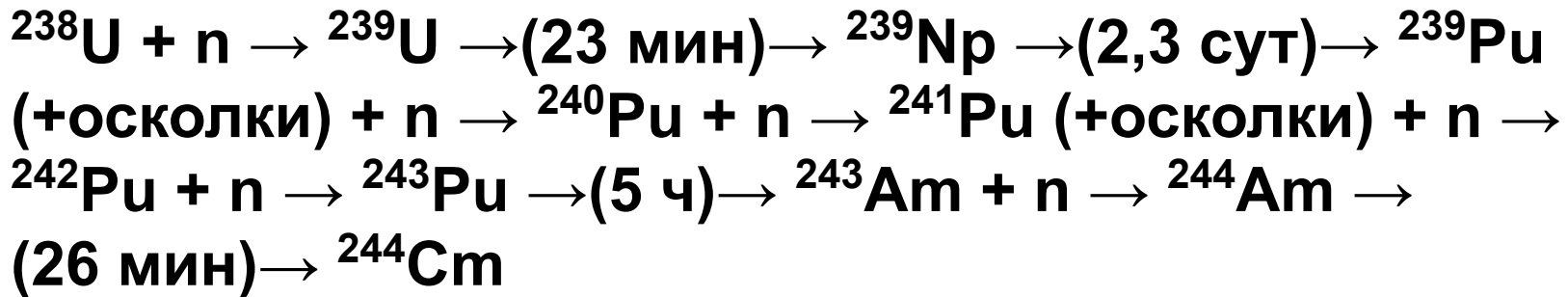
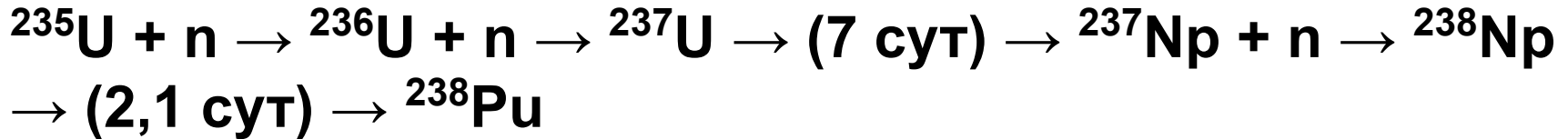
Страна	Мощность, МВт	Доля
	63 130	75%
	13 168	49%
	18 665	35%
	46 823	29%
	20 490	26%
	101 229	20%
	10 137	18%
	23 084	18%
	10 048	2%
	Китай	

Применение

- 1. Ядерное горючее** – ^{235}U , ^{238}U , ^{239}Pu
В перспективе – ^{233}U (из ^{232}Th);
- 2. Портативные источники энергии** (космос, кардиостимуляторы (160 мг ^{239}Pu)) – ^{239}Pu , ^{242}Cm , ^{244}Cm (кюрий);
- 3. Источники нейтронов** – ^{241}Am ; ^{252}Cf ;
- 4. Ионизация** – ^{241}Am в радиографии, дефектоскопии, детекторах дыма;
- 5. Медицина** – ^{241}Am в диагностике щитовидной железы; ^{252}Cf – нейтронная терапия рака.

Ядерные реакции

Образование трансурановых элементов в ядерном реакторе происходит по следующим схемам:



Время между стрелками обозначает период полураспада, «+n» обозначает поглощение нейтрона.

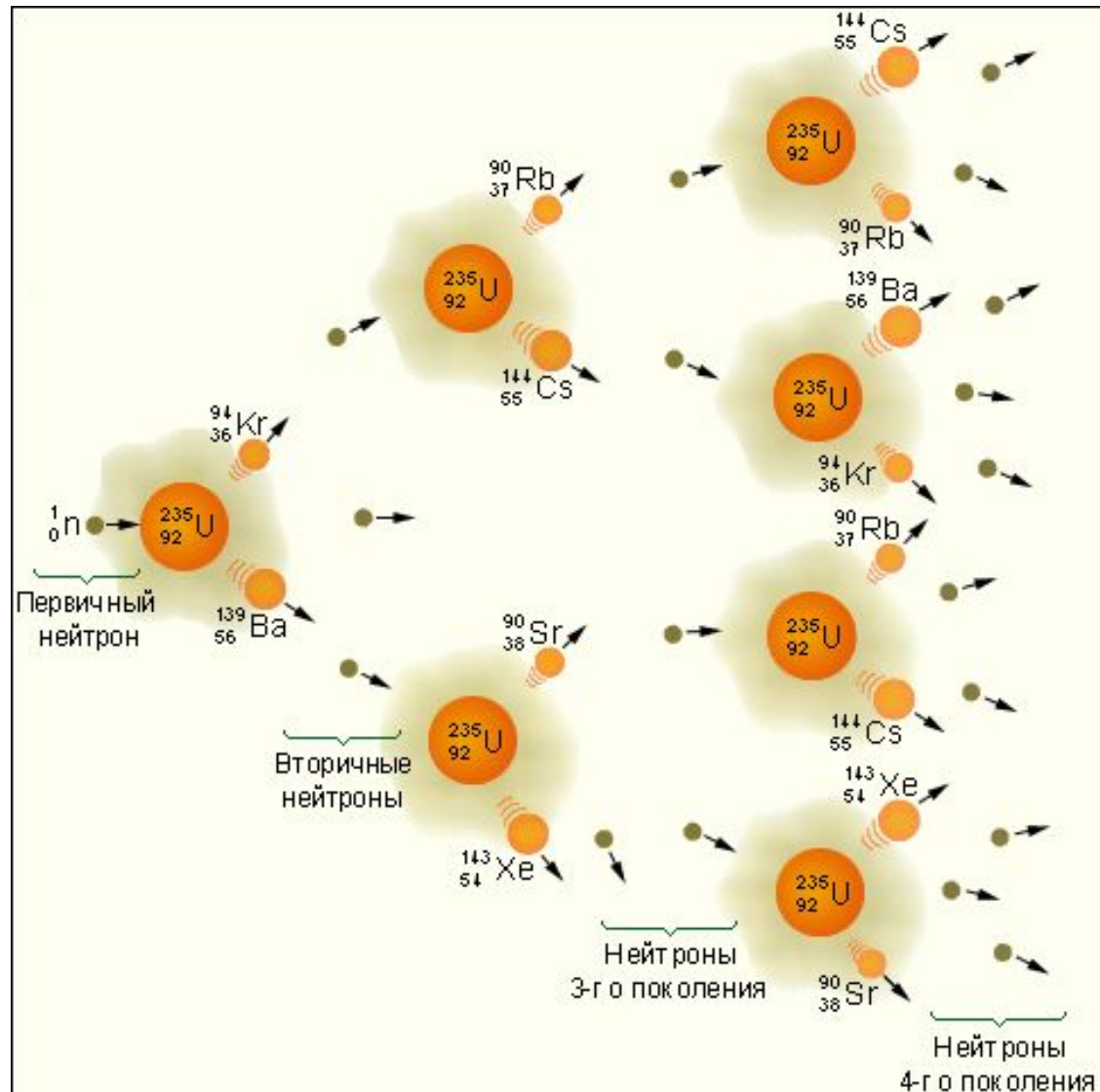
Цепная ядерная реакция

1 гр урана выделяет энергию эквивалентную **18 т взрывчатки**

Современный ТВЭЛ:

65 МВт·сут/кг

~ 1 кВт/кг



Схематическое устройство ядерного реактора

- 1 — управляющий стержень;
- 2 — биологическая защита;
- 3 — тепловая защита;
- 4 — замедлитель;
- 5 — ядерное топливо;
- 6 — теплоноситель.

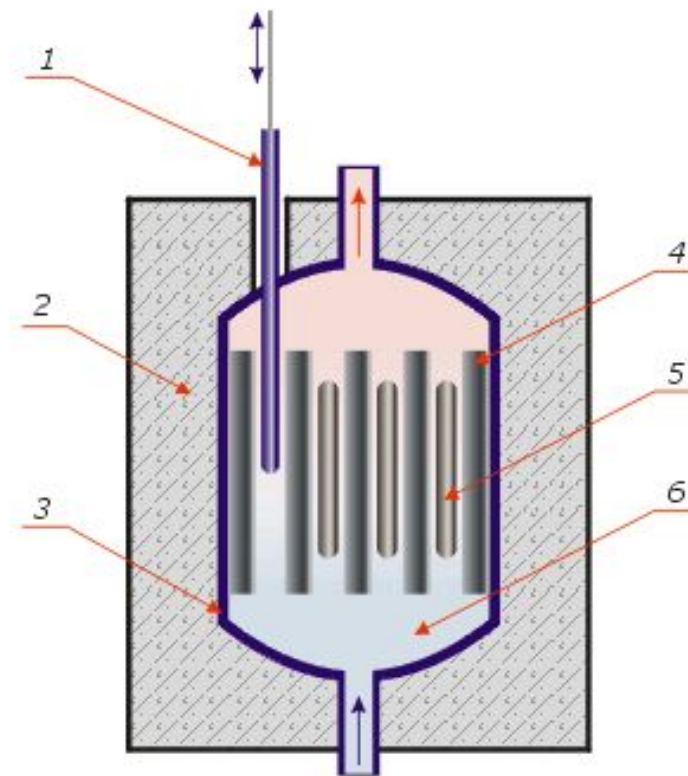


Схема ядерного реактора

