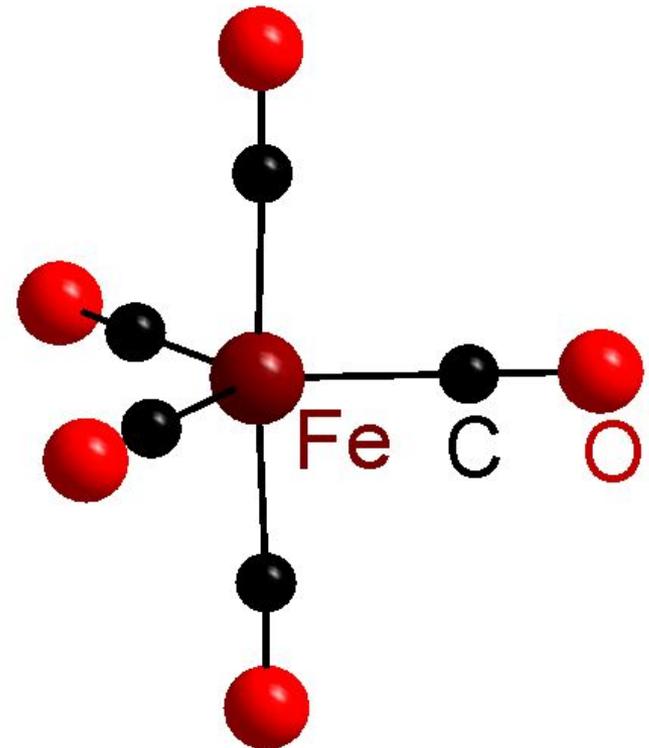
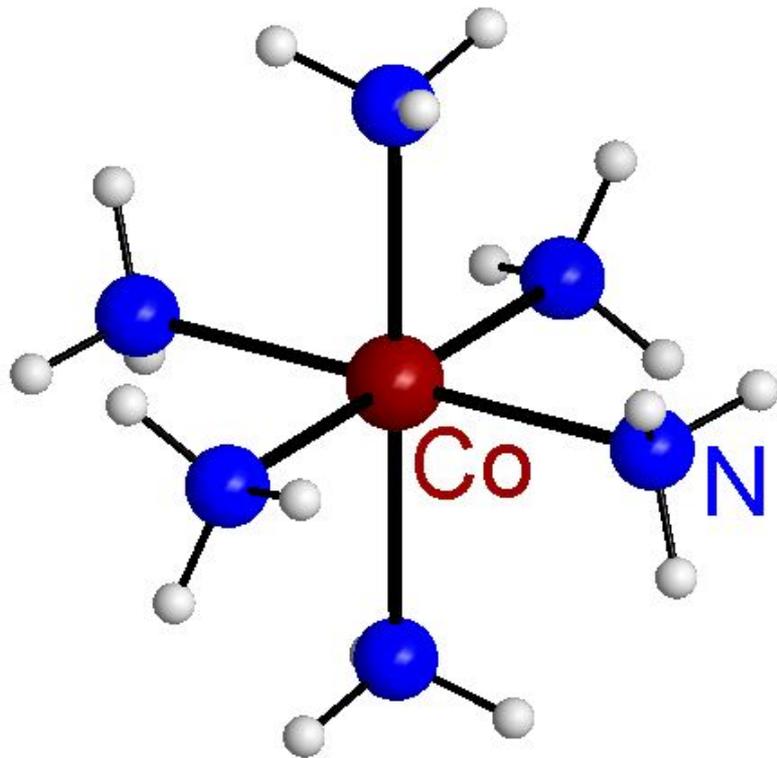


Координационные соединения

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



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

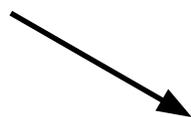
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение (соль);

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

Строение комплексного соединения

Внешняя
сфера

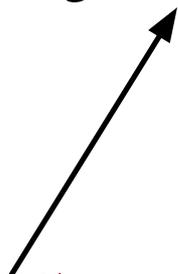
Внутренняя сфера



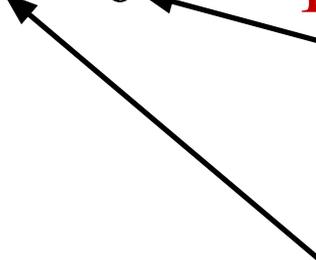
Координационное
число



Ион-комплексобразователь
(центральный атом)



Лиганды

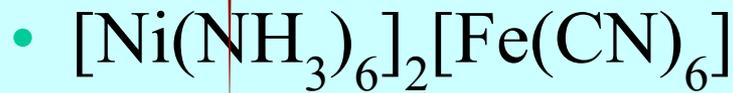
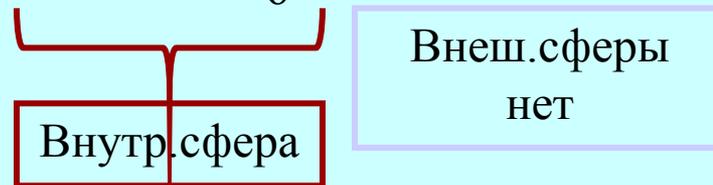


Строение комплексного соединения

Внутренняя сфера [комплекс]

Внешняя сфера (противоион)

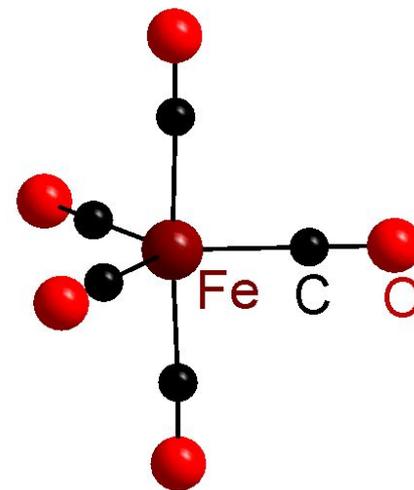
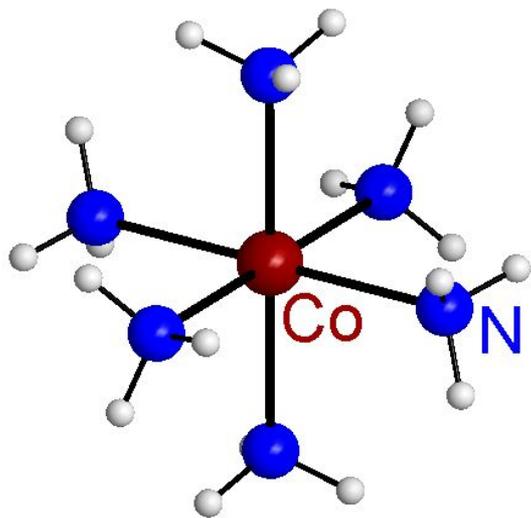
Примеры



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;

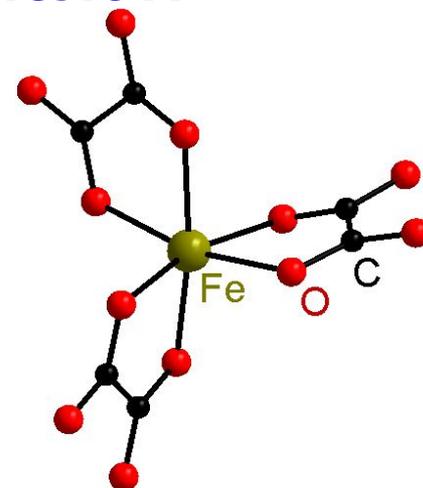
CO_3^{2-} – карбонато-лиганд;

$C_2O_4^{2-}$ – оксалато-лиганд;

SO_4^{2-} – сульфато-лиганд...

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –

триоксалатоферрат(III) калия



Электронейтральные молекулы:

H_2O – аква-лиганд;

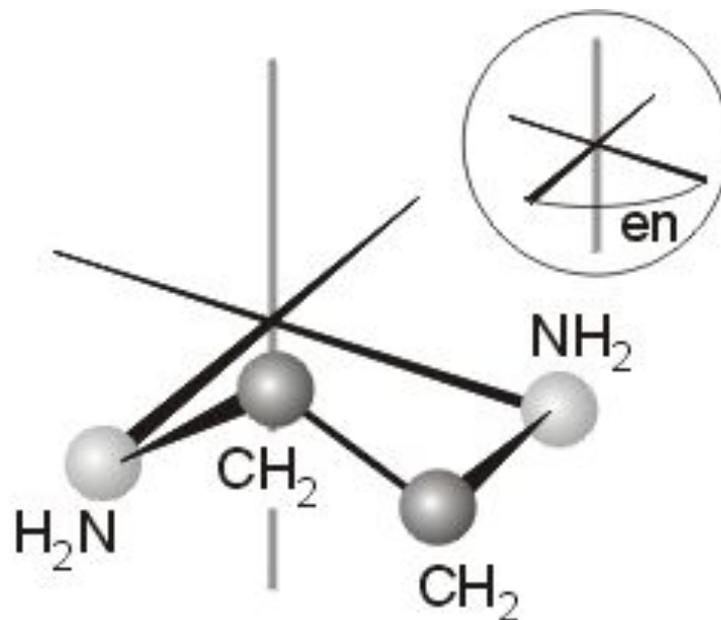
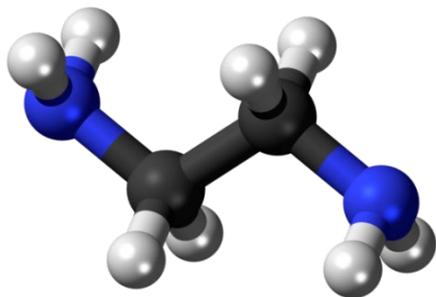
NH_3 – **аммин** (лиганд);

$R-NH_2$ – 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.

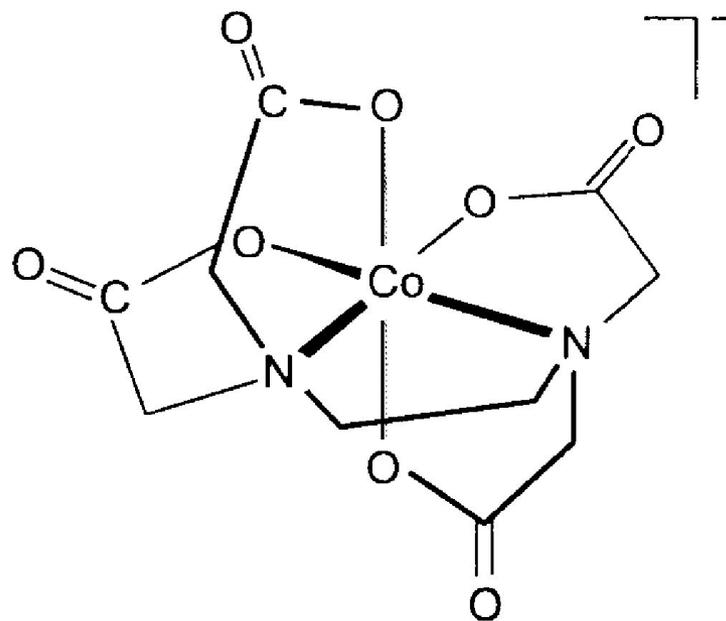
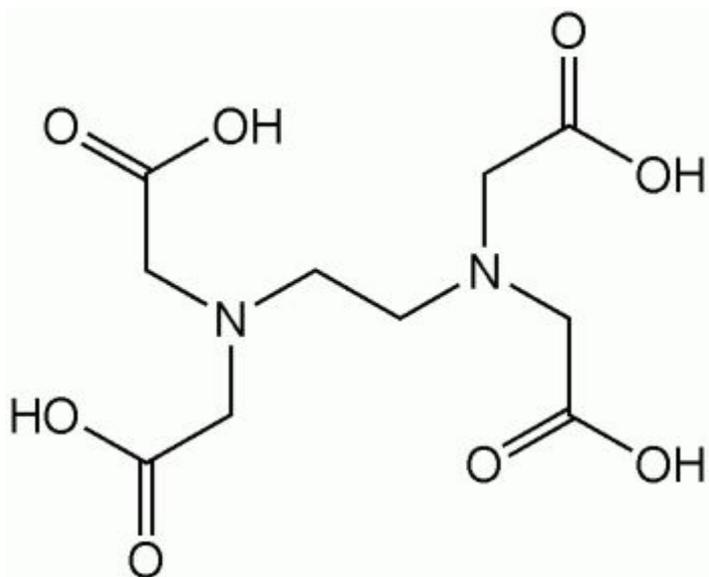
Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (*от греч. «клешня»*) – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



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),

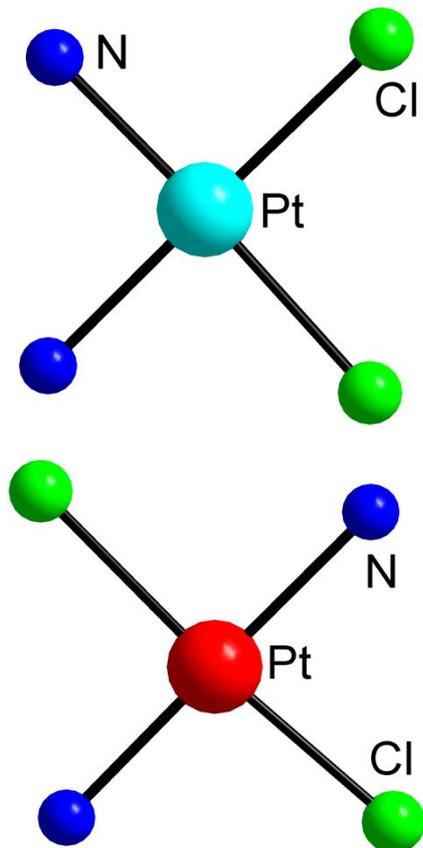
одинаковых по составу и молекулярной массе,

но различающихся по строению или

расположению атомов в пространстве

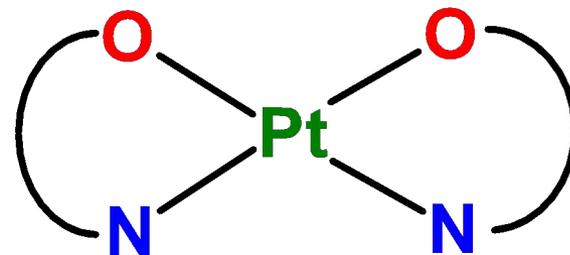
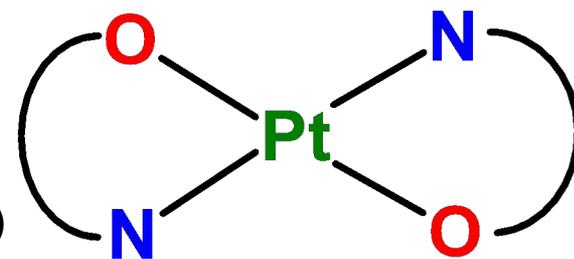
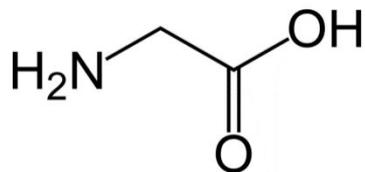
и, вследствие этого, по свойствам.

Геометрическая изомерия



Цис- и транс- изомеры,
для квадратных частиц.

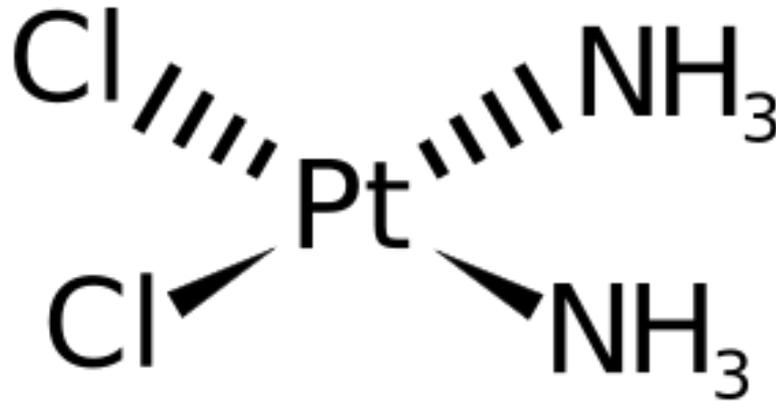
Глицин
(аминоуксусная кислота)



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

ЦИСПЛАТИН

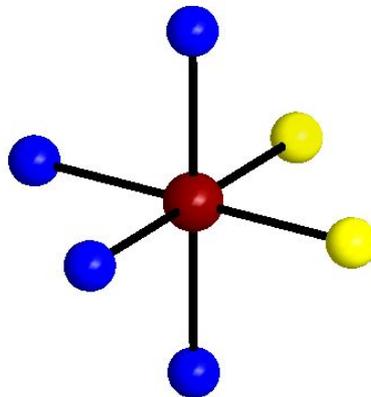
Обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. В основе биологических свойств, по общепризнанному мнению, лежит способность соединения образовывать прочные специфические связи с ДНК.



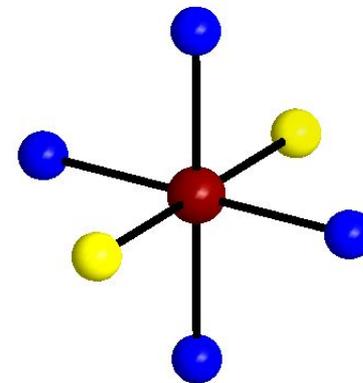
Этот комплекс платины в настоящее время широко применяется в медицине как противораковое средство. Противораковая активность цисплатина была обнаружена в 1969 году.

Геометрическая изомерия

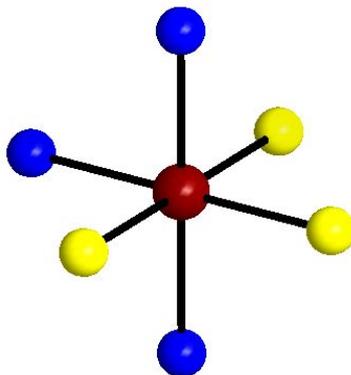
Для октаэдрических частиц



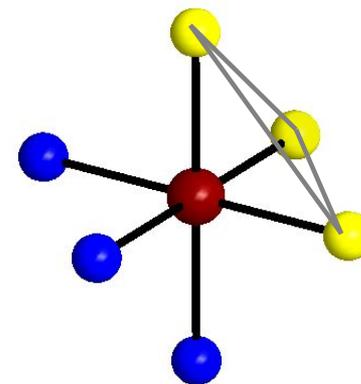
цис- (cis-)



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.

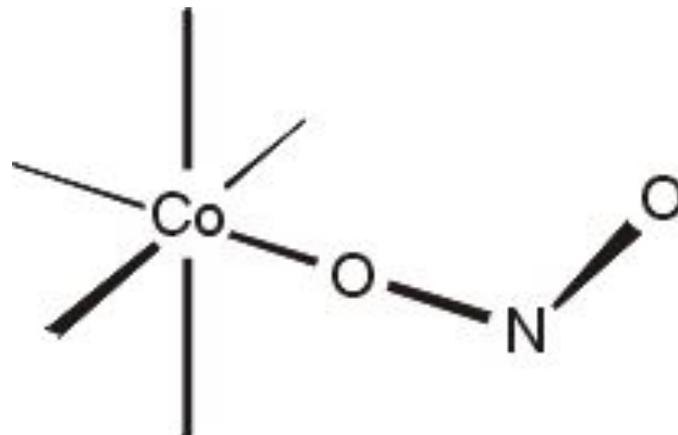
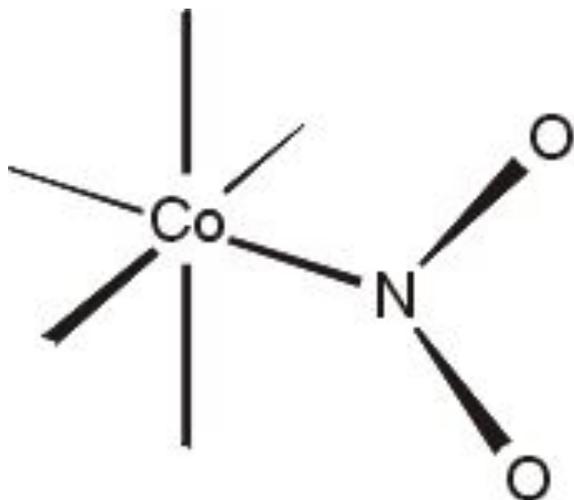
Амбидентный лиганд – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Остаток азотистой кислоты – нитрит ион

Нитро-



Нитрито-



Координационная изомерия

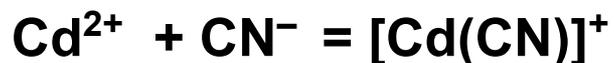
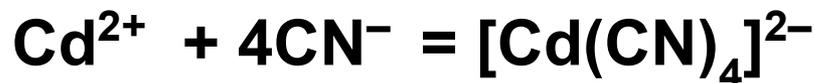
для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ – 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

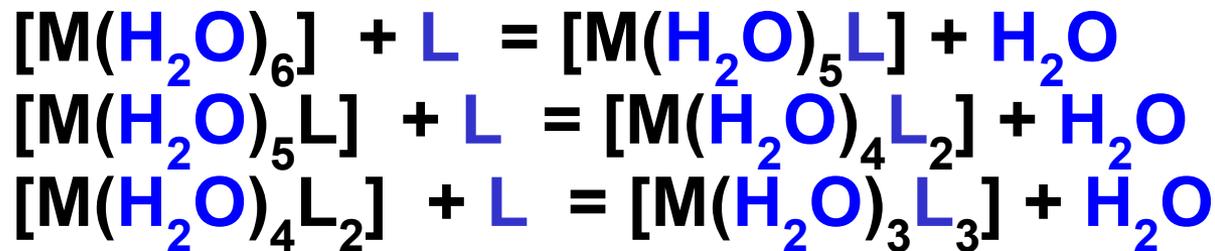
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

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								

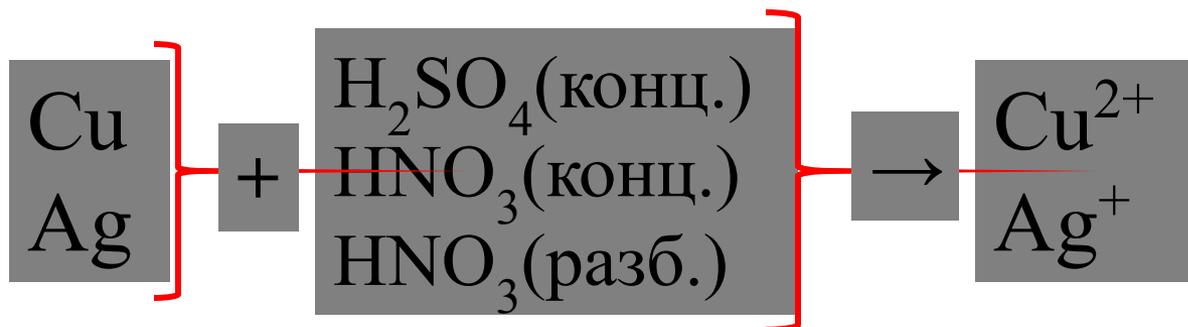
Cu Ag Au

	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

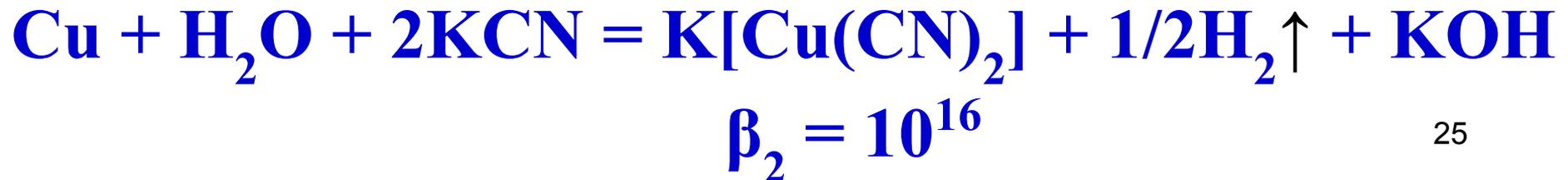


Получение



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

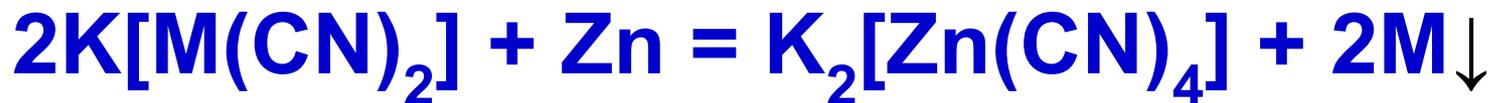
Извлечение при цианировании:



Получение

Цианидный способ для извлечения Ag и Au

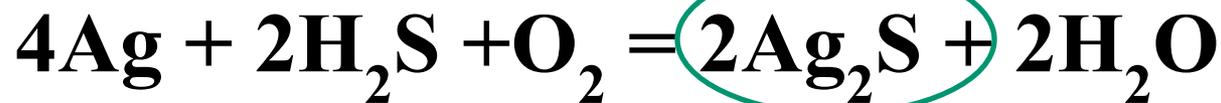
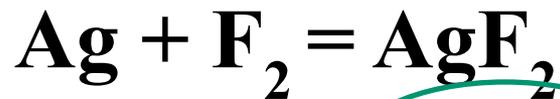
Разработан в 1843 г. в России



Свойства простых веществ

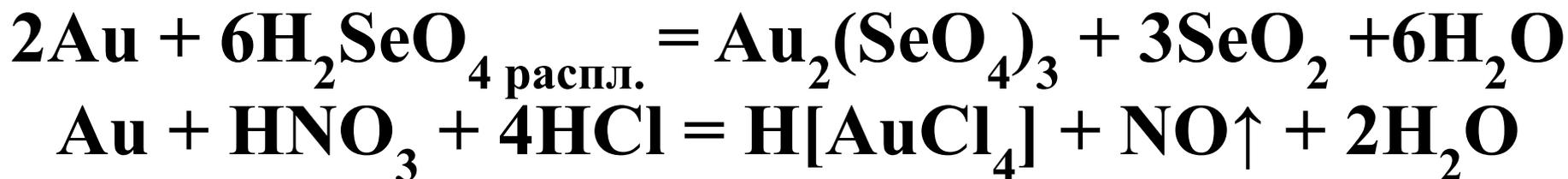
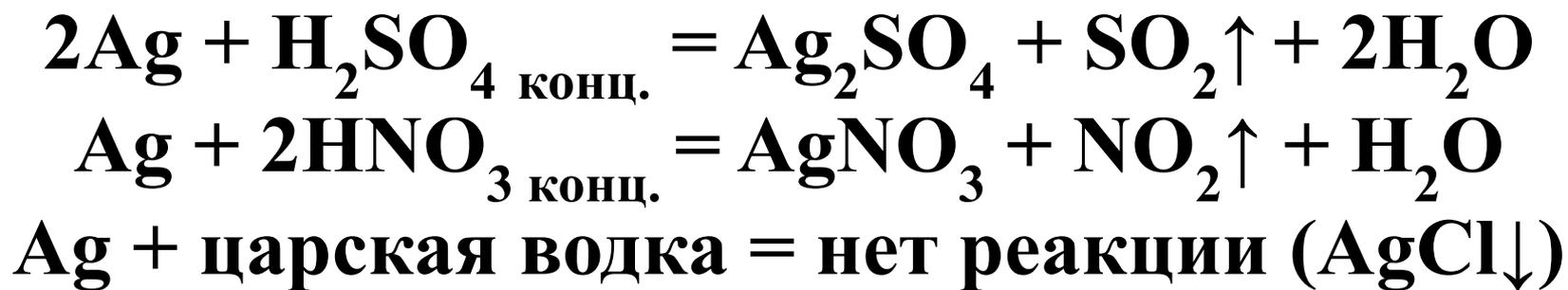
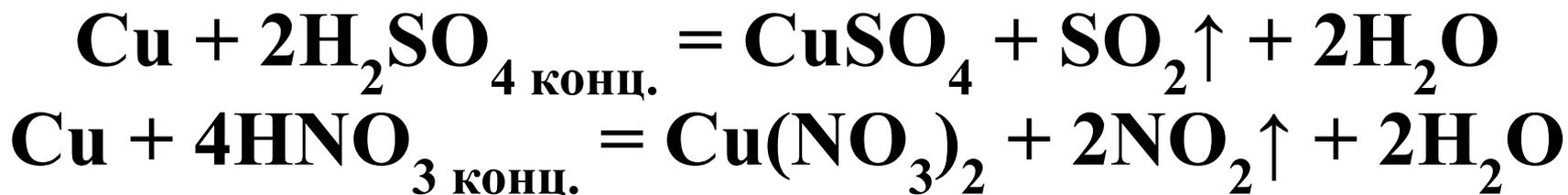


Почернение
серебра!



Устойчивы в щелочах (раствор, расплав)

Реакции с кислотами-окислителями



Оx-red свойства

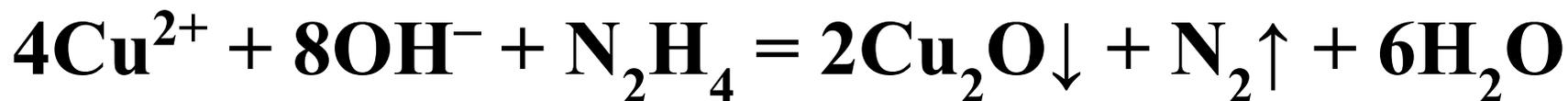
- 1) В кислой среде устойчивы Cu^{2+} и Ag^+ ;
- 2) В кислой среде диспропорционируют Cu^+ и Au^+ ;
- 3) Комплексообразование и образование нерастворимых соединений стабилизирует эти степени окисления;
- 4) Cu^{3+} , Ag^{3+} , Au^{3+} – сильные окислители, сила уменьшается в этом ряду.

Соединения Cu^+

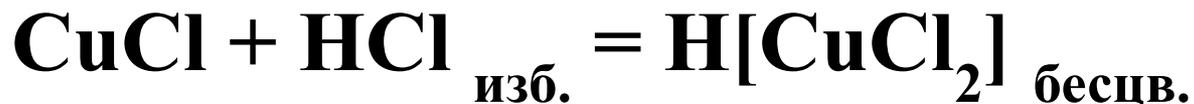
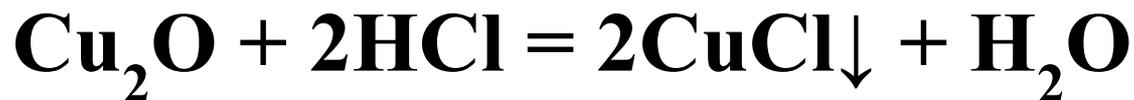
Эл. конфигурация: d^{10} ,

Почти все соединения бесцветны.

НО! Cu_2O – красного цвета.



Свойства:

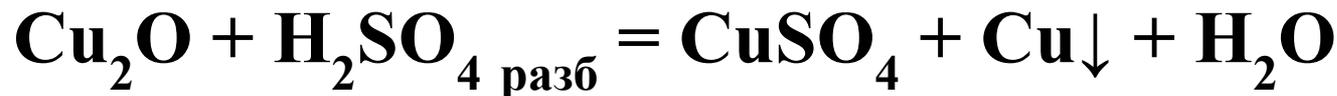


Соединения Cu^+

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

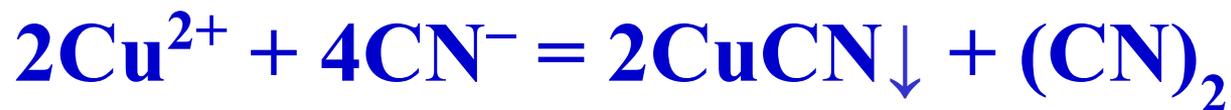
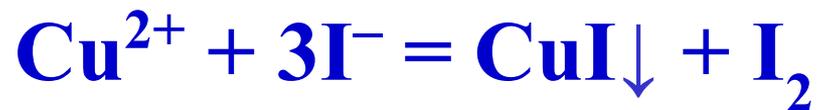
CuF – неизвестен.

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

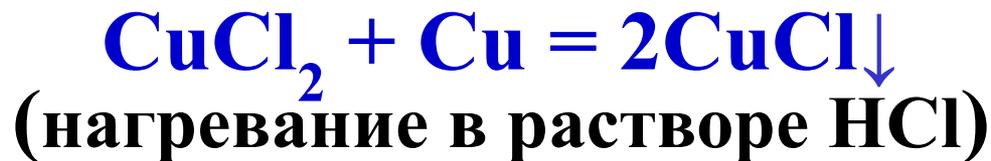


Соединения Cu^+

Получение нерастворимых солей:



(добавление KCN к кипящему раствору CuSO_4)

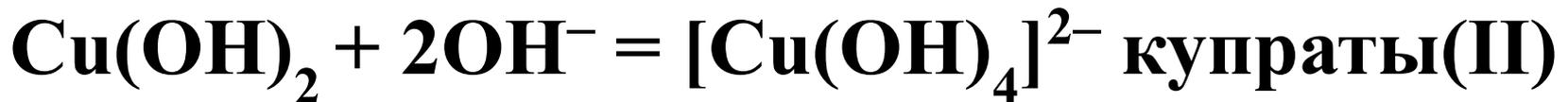
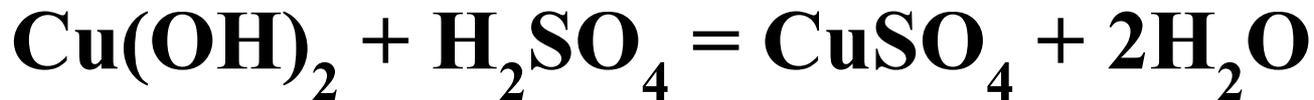


Устойчивы и растворимы комплексы:
 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{CuI}_2]^-$.

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

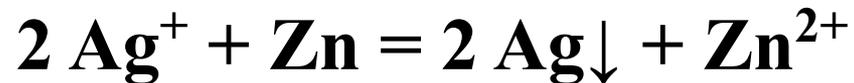


Соединения Ag^+

Ag^+ – окислительные свойства.

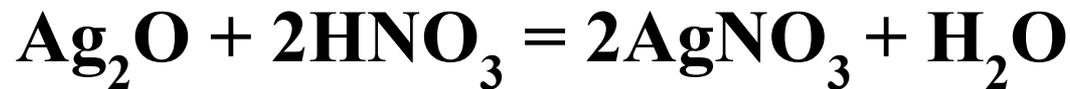
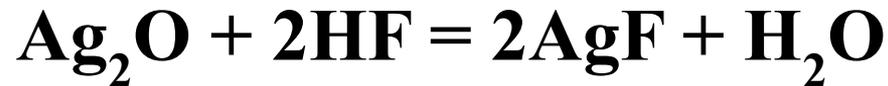
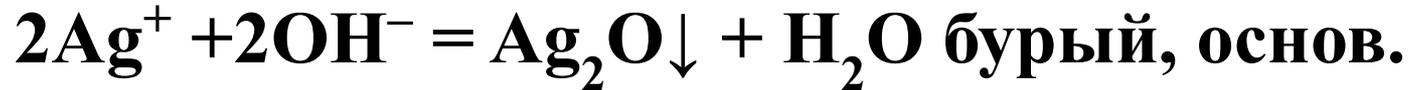


AgNO_3 – **ляпис**, «**адский камень**», используется в медицине для прижигания и стерилизации ран.



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

Соединения Ag^+



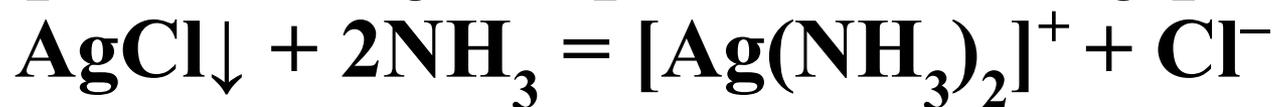
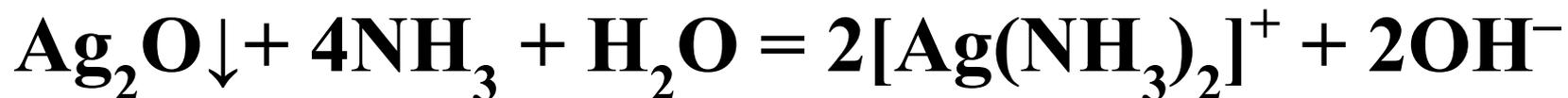
AgOH – очень неустойчив,

сильное основание.

Растворимые: AgNO_3 (практ. не гидролизуется), 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^+



$$\beta_2 = 10^7$$

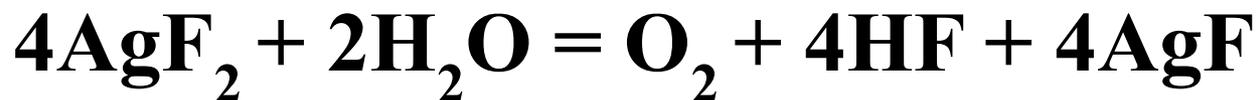
AgBr , AgI не растворимы в водном NH_3



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

Ag^{2+} и Ag^{3+}

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

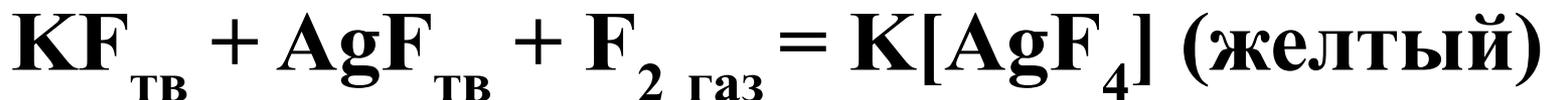
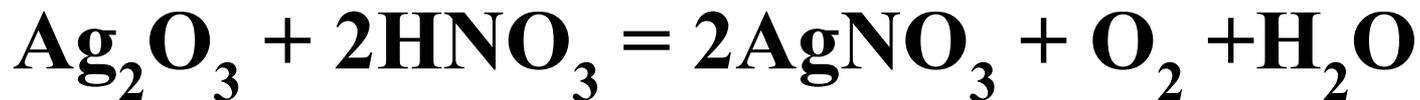


Стабилизация в комплексах $[\text{AgL}_4]^{2+}$

(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:



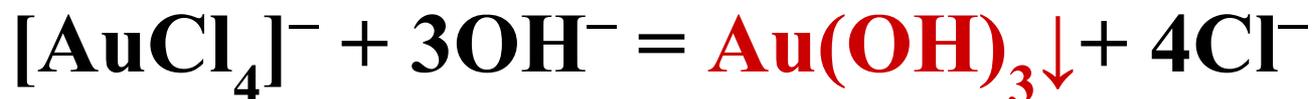
Устойчивые комплексы:



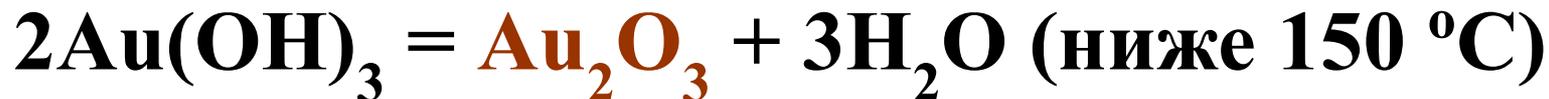
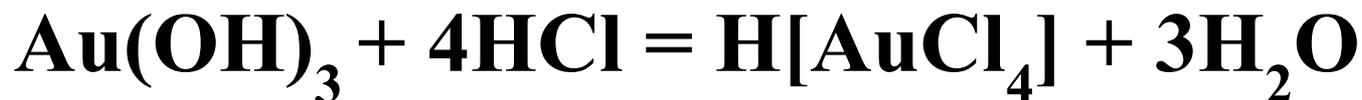
Au₂O и AuOH плохо охарактеризованы



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



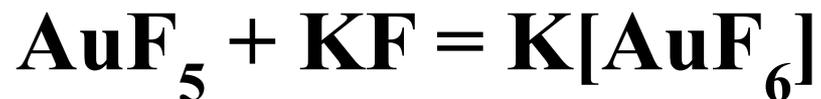
Красно-коричневый, амфотерный.



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 (гринокиит), 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

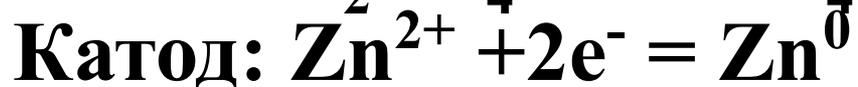
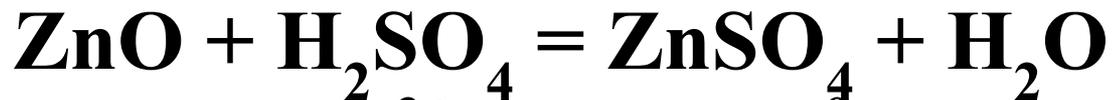
Zn и Cd

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

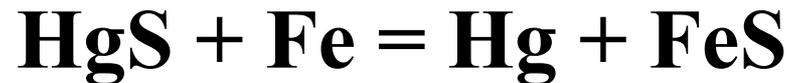
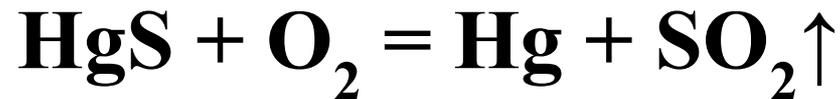
Гидрометаллургия:



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.

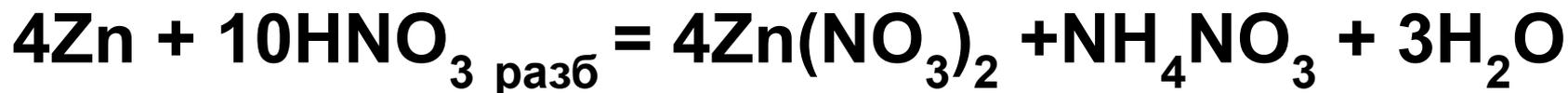
Свойства простых В-В

Реакции с неметаллами: O₂, S, галогены



Cd + NaOH = нет реакции

Кислоты окислители:



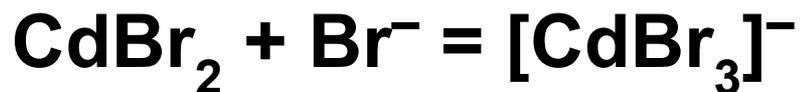
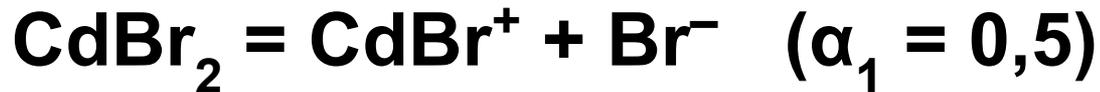
Сравнение соединений Zn и Cd

Сходство:

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

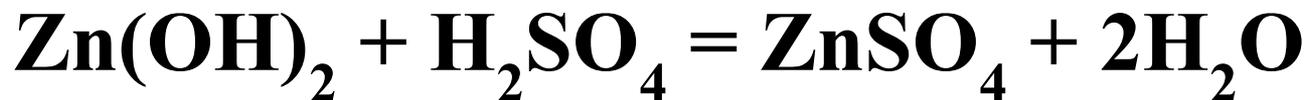
Н/р соли: $\text{M}(\text{CN})_2$ (белые), ZnS (белый), CdS (желтый)

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.



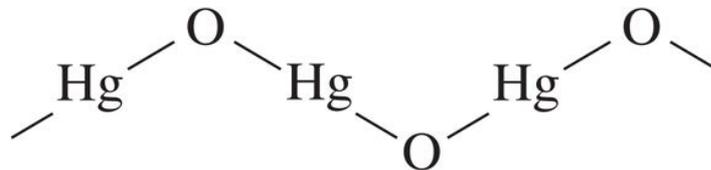
Fe – не образует амальгамы

Химические свойства амальгам повторяют химические свойства металлов которые их составляют



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

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

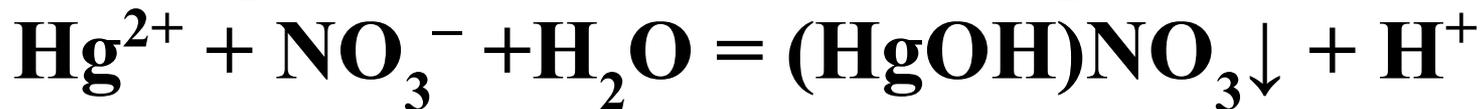


СОЛИ:

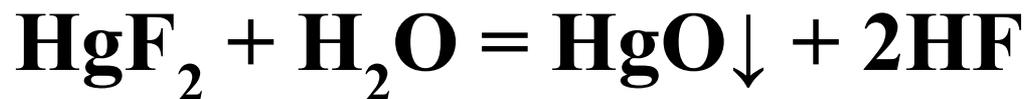
Растворимые, электролиты	Растворимые, слабые эл-ты	Н/р
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ HgF_2 HgSO_4 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	HgCl_2 (сулема) HgBr_2 $\text{Hg}(\text{CN})_2$	HgI_2 красный $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ бел. HgS черный и красный

Соли Hg^{2+}

Гидролиз сильных электролитов:

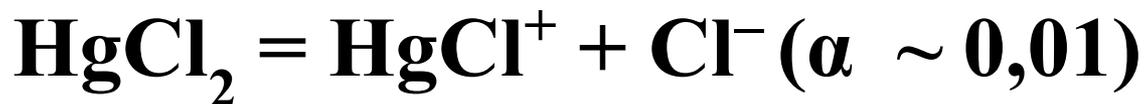


белый осадок растворим при добавлении кислот



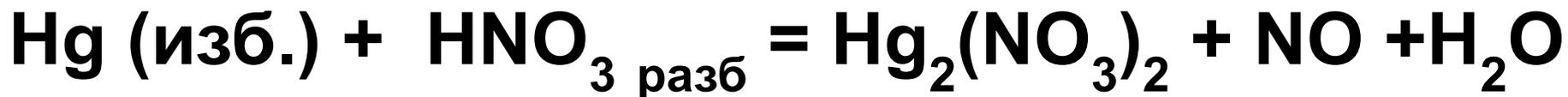
полный гидролиз

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

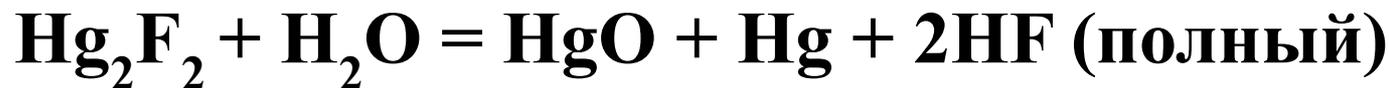
Соли Hg_2^{2+} (ст.ок. 1+)



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

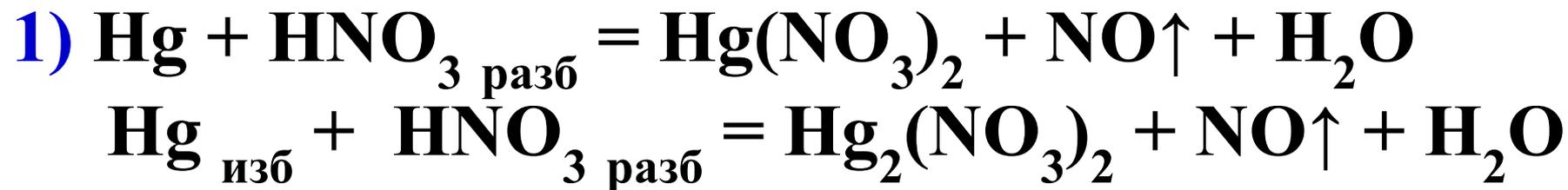
Нерастворимые соли: Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Гидролиз растворимых солей:



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

Оx-red реакции



2) Окисление:



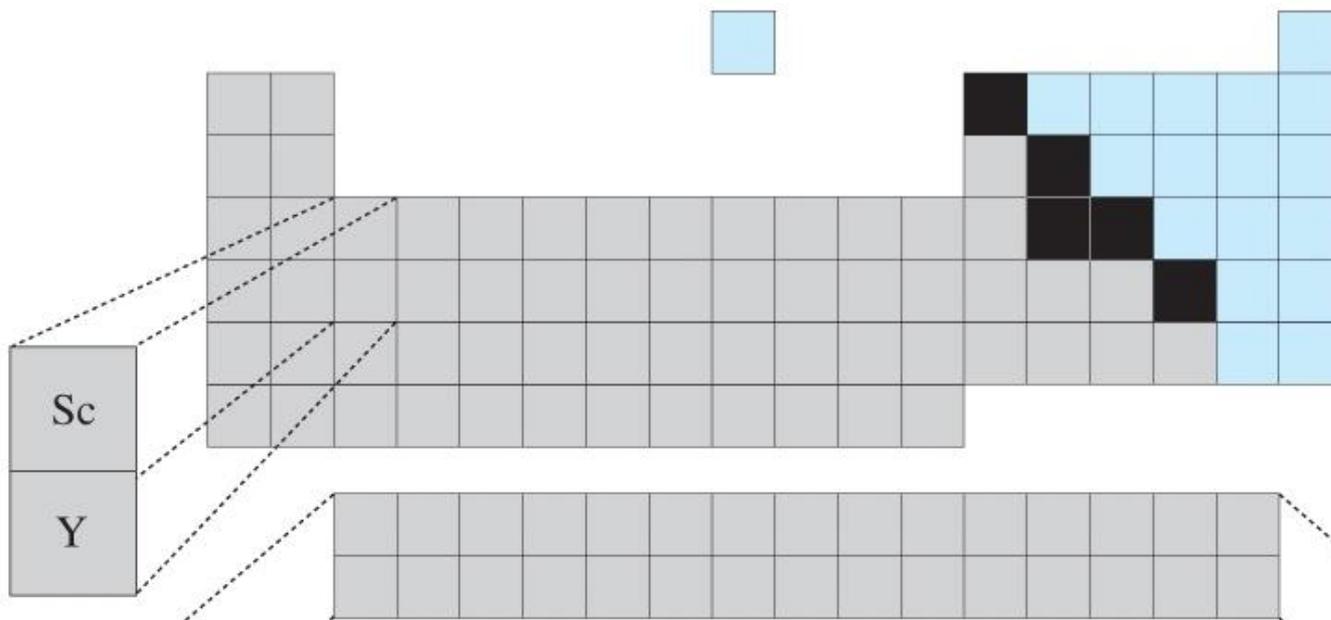
3) Восстановление:



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



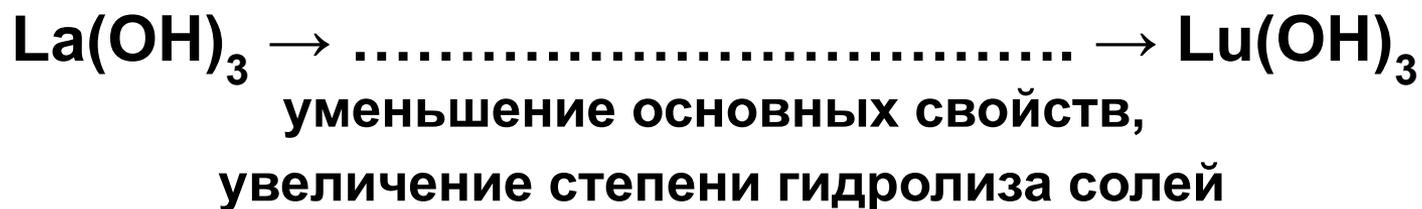
2) Плавное уменьшение R (на 15%) в ряду лантаноидов - лантаноидное сжатие

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).

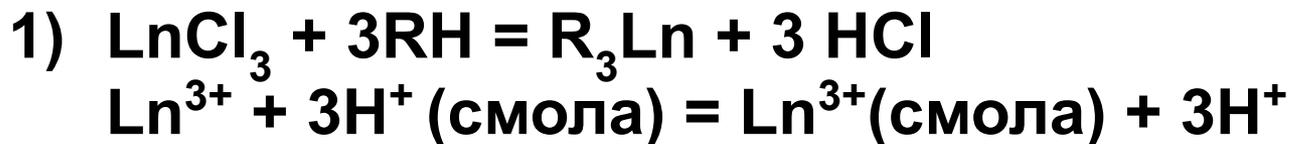
Поглощают CO_2 и H_2O из воздуха $\rightarrow La_2(CO_3)_3, La(OH)_3$.

- 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).

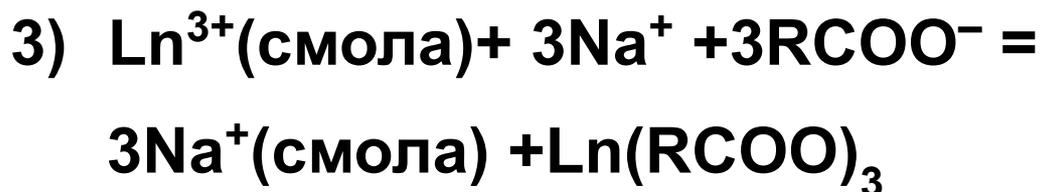
Разделение РЗЭ

Проблема разделения: близкие ионные радиусы

Ионообменная хроматография хлоридов:

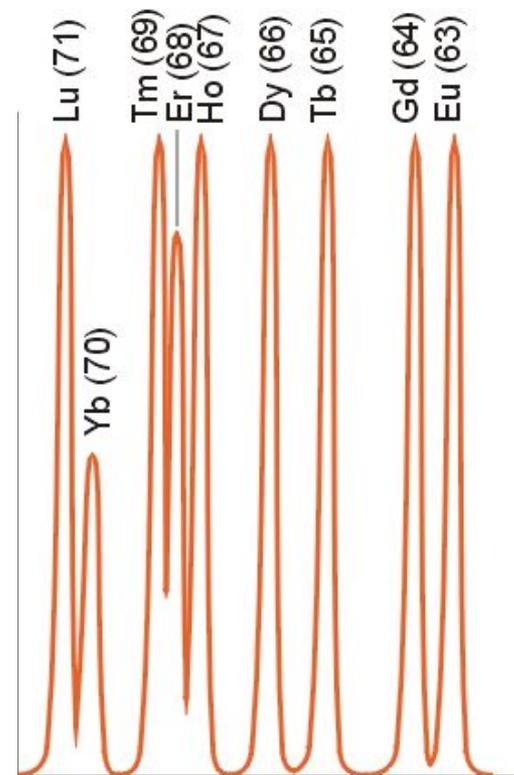


2) Промывка водой до $\text{pH} = 7$



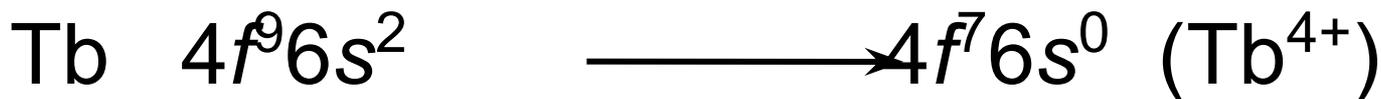
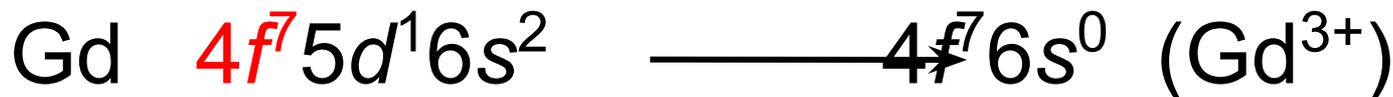
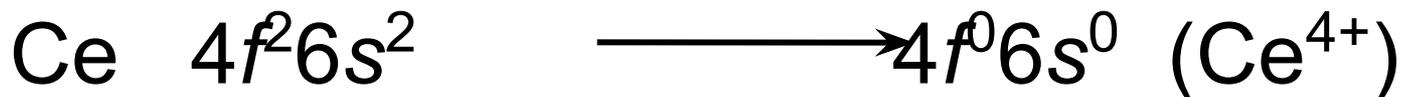
RCOO^- = цитрат, малонат

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]

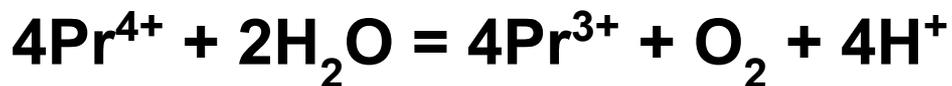
CeO₂, CeF₄

Pr⁴⁺: [Xe]4f¹

PrO₂ (pO₂ 280 атм, 400°С); PrF₄

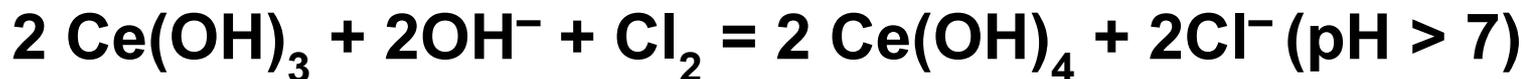
Но **устойчивы** сложные оксиды, Pr₅O₉, Pr₆O₁₁, Pr₇O₁₂.

Сильные окислители, Pr⁴⁺ окисляет воду



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

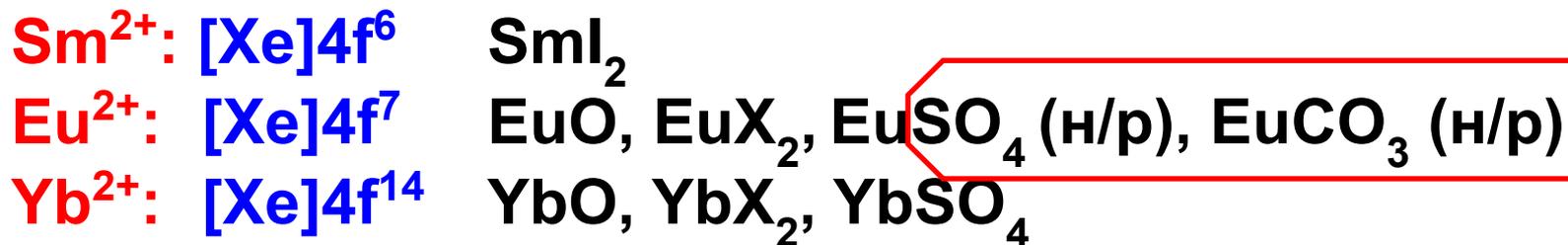
Получение соединений Ce⁴⁺:



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

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

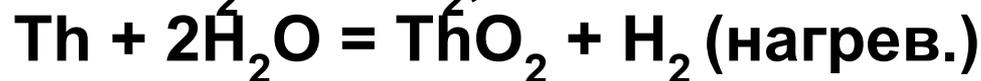
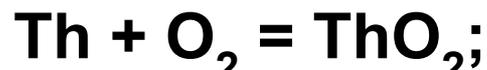
Ac₂O₃; Ac(OH)₃ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**



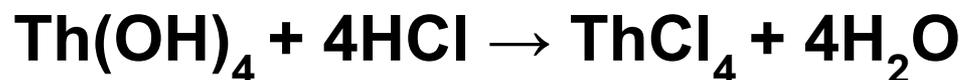
AcCl₃, Ac(NO₃)₃ - растворимы

AcPO₄, Ac₂(CO₃)₃ - не растворимы

Th⁴⁺ - похож на Zr и Hf



Th(OH)₄ – **ТОЛЬКО ОСНОВНЫЕ СВ-ВА**

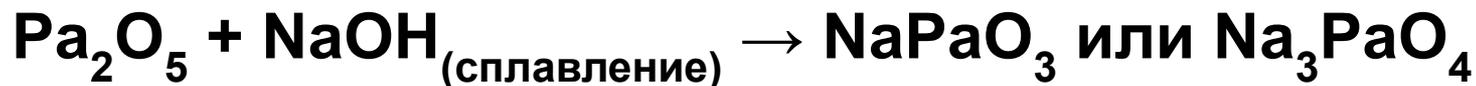


Ac (актиний), Th (торий), Pa (протактиний)

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;



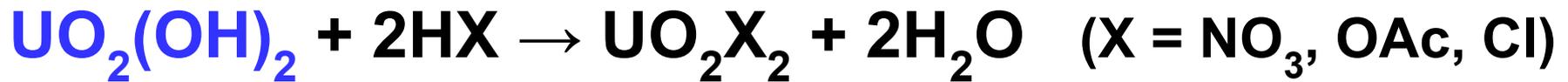
U^{6+} :

оранжевый UO_3 , UF_6 (возгоняется при 57°C)



U

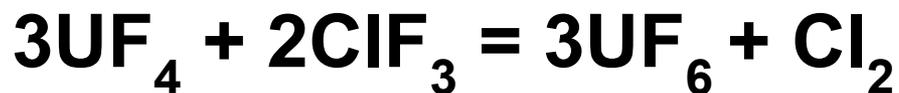
Урановая кислота- $\text{H}_2\text{UO}_4 \equiv \text{UO}_2(\text{OH})_2$ -основание уранила



Восстановление U^{6+} в U^{4+} :



Окисление U^{4+} в U^{6+} :



Доля электроэнергии АЭС в разных странах

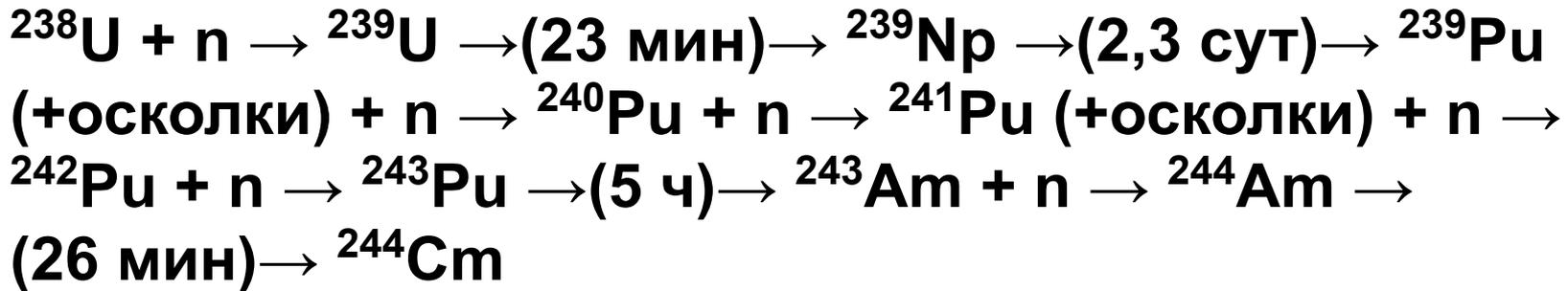
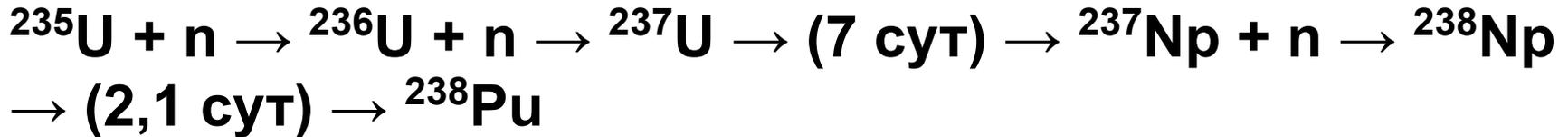
Страна	Мощность, МВт	Доля
	63 130	75%
	13 168	49%
	18 665	35%
	46 823	29%
	20 490	26%
	101 229	20%
	10 137	18%
	23 084	18%
	10 048	2%
	Китай	

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.

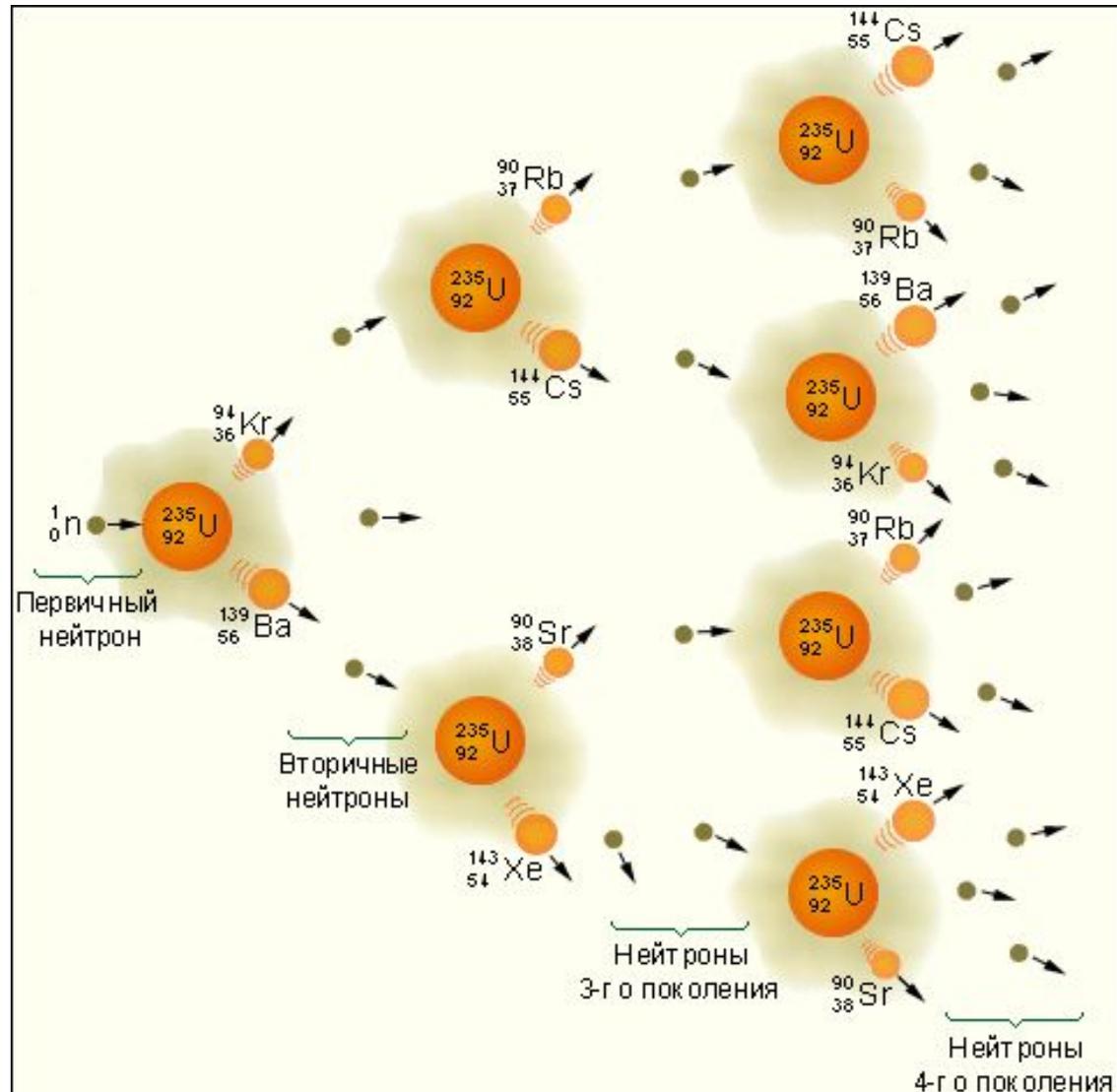
Цепная ядерная реакция

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.

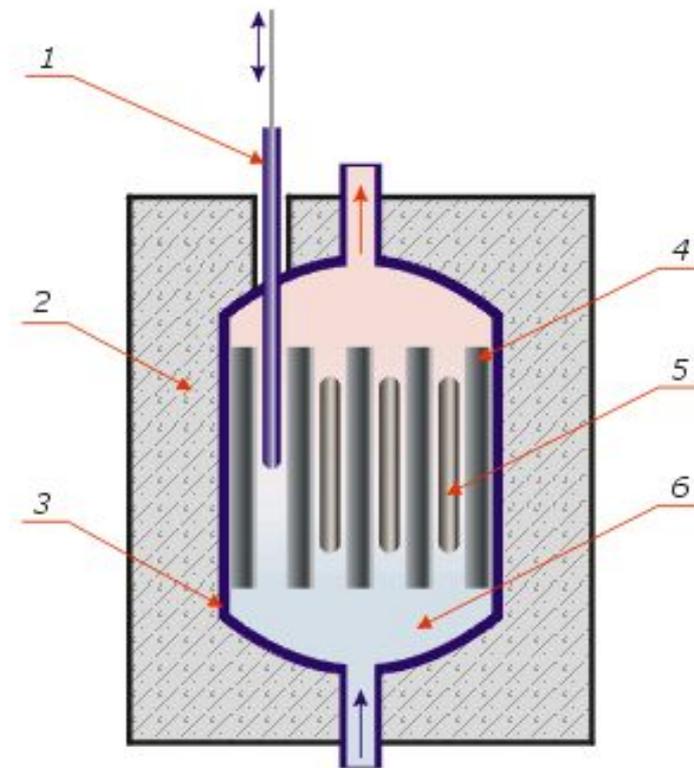


Схема ядерного реактора

