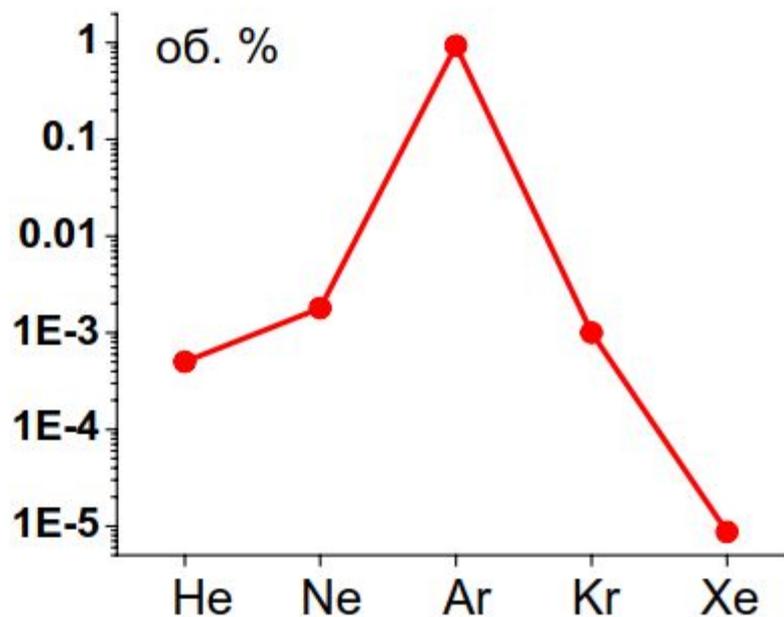


Распространение Ng

1. **He** – 2й по распространенности элемент Вселенной
Всегда присутствует в природном газе в результате α -распада, до 7 об. %
2. **Ar** – 0.93% в атмосфере
3. **Ne, Kr, Xe** – следовые количества в атмосфере
4. **Rn** – в продуктах распада ^{238}U

Содержание Ng в атмосфере, %

He	0.00052
Ne	0.0018
Ar	0.93
Kr	0.0011
Xe	0.0000087



Открытие Ng

1. **Аргон** (ленивый, недеятельный)
непрореагировавший остаток воздуха
Рамсэй, Рэлей, 1892
2. **Гелий** (солнечный)
анализ солнечного спектра. Локьер, 1894
3. **Криптон** (скрытый, секретный)
фракционирование воздуха. Рамсэй, 1898
4. **Неон** (новый)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
5. **Ксенон** (чужой, странный)
спектральный анализ фракционированного воздуха
Рамсэй, 1898
6. **Радон** (аналог радия)
в продуктах распада радия. Резерфорд, Содди, 1901

Получение и применение Ng

1. He, Ar из природного газа, после сжижения остальных компонентов
 2. Ne остаток после сжижения воздуха
 3. Kr, Xe селективная адсорбция воздуха углем
-

1. He, Ar – создание инертной атмосферы в лаборатории и на производстве
2. He – как легкий, негорючий газ, охладитель, в дыхательной смеси для глубоководных работ
3. Ne, Kr, Xe – в разрядных лампах
4. Ar – наполнитель ламп накаливания
5. Rn – в медицине
6. XeF₂ – как лабораторный окислитель
7. Xe – в ракетном топливе нового поколения

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Эл.конфигурация	$1s^2$	ns^2np^6				
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8
Энергия возбуждения электрона на уровень $(n+1)s$, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
I_1 , эВ	24.6	21.6	15.8	14.0	12.1	10.8

Значения I_1 слишком велики, чтобы затраты энергии на образование катиона Э^+ были компенсированы энергией, выделяющейся при образовании обычной химической связи ($\approx 4-9$ эВ).

Образование катионов инертных газов возможно в условиях физического эксперимента (электрический разряд, ускоритель, ядерная реакция).

Например: α -частица - ${}^4_2\text{He}^{2+}$

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Энергия возбуждения электрона на уровень $(n+1)s$, эВ	19.3	16.6	11.5	9.9	8.3	6.8

Энергия возбуждения также велика, но уже сравнима с энергией некоторых ковалентных связей. Например: в N_2 энергия связи $E_{св} \sim 9.5$ эВ.

Вывод: Для благородных газов следует ожидать образование преимущественно ковалентных соединений.

В природе инертные газы образуются в результате различных ядерных реакций. Часть инертных газов имеет космогенное происхождение.

Источником получения Rn служат радиоактивные препараты урана, He — природный горючий газ; остальные инертные газы получают из воздуха.



Соединения с ковалентными связями Хе–Э

Способность инертных газов к образованию химических соединений открыта сравнительно недавно.

В настоящее время лучше изучена химия ксенона (**Xe**), хуже криптона (**Kr**) и радона (**Rn**).

Kr – более инертен по сравнению с ксеноном,

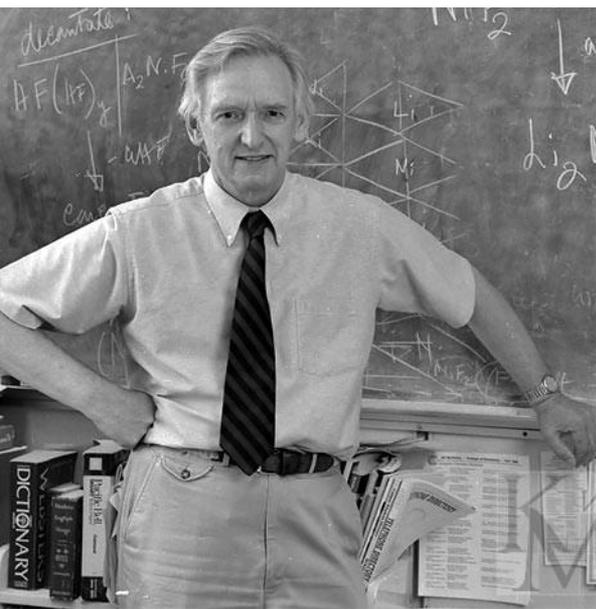
Rn – радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада – 3.825 дней.

Соединения ксенона

Ксенон – первый разрушил миф о химической инертности благородных газов.

Первые соединения получены

Нилом Бартлеттом (Nil Bartlett) в 1962 году



БАРТЛЕТТ Нил – английский и американский химик-неорганик. Учился химии в Кингз-колледж, Дарем (Англия), где получил докторскую степень. Основные труды – по химии соединений с атомами в необычных степенях окисления. Он первым (в июне 1962 г.) синтезировал истинное химическое соединение инертного газа – гексафторплатинат ксенона XePtF_6 .

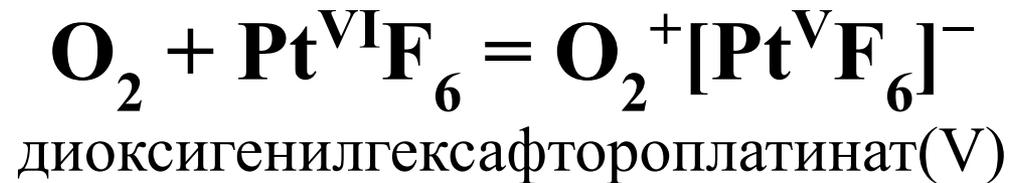
Соединения ксенона

Изучая реакцию



Бартлетт установил, что в ней образуется

соль катиона диоксигенила O_2^+ :



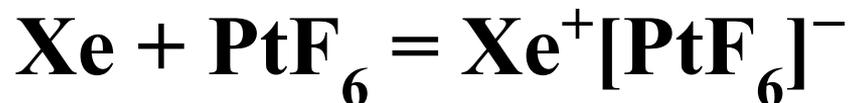
Соединения ксенона

Далее он обратил внимание на то, что потенциал ионизации дикислорода и ксенона очень близки по

значению: $I(\text{O}_2) = 12.2 \text{ эВ}$

$I(\text{Xe}) = 12.1 \text{ эВ}$

Вместо кислорода в реакцию был введен ксенон:



Xe – бесцветный газ

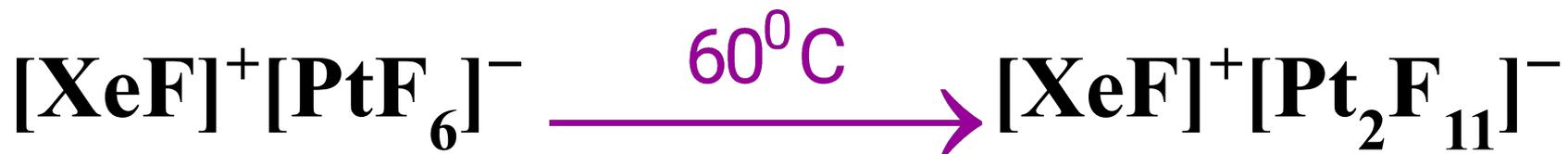
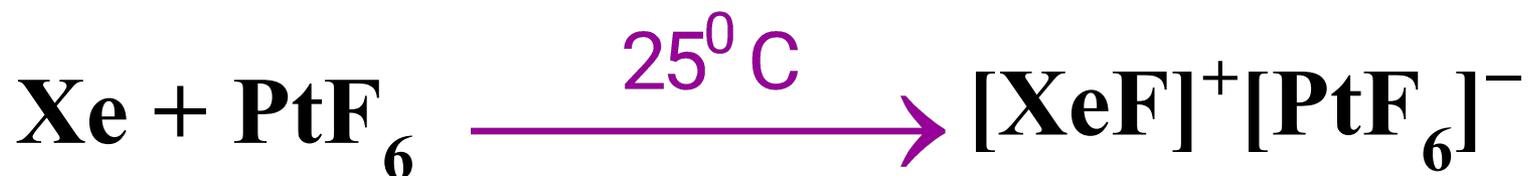
PtF₆ – темно-красный газ

Xe[PtF₆] – желтый порошок

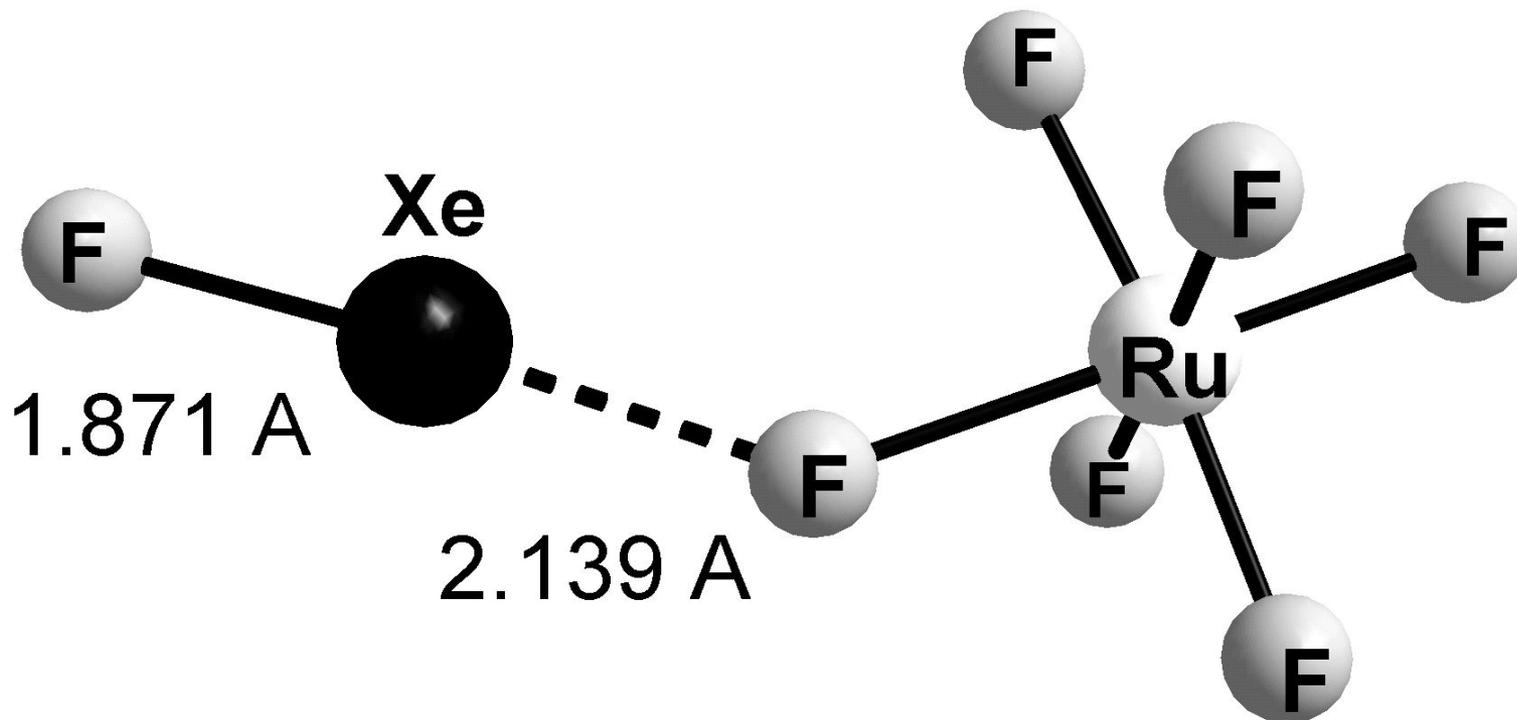
**Это было первое сенсационное сообщение
о соединениях ксенона.**

Соединения ксенона

Позднее были уточнены строение и состав этой соли. На самом деле (в соответствии с нашим начальным выводом о предпочтительности ковалентных соединений) в ней имеется катион с ковалентной связью Xe–F:



Соединения ксенона



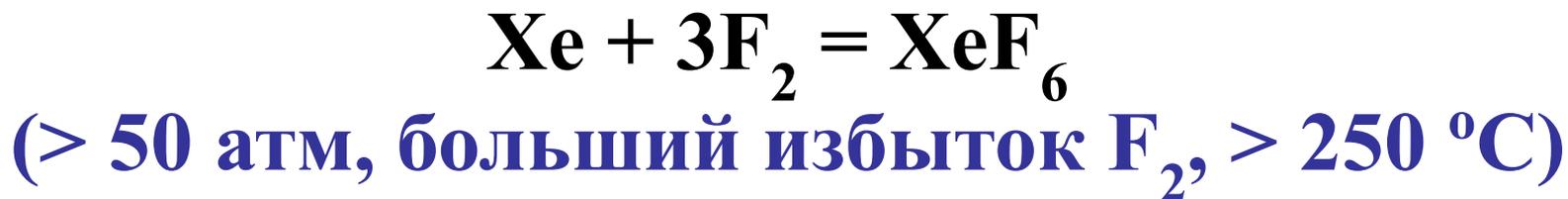
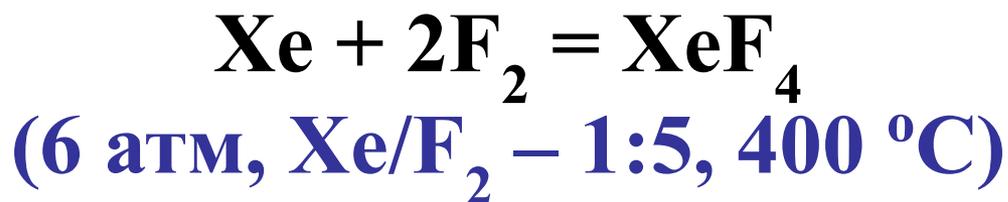
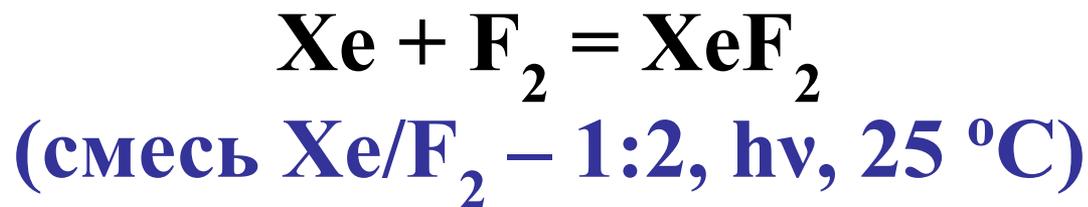
Аналогичные соединения получены для целого ряда переходных металлов и элементов главных подгрупп. Например: $[\text{XeF}]^+[\text{RuF}_6]^-$. Кроме $[\text{XeF}]^+$ существуют и другие катионы типа $[\text{Xe}_x\text{F}_y]^+$

Фториды ксенона

На сегодняшний день известны:

XeF_2	XeF_4	XeF_6	XeF_8	Xe_2F_{10}
бесцветные кристаллы			только упоминается о существовании	
$T_{\text{пл}} = 129$	117	49.6 °C		
линейная	квад- рат	тетрамер (XeF_6) ₄		

Методы синтеза фторидов ксенона



Химические свойства фторидов ксенона

Окислительные свойства: **сильные окислители**



$$E^\circ = + 2.64 \text{ V}$$

при комнатной температуре



Соединения других благородных газов

Соединения криптона

Соединения криптона менее устойчивы, чем ксенона. Например:

XeF₂ – термод. стабилен ($\Delta H_f^0 = -105 \text{ кДж / моль}$).

KrF₂ – термод. нестабилен ($\Delta H_f^0 = +63 \text{ кДж / моль}$).

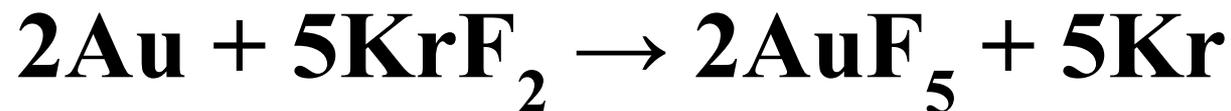
Соединения криптона

KrF₂ медленно разлагается при комнатной температуре.

Это требует особого, нетрадиционного, подхода к синтезу!

Для получения **KrF₂** используют реакцию **Kr** и **F₂** при **-183 °C** (жидкий азот), но инициируемую электрическим разрядом

KrF₂ является сильным окислителем:



Применение инертных газов



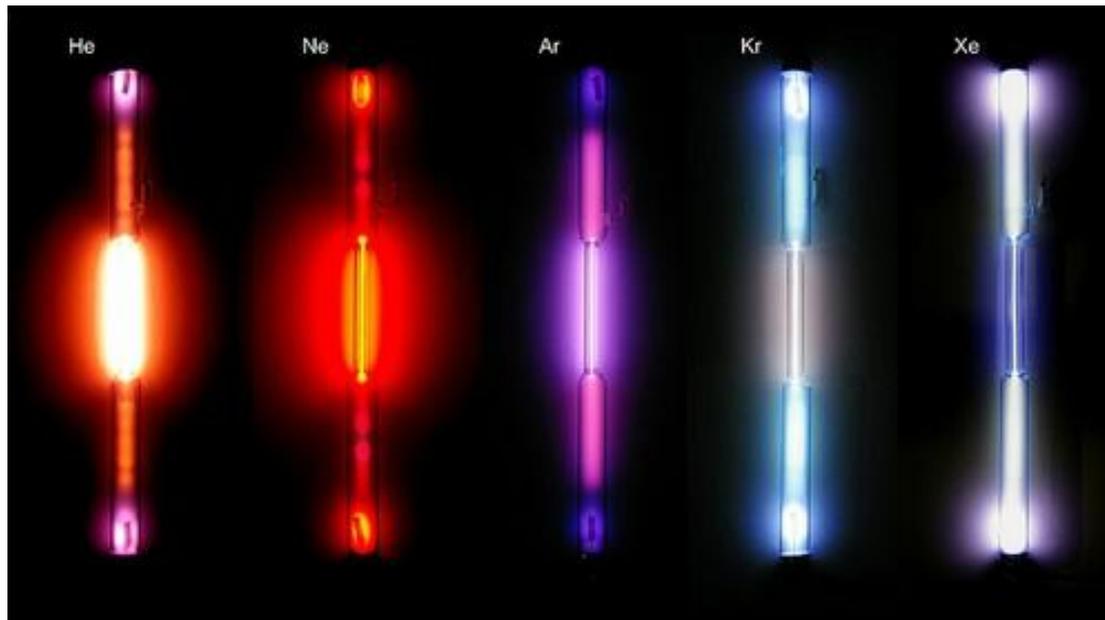


26 3:55AM

2) газоразрядные лампы, лазеры.

Цвета:

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Цвет свечения	желтое	красное	голубое	лиловато-зеленое	фиолетовое



3) гелий-кислородные дыхательные смеси для подводников

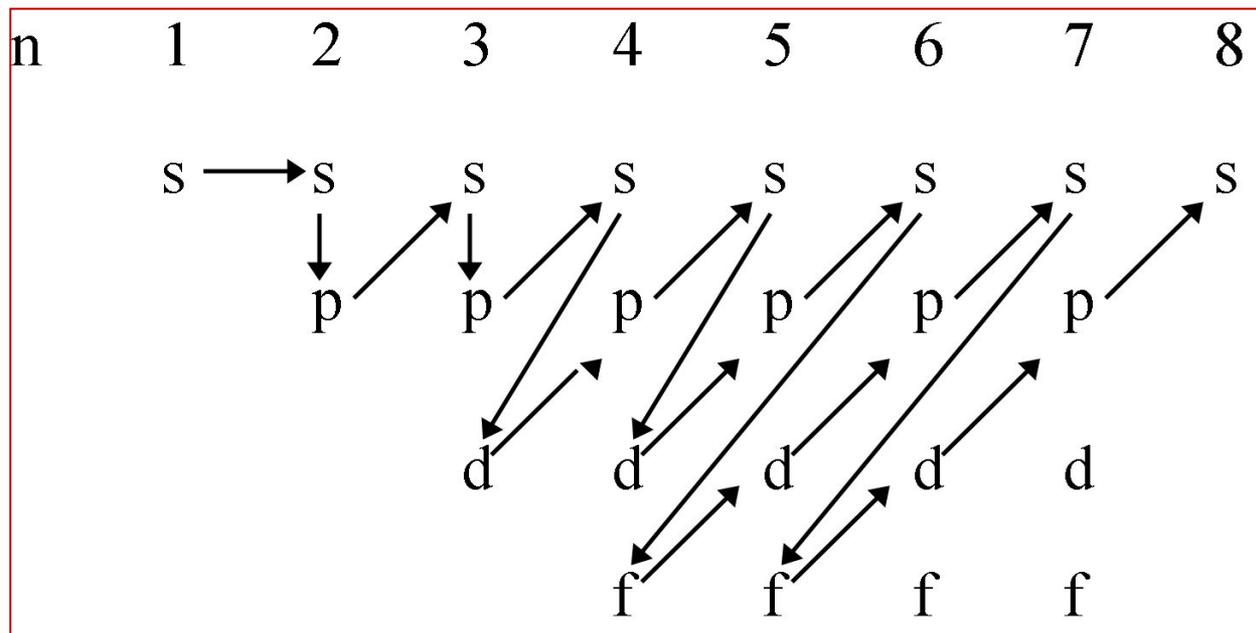
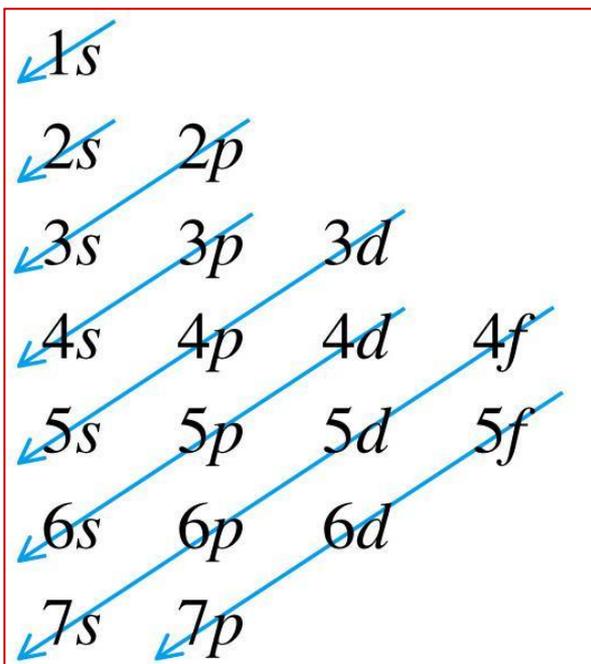
(гелий в отличие от азота практически не растворяется в плазме крови и не дает кессонной болезни)



Последовательность заполнения орбиталей

Правило Клечковского: орбитальная энергия последовательно повышается по мере увеличения суммы главного квантового числа n и орбитального квантового числа l , т.е. $(n + l)$, причём при одном и том же значении этой суммы относительно меньшей энергией обладает атомная орбиталь с меньшим n .

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \cong 5d < 6p < 7s < 5f \cong 6d < 7p < 8s$$



Электроны в атоме

Каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами

Название	Обозначение	Принимаемые значения
<u>Главное</u> квантовое число	n	От 1 до ∞
<u>Орбитальное</u> квантовое число	l	От 0 до n-1
<u>Магнитное</u> квантовое число	m	От -l до +l
<u>Спиновое</u> квантовое число	s	-1/2 или +1/2

Принцип Паули: в одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором квантовых чисел!!!

Электроны в атоме

Главное квантовое

1. Характеризует энергию взаимодействия электрона с ядром

2. У



Орбитальное квантовое

1. Характеризует форму электронного облака

2. Указывает номер электронного

<u>Орбитальное</u> <u>подуровня</u> число l	0	1	2	3	4
Обозначение	s	p	d	f	g

1 определение переходных элементов

Переходные элементы – элементы, расположенные в побочных подгруппах больших периодов периодической системы; являются d- и f-элементами.

периоды	ряды	ГРУППЫ										
		A I B	A II B	A III B	A IV B	A V B	A VI B	A VII B	A VIII	B		
1	1	H 1,0079 1s ¹ Водород							H		He 4,00260 1s ² Гелий	
2	2	Li 6,941 2s ¹ Литий	Be 9,01218 2s ² Бериллий	B 10,81 2s ² 2p ¹ Бор	C 12,011 2s ² 2p ² Углерод	N 14,0067 2s ² 2p ³ Азот	O 15,9994 2s ² 2p ⁴ Кислород	F 18,9984 2s ² 2p ⁵ Фтор	Ne 20,179 2s ² 2p ⁶ Неон			
3	3	Na 22,9898 3s ¹ Натрий	Mg 24,305 3s ² Магний	Al 26,9815 3s ² 3p ¹ Алюминий	Si 28,0855 3s ² 3p ² Кремний	P 30,9738 3s ² 3p ³ Фосфор	S 32,06 3s ² 3p ⁴ Сера	Cl 35,453 3s ² 3p ⁵ Хлор	Ar 39,948 3s ² 3p ⁶ Аргон			
4	4	K 39,0983 4s ¹ Калий	Ca 40,08 4s ² Кальций	Sc 44,9559 3d ¹ 4s ² Скандий	Ti 47,88 3d ² 4s ² Титан	V 50,9415 3d ³ 4s ² Ванадий	Cr 51,996 3d ⁵ 4s ¹ Хром	Mn 54,938 3d ⁵ 4s ² Марганец	Fe 55,847 3d ⁶ 4s ² Железо	Co 58,9332 3d ⁷ 4s ² Кобальт	Ni 58,69 3d ⁸ 4s ² Никель	
	5	Cu 63,546 3d ¹⁰ 4s ¹ Медь	Zn 65,38 3d ¹⁰ 4s ² Цинк	Ga 69,72 4s ² 4p ¹ Галлий	Ge 72,59 4s ² 4p ² Германий	As 74,9216 4s ² 4p ³ Мышьяк	Se 78,96 4s ² 4p ⁴ Селен	Br 79,904 4s ² 4p ⁵ Бром	Kr 83,80 4s ² 4p ⁶ Криптон			
5	6	Rb 85,4678 5s ¹ Рубидий	Sr 87,62 5s ² Стронций	Y 88,9059 4d ¹ 5s ² Иттрий	Zr 91,22 4d ² 5s ² Церий	Nb 92,9064 4d ⁴ 5s ¹ Ниобий	Mo 95,94 4d ⁵ 5s ¹ Молибден	Tc 98 4d ⁵ 5s ² Технеций	Ru 101,07 4d ⁷ 5s ¹ Рутений	Rh 102,905 4d ⁸ 5s ¹ Родий	Pd 106,42 4d ¹⁰ 5s ⁰ Палладий	
	7	Ag 107,868 4d ¹⁰ 5s ¹ Серебро	Cd 112,41 4d ¹⁰ 5s ² Кадмий	In 114,82 5s ² 5p ¹ Индий	Sn 118,69 5s ² 5p ² Олово	Sb 121,75 5s ² 5p ³ Сурьма	Te 127,60 5s ² 5p ⁴ Теллур	I 126,904 5s ² 5p ⁵ Иод	Xe 131,29 5s ² 5p ⁶ Ксенон			
6	8	Cs 132,905 6s ¹ Цезий	Ba 137,33 6s ² Барий	La 138,905 5d ¹ 6s ² Лантан	Hf 178,49 5d ² 6s ² Гафний	Ta 180,9479 5d ⁴ 6s ² Тантал	W 183,85 5d ⁴ 6s ² Вольфрам	Re 186,207 5d ⁵ 6s ² Рений	Os 190,2 5d ⁶ 6s ² Осмий	Ir 192,22 5d ⁷ 6s ² Иридий	Pt 195,08 5d ⁹ 6s ¹ Платина	
	9	Au 196,967 5d ¹⁰ 6s ¹ Золото	Hg 200,59 5d ¹⁰ 6s ² Ртуть	Tl 204,383 6s ² 6p ¹ Таллий	Pb 207,2 6s ² 6p ² Свинец	Bi 208,980 6s ² 6p ³ Висмут	Po [209] 6s ² 6p ⁴ Полоний	At [210] 6s ² 6p ⁵ Астат	Rn [222] 6s ² 6p ⁶ Радон			
7	10	Fr [223] 7s ¹ Франций	Ra 226,025 7s ² Радий	Ac 227,028 6d ¹ 7s ² Актиний	Rf [261] 6d ² 7s ² Резерфордий	Db [262] 6d ³ 7s ² Дубний	Sg [266] 6d ⁴ 7s ² Сибборгий	Bh [264] 6d ⁵ 7s ² Борий	Hs [269] 6d ⁶ 7s ² Гассий	Mt [271] 6d ⁷ 7s ¹ Мейтнерий		
	11	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды	Lr [260] 6d ¹⁰ 7s ¹ Лантаниды			

*Лантаниды (лантаноиды)

58 Ce 140,12 4f ¹ 5d ¹ 6s ² Церий	59 Pr 140,908 4f ³ 6s ² Прасодим	60 Nd 144,24 4f ⁴ 6s ² Неодим	61 Pm [145] 4f ⁵ 6s ² Прометий	62 Sm 150,36 4f ⁶ 6s ² Самарий	63 Eu 151,96 4f ⁷ 6s ² Европий	64 Gd 157,25 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² Гадолиний	65 Tb 158,93 4f ⁹ 6s ² Тербий	66 Dy 162,50 4f ¹⁰ 6s ² Диспробий	67 Ho 164,93 4f ¹¹ 6s ² Гольмий	68 Er 167,26 4f ¹² 6s ² Эрбий	69 Tm 168,93 4f ¹³ 6s ² Тулий	70 Yb 173,04 4f ¹⁴ 6s ² Иттербий	71 Lu 174,967 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² Лютеций
---	---	--	---	---	---	---	--	--	--	--	--	---	---

**Актиниды (актиноиды)

90 Th 232,038 6d ² 7s ² Торий	91 Pa 231,036 5f ² 6d ¹ 7s ² Просакций	92 U 238,029 5f ³ 6d ¹ 7s ² Уран	93 Np 237,048 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² Нептуний	94 Pu 244,064 5f ⁶ 6d ¹ 7s ² Плутоний	95 Am 243,061 5f ⁷ 7s ² Америций	96 Cm 247,070 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² Кюрий	97 Bk 247,070 5f ⁹ 7s ² Берклий	98 Cf 251,083 5f ¹⁰ 7s ² Калифорний	99 Es 252,083 5f ¹¹ 7s ² Эйнштейний	100 Fm 257,10 5f ¹² 7s ² Фермий	101 Md 260,10 5f ¹³ 7s ² Менделеев	102 No 259,10 5f ¹⁴ 7s ² Нобелий	103 Lr 260,10 5f ¹⁴ 5d ¹ 7s ² Лютеций
--	--	--	---	---	---	--	--	--	--	--	---	---	---

Некоторые особенности переходных элементов

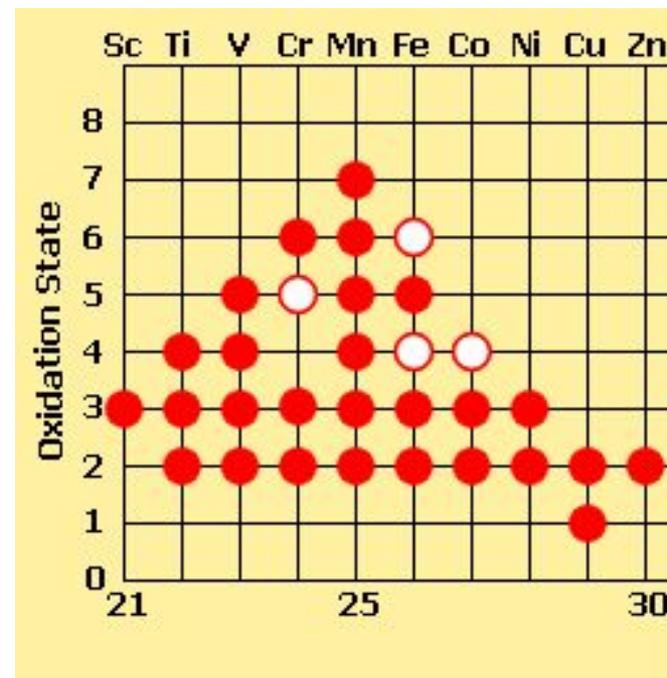
В то время как непереходные элементы в каждом периоде изменяются от металлов к неметаллам, все переходные элементы являются металлами и как следствие хорошо проводят ток, тепло и могут образовывать сплавы;

Большинство соединений переходных металлов окрашены, в то время как большинство соединений непереходных элементов бесцветны;

Все переходные металлы образуют комплексные (координационные) соединения.

Заполнение валентного уровня в 3d элементах

	4s	3d				
Sc	↑↓	↑				
Ti	↑↓	↑	↑			
V	↑↓	↑	↑	↑		
Cr	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Mn	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑
Fe	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑
Co	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
Ni	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
Cu	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Zn	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓



Красные точки показывают устойчивые СО

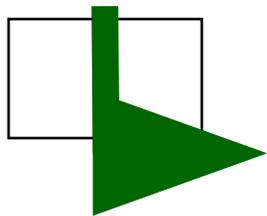
Число неспаренных электронов возрастает в первой половине ряда и понижается во второй половине.

Разнообразие степеней окисления

Sc			+3				
Ti	+1	+2	+3	+4			
V	+1	+2	+3	+4	+5		
Cr	+1	+2	+3	+4	+5	+6	
Mn	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Fe	+1	+2	+3	+4	+5	+6	
Co	+1	+2	+3	+4	+5		
Ni	+1	+2	+3	+4			
Cu	+1	+2	+3				
Zn		+2					

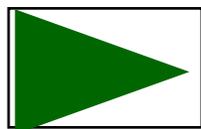
- 1) Количество возможных СО возрастает от Sc к Mn. Для Mn реализуются все возможные СО;
- 2) Количество возможных СО уменьшается от Mn к Zn по причине спаривания d-электронов;
- 3) Устойчивость высших СО в ряду Sc-Zn уменьшается. Mn(VII) и Fe(VI) сильные окислители.

Тенденции в рядах переходных элементов

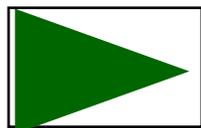


Повышение устойчивости высшей степени окисления (ослабление окислительной способности)

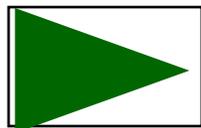
21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39
39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41
71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59



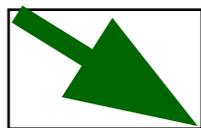
Повышение окислительного потенциала для данной СО



Понижение устойчивости высшей степени окисления (усиления окислительной способности)



Некоторое повышение электроотрицательности и энергий ионизации



Повышение атмосферной устойчивости

Это всего лишь общие тенденции. Встречаются исключения!

Координационные соединения переходных металлов

Теория Вернера

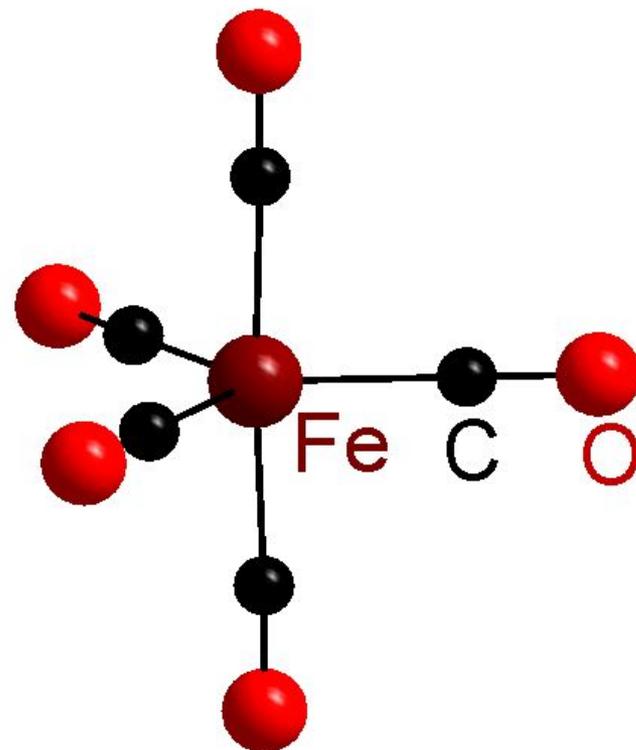
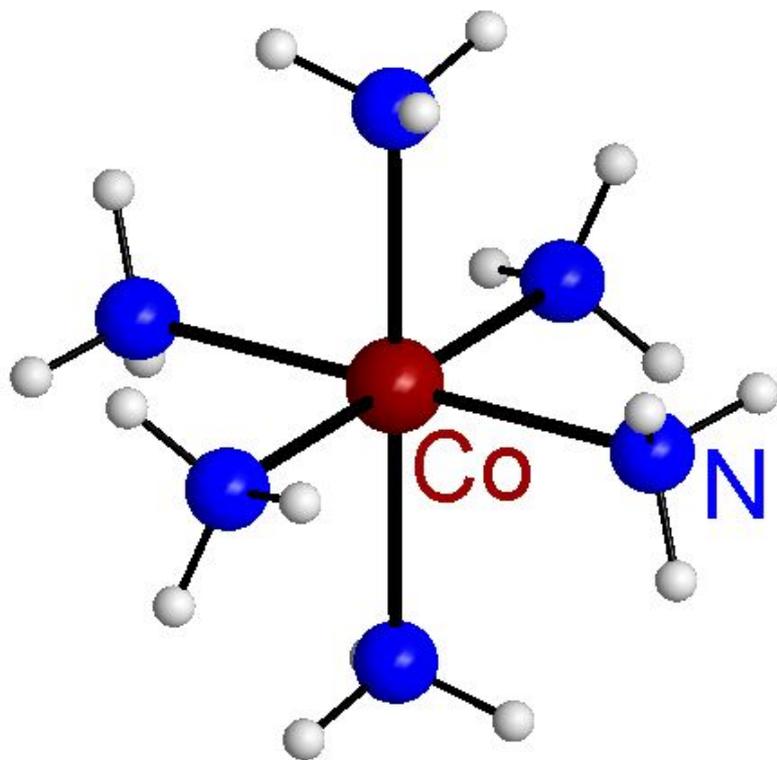


Альфред Вернер
(1866-1919)

Нобелевская
премия 1913 г.

- Соединения, состоящие из других, более простых соединений называются *комплексными*.
- Центральный атом – окружен молекулами или ионами (*лигандами*).
- *Координационное число* - число лигандов во внутренней координационной сфере комплекса.

Комплекс означает центральный атом или ион металла, окруженный набором лигандов.



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ – комплекс (катионный комплекс);
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – комплексное соединение (соль).
 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ – комплекс и комплексное соединение.

Строение комплексного соединения

Внешняя
сфера

Внутренняя сфера



Координационное
число

Ион-комплексобразователь
(центральный атом)

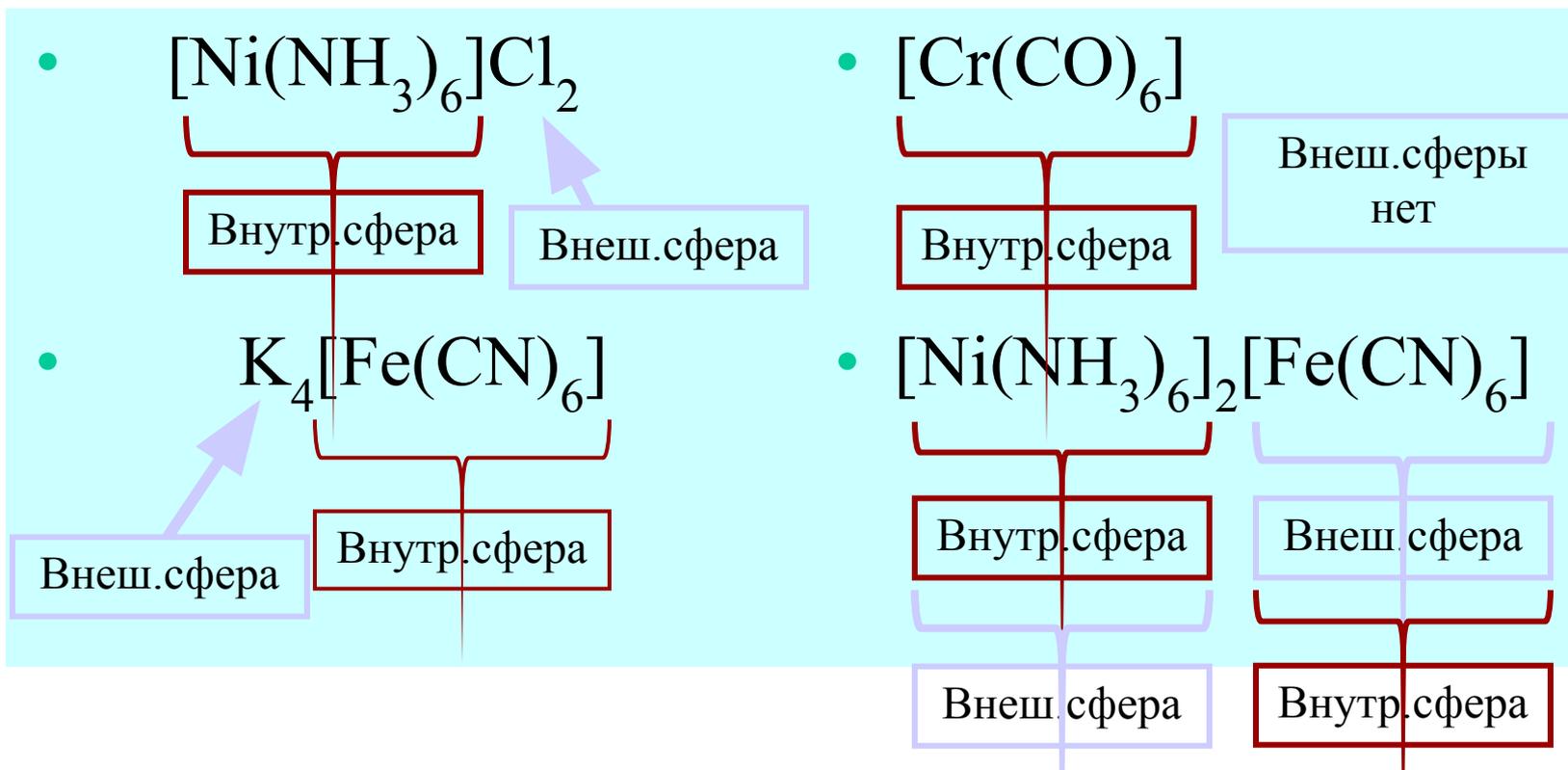
Лиганды
от лат. *ligare* – связывать,
соединять

Строение комплексного соединения

Комплексное соединение состоит из:

- 1) внутренней сферы [комплекс]
- 2) внешней сферы (противоион)

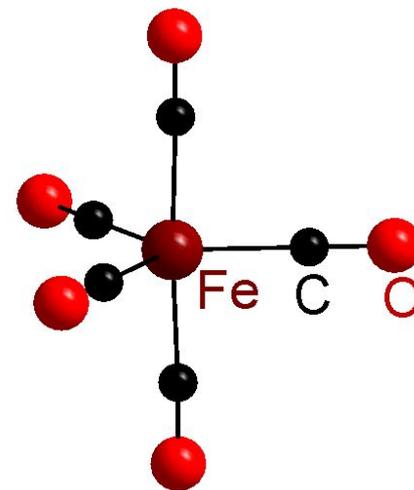
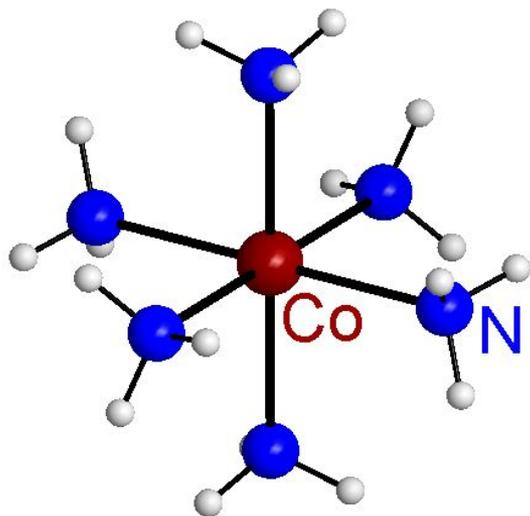
Примеры:



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;

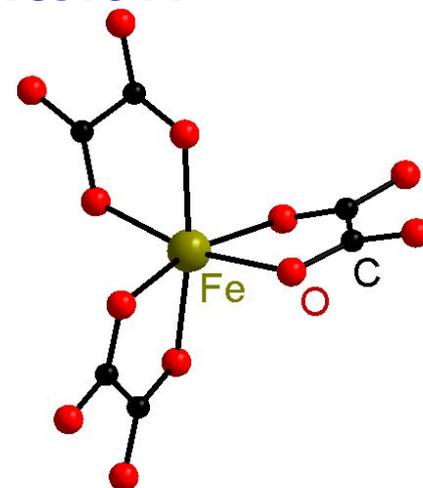
CO_3^{2-} – карбонато-лиганд;

$C_2O_4^{2-}$ – оксалато-лиганд;

SO_4^{2-} – сульфато-лиганд...

Пример: $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ –

триоксалатоферрат(III) калия



Электронейтральные молекулы:

H_2O – аква-лиганд;

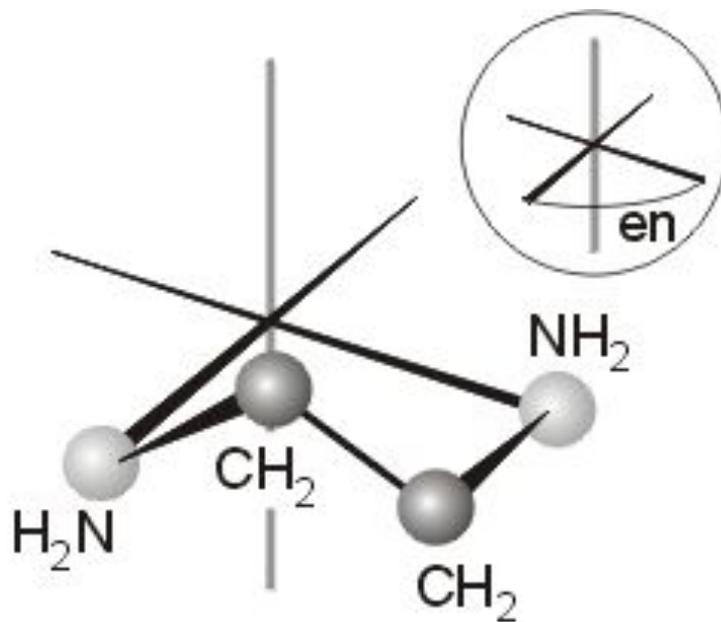
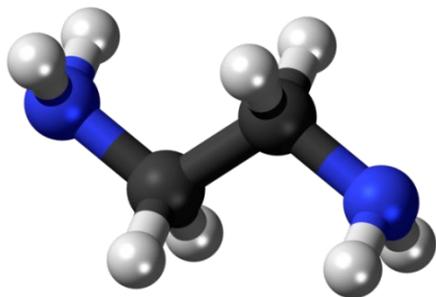
NH_3 – **ам**мин (лиганд);

$R-NH_2$ – амин (лиганд)...

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

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

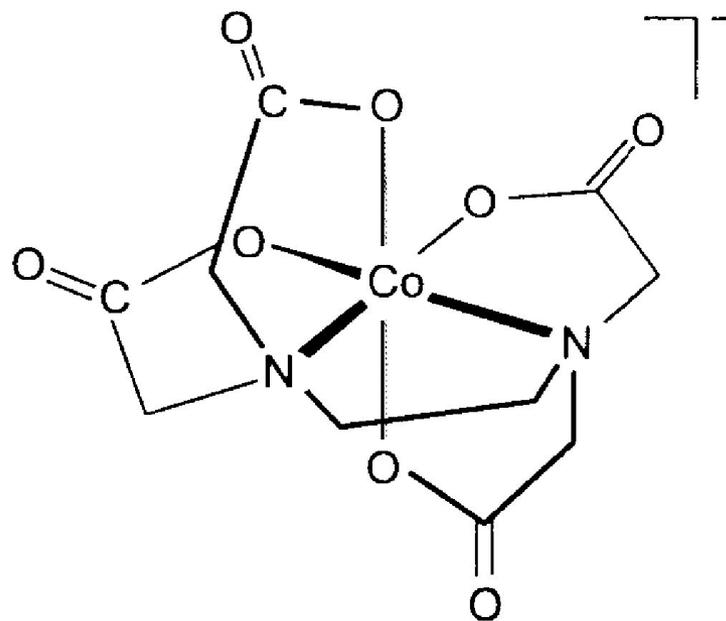
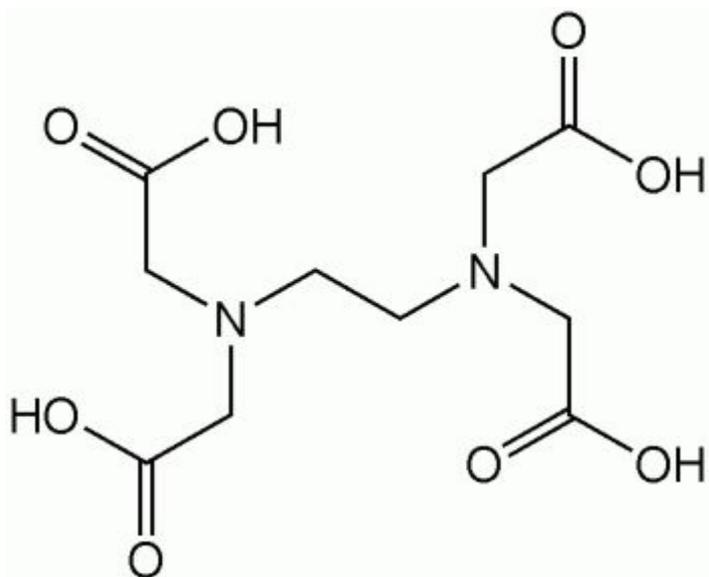
Полидентатные лиганды часто образуют **хелаты** (*от греч. «клешня»*) – комплексы, в которых лиганд и центральный атом образуют цикл.



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),

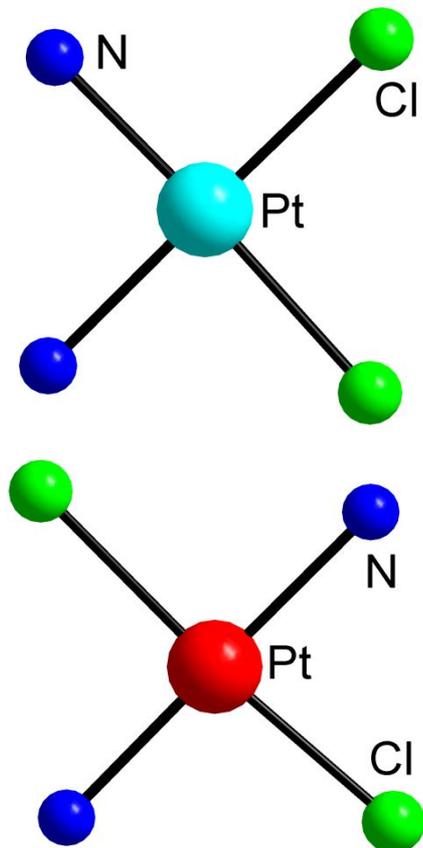
одинаковых по составу и молекулярной массе,

но различающихся по строению или

расположению атомов в пространстве

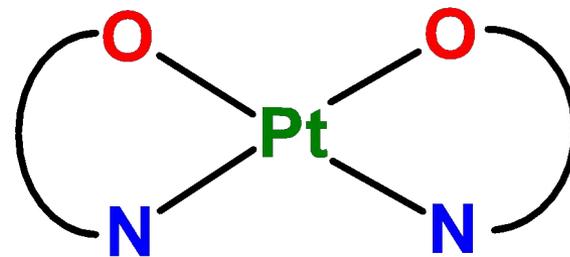
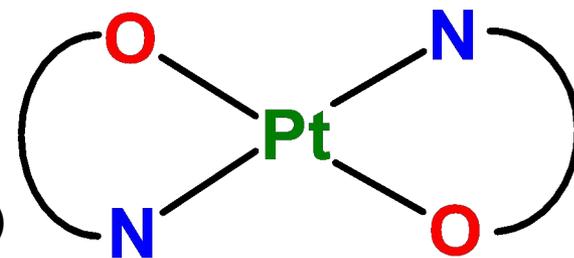
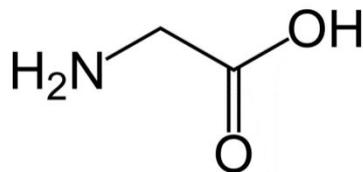
и, вследствие этого, по свойствам.

Геометрическая изомерия



Цис- и транс- изомеры,
для квадратных частиц.

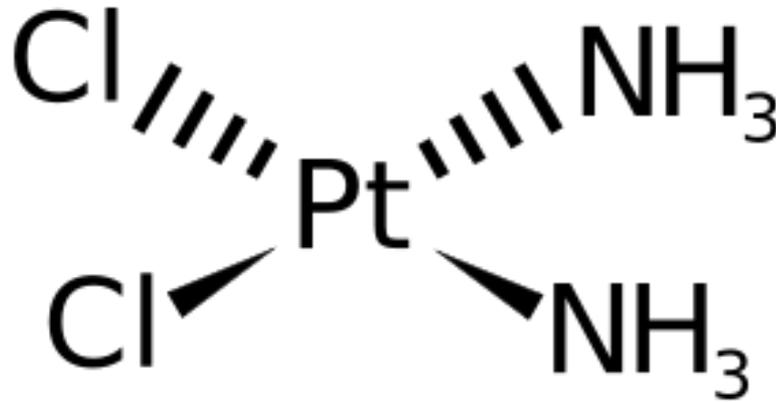
Глицин
(аминоуксусная кислота)



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

ЦИСПЛАТИН

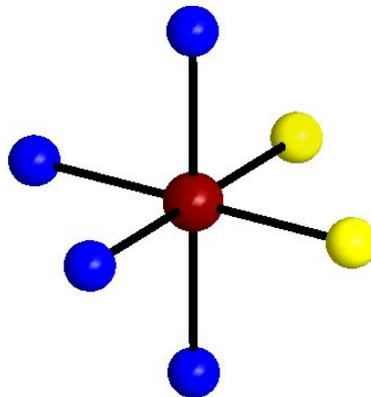
Обладает выраженными цитотоксическими, бактерицидными и мутагенными свойствами. В основе биологических свойств, по общепризнанному мнению, лежит способность соединения образовывать прочные специфические связи с ДНК.



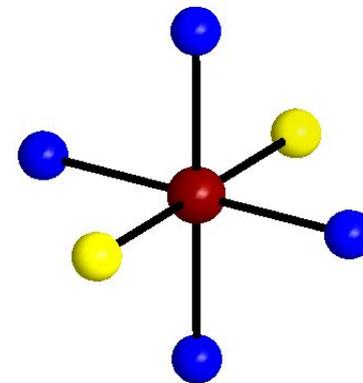
Этот комплекс платины в настоящее время широко применяется в медицине как противораковое средство. Противораковая активность цисплатина была обнаружена в 1969 году.

Геометрическая изомерия

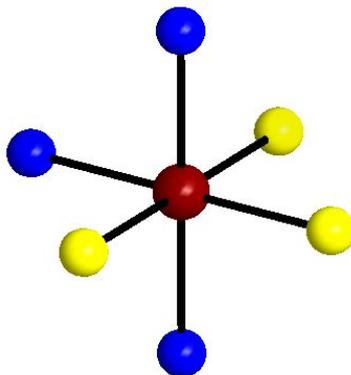
Для октаэдрических частиц



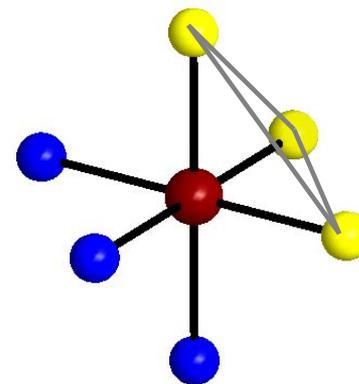
цис- (cis-)



транс- (trans-)



ос- (mer-) реберный



гран- (fac-) граневой

Ионизационная изомерия

Лиганды во внутренней и внешней координационной сфере меняются местами.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CN}$ – пентаамминхлорокобальт (II) цианид

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]\text{Cl}$ – пентаамминцианокобальт (II) хлорид

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.

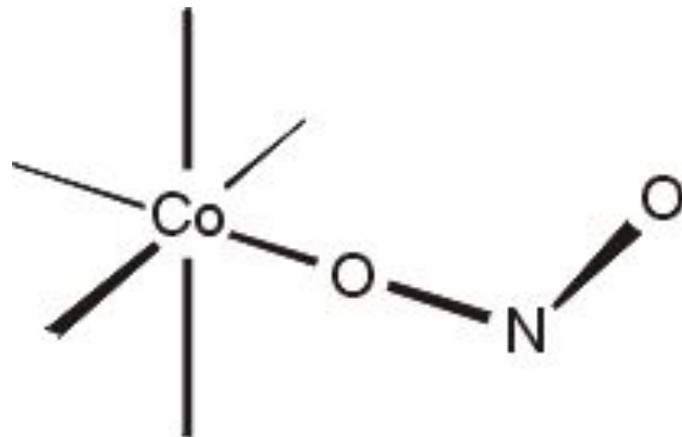
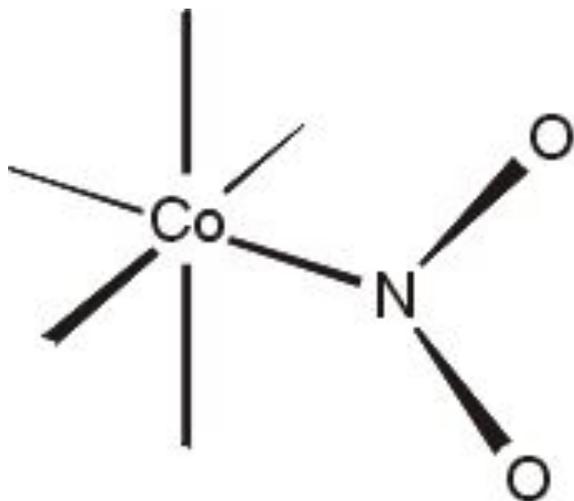
Амбидентатный лиганд – лиганд, который может быть связан с комплексообразователем через разные атомы, входящие в его состав.

Остаток азотистой кислоты – нитрит ион

Нитро-



Нитрито-



Координационная изомерия

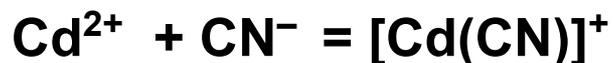
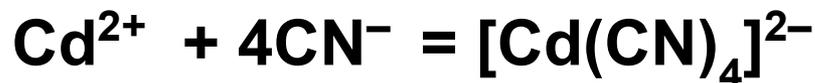
для комплексных солей, в которых и катион и анион являются комплексными



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

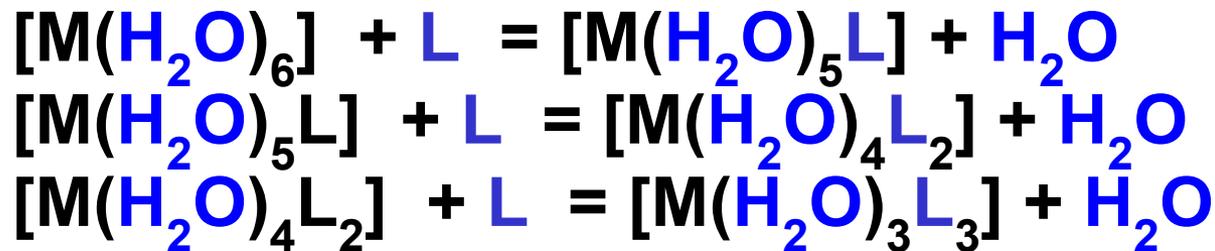
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

Константа образования характеризует устойчивость комплексов (в водных растворах).

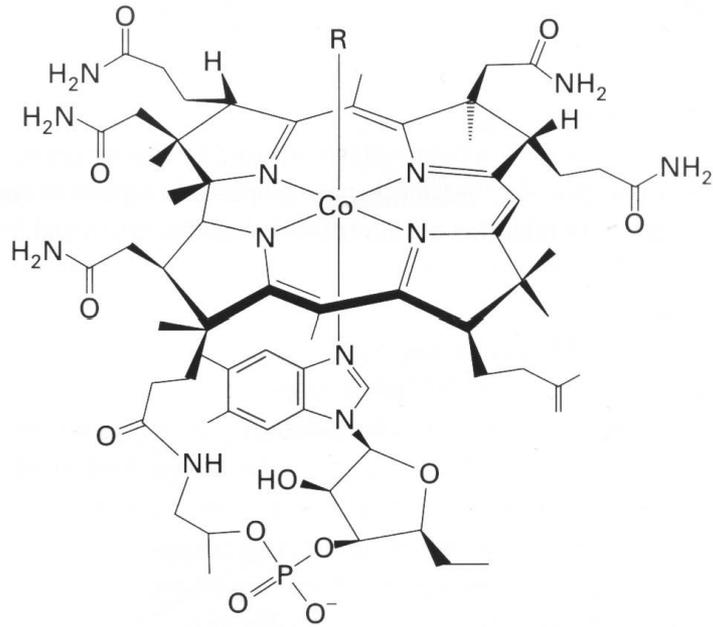
Константа образования характеризует прочность связывания лиганда с металлом по сравнению с прочностью связывания воды с металлом.

ОБЫЧНО: $K_1 > K_2 > K_3$ и так далее

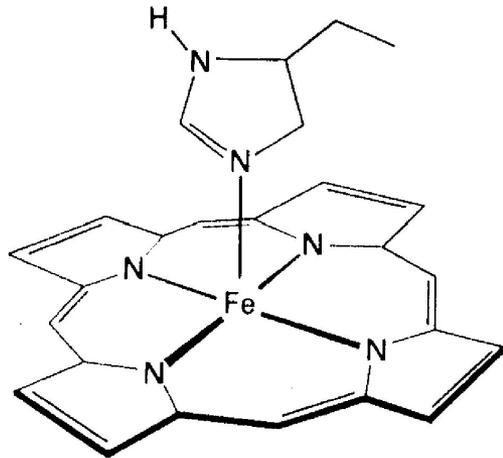
Более строгая (более полная) форма записи:



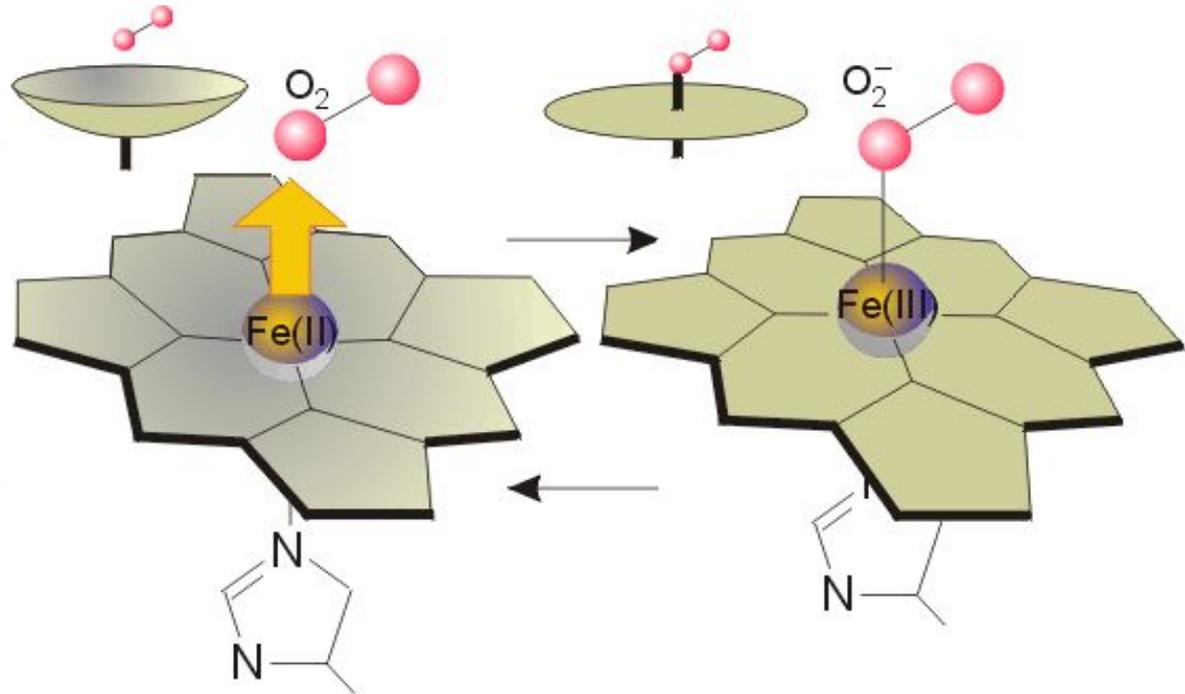
Кофермент – витамин В12



16 Coenzyme B₁₂ (R = adenosyl)



Гемоглобин



Порфириновый цикл, гемовое железо

Побочная подгруппа

III группы ПС

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Группы элементов																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(1H)																1H	2He
2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La*	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac**	104Db	105Jl	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111	112				
	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
	s		d										p					

*Лантаноиды

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

**Актиноиды

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Редкоземельные элементы (РЗЭ)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – d-элементы Sc, Y, La (скандний, иттрий, лантан) и 14 лантаноидов (4f-элементы), Ac и 14 актиноидов (5f-элементы) – радиоактивны.

Лантаноиды – подобные La (или лантаниды – следующие за La)

Актиноиды – подобные Ac (или актиниды – следующие за Ac)

Название «редкоземельные» дано в связи с тем, что они, во-первых, сравнительно редко встречаются в земной коре (содержание $(1,6-1,7) \times 10^{-2}\%$ по массе) и, во-вторых, образуют тугоплавкие, практически не растворимые в воде оксиды (такие оксиды в начале XIX века и ранее назывались «землями»).

Sc и PЗЭ

	M^{3+}	$R, M^{3+}(\text{Å})$ (к.ч. 6)	$E^0 (M^{3+}/M), \text{В}$
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
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Содержание в земной коре и минералы

- **Sc** – 36 место. Тортвейтит $((\text{Sc}, \text{Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7)$ и стерреттит $(\text{Sc}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.
- **Y** – 30 место. Аналог лантана, почти всегда содержится вместе с лантаноидами в минералах.
- **La** – 29 место. относится к наиболее распр. РЗЭ. Вместе с другими РЗЭ содержится в монаците $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4)$, бастнезите $((\text{Ce}, \text{La}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F})$, лопарите $((\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Fe})\text{O}_3)$ и апатите $(\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}))$.

Открытие элементов

- **Sc** – элемент был предсказан Менделевым (как эка-бор) и открыт в 1879 году шведским химиком Нильсоном. Назван в честь Скандинавии.
- **Y** – в 1794 г. финн Гадолин выделил из минерала иттербита. Назван по названию шведского населённого пункта Иттербю.
- **La** – в 1839 г. швед Мосандер. Название происходит от др.-греч. «скрываюсь», «таюсь».

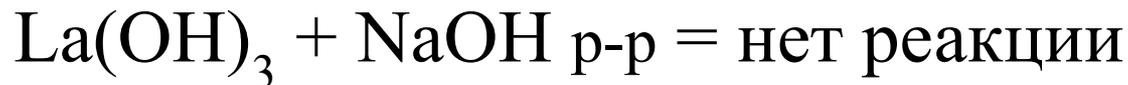
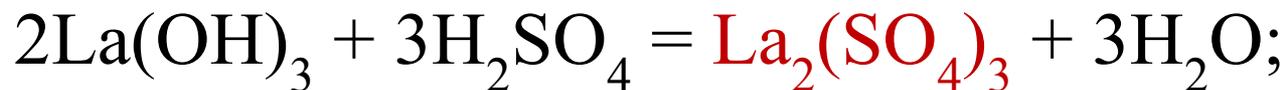
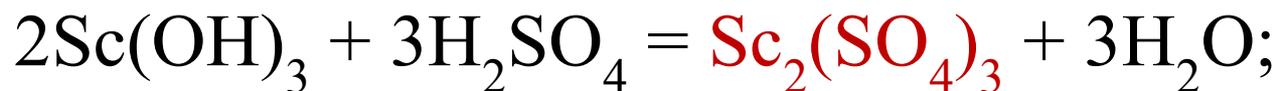
Простые вещества

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Sc	1541	2837	3,0
Y	1528	3320	4,5
La	920	3447	6,2

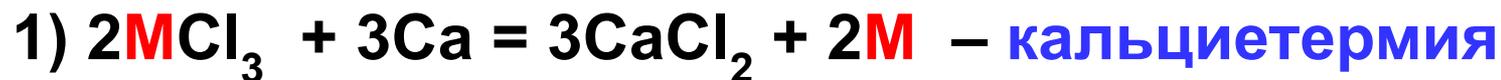
Изменение свойств

- $\text{Sc}(\text{OH})_3 \square \text{La}(\text{OH})_3$ увеличение основных свойств.

Примеры:



Получение и свойства

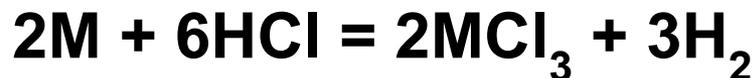


Электролиз расплава MF_3 или MCl_3

В водном р-ре нельзя, т.к. восстанавливается ВОДА!

Серебристо-белые металлы, тугоплавкие,
реакционноспособные:

легко растворимы в разбавленных кислотах: HNO_3 ,
 H_2SO_4 , HCl , CH_3COOH



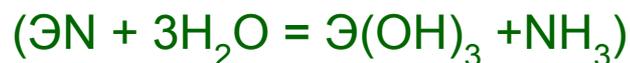
Химические свойства

Ярко выражены **основные** свойства.

Исключение – **скандий** (в горячей, конц. щелочи):



При нагревании взаимодействуют с O_2 (горят), H_2 , N_2 , Cl_2 , C , S , P



Основные соединения

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



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

- 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)

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

Применение РЗЭ

LaNi_5 – хранение водорода в аккумуляторах;

Y – в ядерных реакторах;

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – сверхпроводниках;

Смесь оксидов – **полярит** – абразив;

Оксиды тугоплавки – огнеупорная прозрачная керамика;

Лазерные кристаллы.

Мировое производство РЗЭ

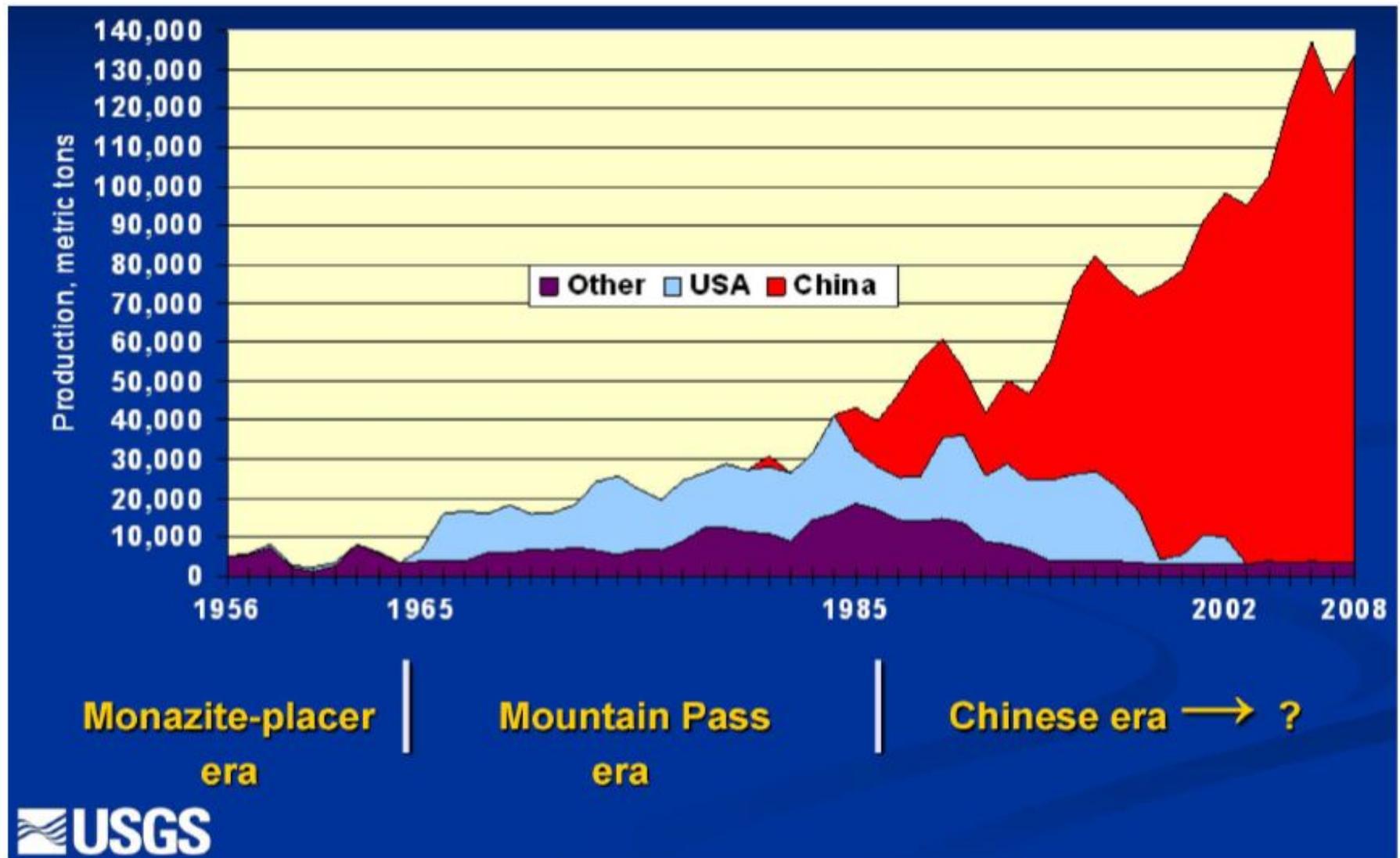


Figure 1. Global rare-earth-oxide production trends. The Mountain Pass deposit is in California, U.S.A. Graph from D.J. Cordier (U.S. Geological Survey, written commun., 2011) was updated from Haxel and others (2002, fig. 1).

Побочная подгруппа

IV группы ПС

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Группы элементов																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	(1H)																1H	2He	
2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne	
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar	
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr	
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe	
6	55Cs	56Ba	57La*	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn	
7	87Fr	88Ra	89Ac**	104Db	105Jl	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111	112					
	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶	
	s		d									p							

*Лантаноиды

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

**Актиноиды

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Элементы 4 группы

	Эл. конф.	r, M^0 (Å)	r, M^{4+} (Å)	$\chi_{\text{п}}$	Степень окисления
Ti	$3d^2 4s^2$	1,45	0,60	1,32	+4, +3, (+2), 0
Zr	$4d^2 5s^2$	1,60	0,72	1,22	+4, (+3), 0
Hf	$5d^2 6s^2$	1,59	0,71	1,23	+4, (+3), 0

Свойства Zr и Hf очень похожи.

Характерны высшие степени окисления.

Восстановленные формы более характерны для Ti

Содержание в земной коре и минералы

- **Ti** – 9 место, рутил (TiO_2), ильменит (FeTiO_3), перовскит (CaTiO_3)
- **Zr** – 18 место, рассеян и редкий, бадделеит (ZrO_2), циркон (ZrSiO_4)
- **Hf** – 44 место, нет собственных минералов, 2% в минералах Zr



Открытие элементов

- **Ti** – в 1791 г. англ. Грегор, в 1795 г. нем. Клапрот. Титаны – в греческой мифологии дети богини Земли Геи и бога неба Зевса.
- **Zr** – в 1789 г. немец Клапрот из полудрагоценного камня циркон, золотистый (персидский).
- **Hf** – в 1922 г. в Копенгагене Костерн и Хевеши, лат. «Hafnia» - название столицы Дании.

Простые вещества

	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Ti	1800	3330	4,5
Zr	1857	4340	6,5
Hf	2227	4620	13,1

Получение сложное,



проблема разделения Zr и Hf

Сплавы, покрытия, конструкционные материалы



Свойства простых веществ



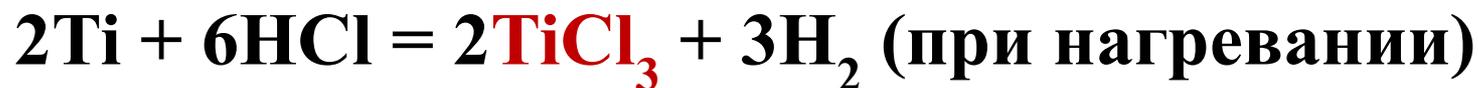
- устойчивы



Сплав $HfC \cdot 4TiC$ самое тугоплавкое в-во
(т. пл. $3990^\circ C$)



Свойства простых веществ



β -титановые кислоты, нерастворимы в кислотах и щелочах



Свойства простых веществ (Zr и Hf)

(комплексобразование)



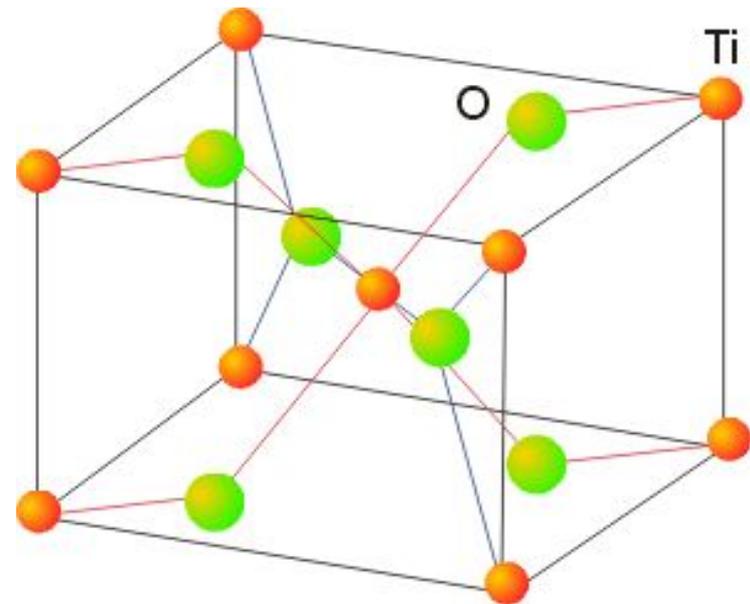
Оксиды M^{4+}

MO_2 – бесцветные, тугоплавкие, не растворимые в воде, хим. инертные

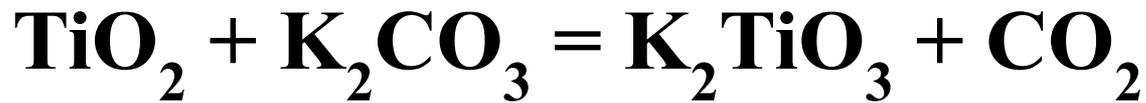
TiO_2 – титановые белила

ZrO_2 – имитатор бриллиантов (фианит)

TiO_2 – рутил (красноватый), анатаз и брукит



«Кислоты» и «соли» M^{4+}



Титанаты, цирконаты, гафнаты:



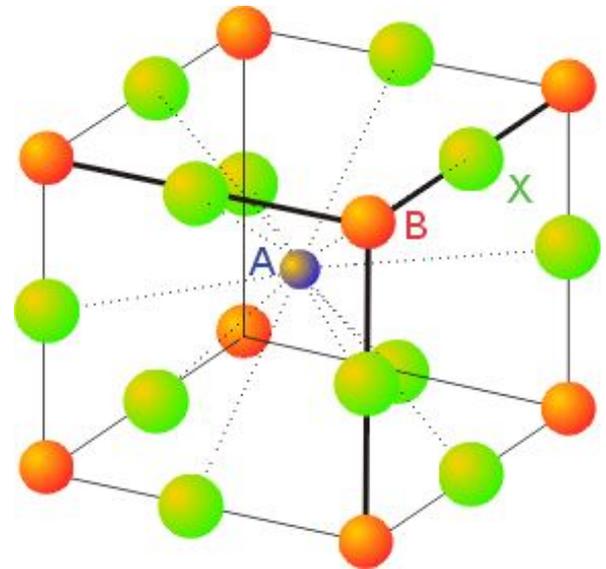
Титанаты полностью гидролизуются:



α \square β (при стоянии, при T)

α -форма растворима в

кислотах и в щелочах



Поведение в водных р-рах M^{4+}



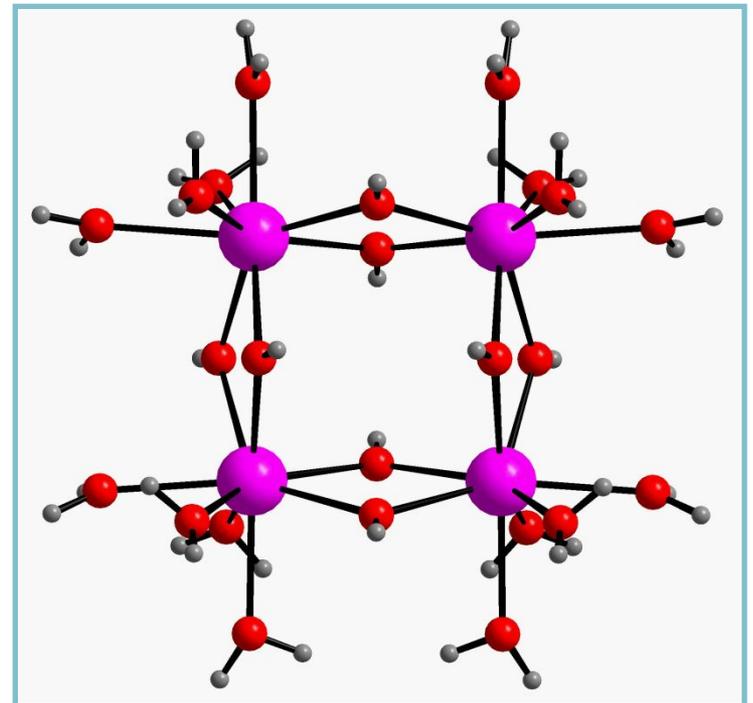
Соли титанила (TiO^{2+}).

$\text{MOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$)

содержат

$[\text{M}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ в

кристаллах и в растворе



Побочная подгруппа V группы ПС

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева (длинная форма)

Периоды	Группы элементов																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	(1H)																1H	2He
2	3Li	4Be											5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
3	11Na	12Mg											13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar
4	19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr
5	37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe
6	55Cs	56Ba	57La*	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn
7	87Fr	88Ra	89Ac**	104Db	105Jl	106Rf	107Bh	108Hn	109Mt	110	111	112				
	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
	s		d										p					

*Лантаноиды

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

**Актиноиды

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Элементы 5 группы

	Эл. конф.	r, M^0 (Å)	χ_p	Степени окисления
V	$3d^34s^2$	1,36	1,45	+5,+4,(+3),(+2),0
Nb	$4d^45s^1$	1,46	1,23	+5, +4, (+3)
Ta	$5d^36s^2$	1,46	1,33	+5, +4, (+3)

Свойства Nb и Ta очень похожи, сильно отличаются от свойств V.

В ряду V–Nb–Ta стабилизируются высшие степени окисления.

Содержание в земной коре и минералы

- **V** – 20 место, рассеян, $VS_2 \cdot V_2S_5$ – патронит. Добывают из железных руд.
- **Nb** – 34 место, рассеян и редкий, $M(NbO_3)_2$ ($M = Mn, Fe$) – колумбит.
- **Ta** – 52 место, рассеян и редкий, $M(TaO_3)_2$ ($M = Mn, Fe$) – танталит.



Открытие элементов

- **V** – в 1801 г. мексиканец Дель Рио, затем в 1830 г. швед Сефстрём. «Ванадис» – древне-исландская богиня красоты.
- **Nb** – 1801 г. англичанин Хатчет в минерале колумбит и название колумбий;
1844 г. – немец Розе переименовал в «ниобий» от греческого «Ниобея» – дочь Тантала.
- **Ta** – 1802 г. швед Экеберг, по имени греческого полубога Тантала.

Простые вещества

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$D, \text{г/см}^3$
V	1920	3400	6,1
Nb	2500	4930	8,6
Ta	2996	5500	16,6

Получение сложное, проблема разделения Nb и Ta



V – стали, танковая броня

Nb, Ta – химическая аппаратура

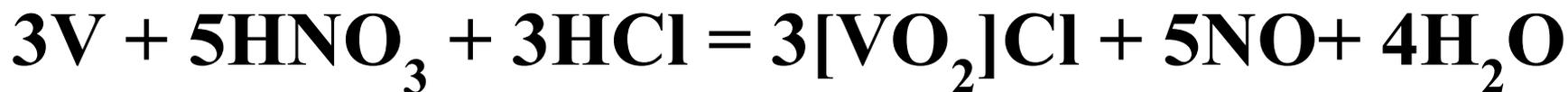
Ta – костная и пластическая хирургия



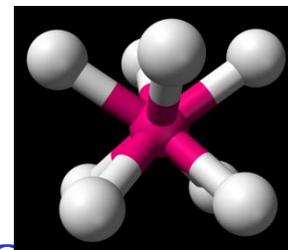
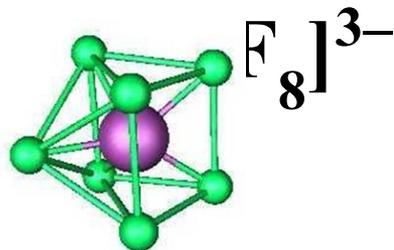
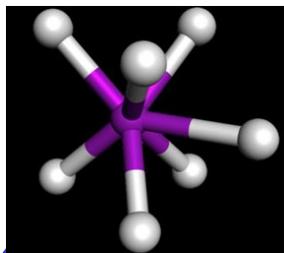
Известный "автомобильный король" Генри Форд сказал: "Если бы не было ванадия" - не было бы автомобиля". Незначительная добавка (0,2 %) ванадия к обычной стали сообщает ей целый ряд ценных свойств: увеличивается ее упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву, что особенно важно для таких ответственных частей автомобиля, как рессоры, оси, валы, шестерни. Из ванадиевой стали изготавливают самые важные детали автомобильных моторов, цилиндры высокого давления, тормозные колодки. Если бы не ванадиевая сталь, автомобиль весил бы в два раза больше, в два раза увеличился бы расход горючего, износ покрышек, сократился срок службы дорожного покрытия.

Простые вещества

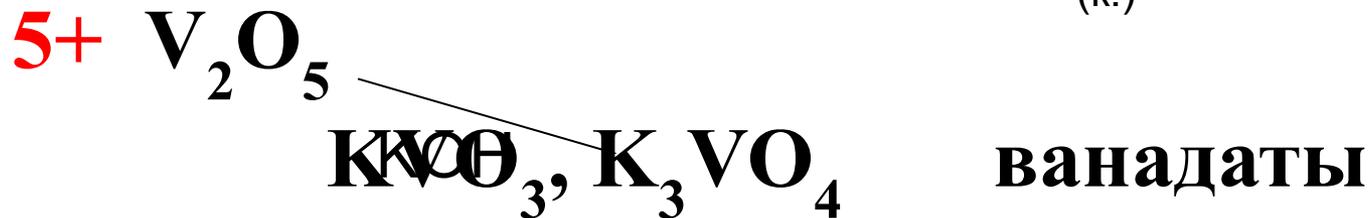
Химически инертные



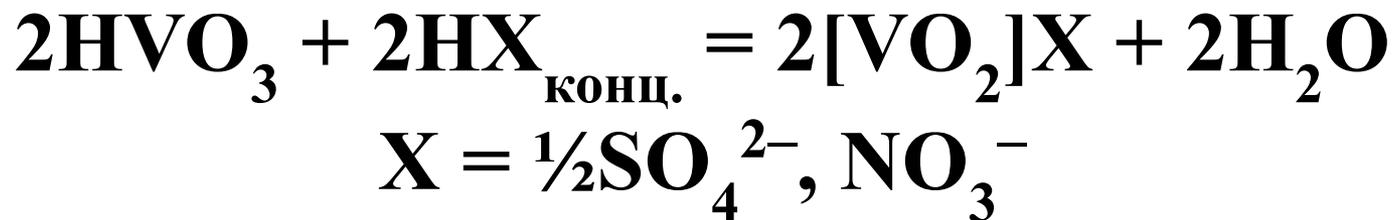
Nb, Ta + царская водка = нет реакции



ВАНАДИЙ



Кислородные соединения V^{5+}



Катализаторы на основе V_2O_5 , заменили платину при производстве серной кислоты