

Структурная химия катионов переходных элементов

d-элементы – самое обширное электронное семейство в периодической системе. Кроме того, большинство из них имеет по несколько степеней окисления. Всё это создаёт многообразие структур и физико-химических свойств. Если элемент находится в степени окисления ниже групповой (например, $\text{Fe}^{3+} 3d^5$), значит, у него на d-подуровне остаются электроны, не израсходованные на связь с атомами неметаллов (*лигандами*). Роль этих электронов может быть очень разнообразной:

1) Они могут оставаться (условно) атомными, обеспечивая магнитные свойства, способность возбуждаться видимым светом (обеспечивать окраску) и дополнительный вклад в энергию связи; это описывается *теорией кристаллического поля* (ТКП, см. далее), более детально – *теорией молекулярных орбиталей (МО)*.

2) Они могут участвовать в ковалентной связи металл-металл. Соединения с такими связями называют кластерными. Ковалентная связь описывается *методами МО* или *валентных связей (ВС)*.

3) Они могут быть делокализованы по всему кристаллу, обеспечивая металлическую проводимость. В этом случае эффективна *зонная теория*.

Заранее предсказать верный вариант непросто. Только там, где катион плотно окружён лигандами и не имеет общих лигандов с другими d-катионами (образует островную группировку), можно уверенно исключить варианты 2 и 3. Например, для Fe^{3+} максимально возможное КЧ 6. В K_3FeF_6 это, безусловно, островные анионы $[\text{FeF}_6]^{3-}$, и между катионами железа в кристалле много других ионов: Fe-F-K-F-Fe, так что они независимые.

В $KFeF_4$, т.е. $K[FeF_{2/1}F_{4/2}]$ это уже неочевидно, т.к. октаэдры связаны вершинами или рёбрами, катионы сближены, и делокализация электронов между ними более вероятна (хотя не обязательно имеет место). В таких структурах с конденсированными координационными группами следует учитывать следующие обстоятельства:

- при переходе от вершинного соединения к рёберному и гранному расстояния металл-металл уменьшаются и вероятность взаимодействия растёт;
- по периоду слева направо с ростом заряда ядра d-орбитали сжимаются и возможности для взаимодействия металл-металл уменьшаются. Пример:

оксиды MO типа NaCl

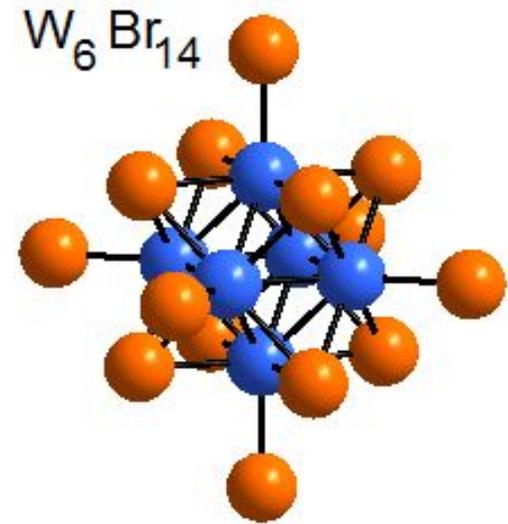
M расстояние M-M, Å Вывод о связях M-M в оксиде MO

в металле в оксиде

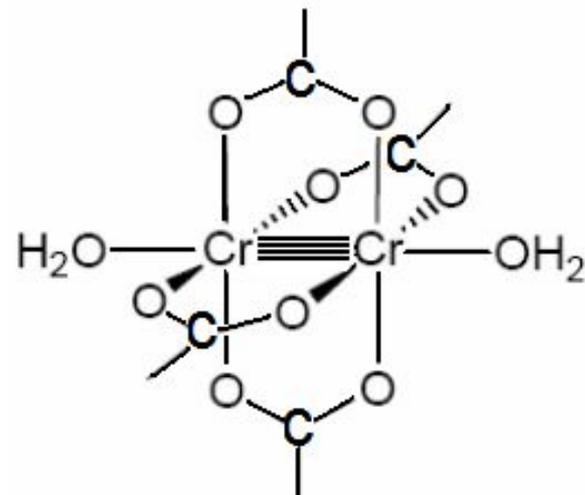
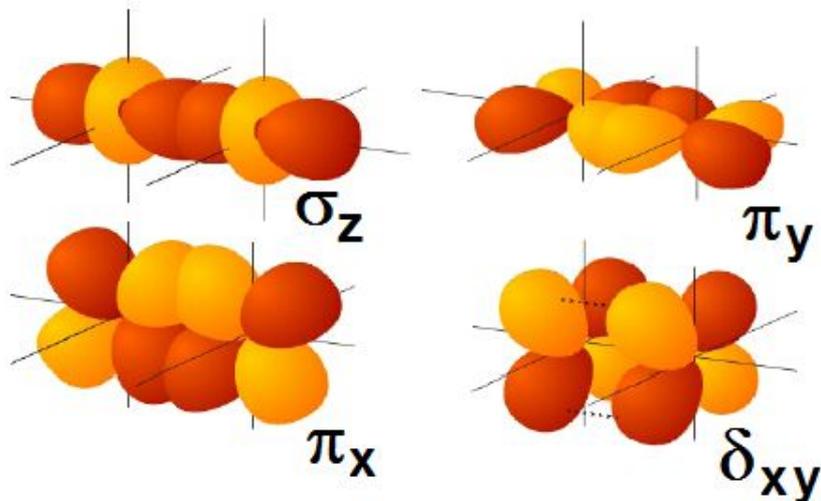
Ca	3,94	3,39	нет , т.к. нет электронов для этого; диэлектрик
Ti	2,96	3,00	есть: есть электроны, расстояние позволяет; металл
Ni	2,49	2,96	нет , т.к. расстояние большое; диэлектрик

- 3d-орбитали кайносимметричные (имеют один максимум в радиальном распределении электронной плотности), а 4d- и 5d-орбитали некайносимметричные, более протяжённые в пространстве, легче вовлекаются в связи, поэтому у тяжёлых d-элементов – в 5-м и 6-м периодах – взаимодействие металл-металл более вероятно.

В низших оксидах и галогенидах 4d- и 5d-элементов (NbO , MoO_2 , W_6Br_{14} , ReCl_3 и т.п.) при большом содержании М неизбежны короткие расстояния М-М и связи М-М. Один пример – октаэдрический кластер – показан на рисунке. Заметьте, что, в отличие от ранее рассмотренных октаэдрических групп MX_6 , вершины октаэдра связаны не с центральным атомом (*egonet!*), а друг с другом. 6 концевых Br присоединены к шести вершинам, а 8 мостиковых Br – к восьми граням октаэдра, т.е имеют КЧ 3.

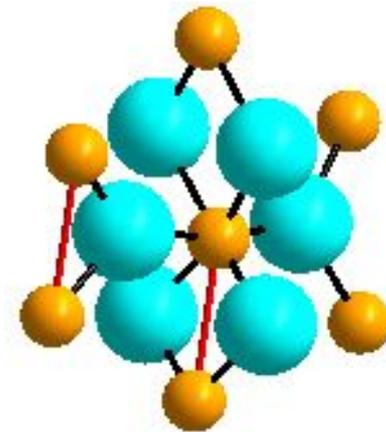


Между атомами р-элементов максимальный порядок связи равен 3 (одна σ - и две π -связи, а с участием d-орбиталей возможна и четвёртая – δ -связь. На рисунке направление М-М принято за ось z. Жёлтым и оранжевым показаны области с разными знаками волновой функции.



Четверная связь Cr-Cr в молекуле ацетата Cr(2+): $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Тип взаимодействия может зависеть и от температуры. В тетрагональном VO_2 типа рутила выше $\sim 90^\circ\text{C}$ два расстояния V-V одинаковые: по $2,85 \text{ \AA}$, а ниже этой T фаза моноклинно искажается, и в ней чередуются короткие и длинные расстояния V-V: $2,60$ и $3,19 \text{ \AA}$. Какая из фаз – диамагнитный полупроводник, а какая – парамагнитный металл?



Смешанновалентные соединения d-элементов

(правильнее было бы говорить «соединения с дробной степенью окисления»)

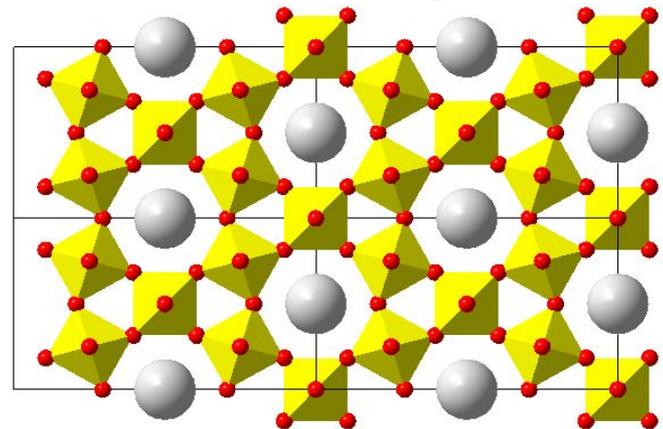
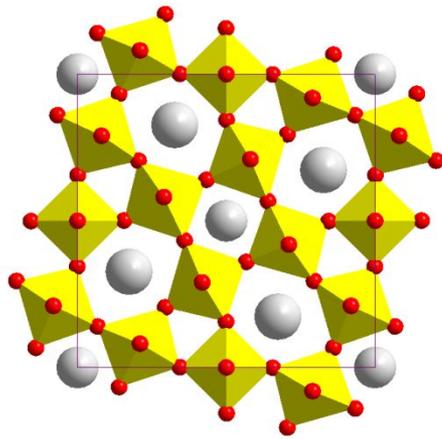
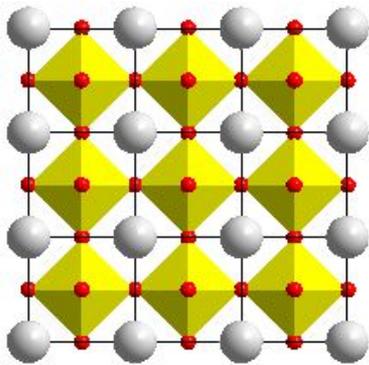
Это соединения, где один и тот же d-элемент формально находится в двух разных степенях окисления. При этом ионные радиусы мало отличаются, т.к. главное квантовое число n одинаковое, в отличие от катионов p-элементов, таких, как Pb^{2+} ($n=6$) и Pb^{4+} ($n=5$). Если позиции таких катионов эквивалентны или хотя бы сходны, то они могут легко обмениваться электроном, что ведёт, в зависимости от обстоятельств, к полупроводниковым, металлическим или даже сверхпроводниковым свойствам. Примеры.

Стехиометрический NiO типа NaCl – диэлектрик, а с акцепторной примесью лития – дырочный полупроводник $\text{Li}_x^+ \text{Ni}_x^{3+} \text{Ni}_{1-2x}^{2+} \text{O}$.

La_2CuO_4 (его слоистая структура уже рассмотрена в задаче по модели элементарной ячейки) – полупроводник, а с акцепторной примесью стронция ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) или донорной примесью тория ($\text{La}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_4$) – металл, а ниже $\sim 35 \text{ K}$ – сверхпроводник, родоначальник большого семейства ВТСП: $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{HgCuO}_{4\pm x}$...

Оксидные бронзы переходных металлов (не путать со сплавами металлов на основе меди!) – это нестехиометрические проводящие фазы, где жёсткий остов сформирован из катионов d-элемента и анионов кислорода, а переменная степень окисления d-элемента компенсируется переменным содержанием низзарядных катионов в пустотах каркаса или между слоями. Один пример (Li_xCoO_2) уже рассмотрен ранее, классические примеры – **вольфрамовые бронзы** A_xWO_3 . Три типа структур – каркасы из октаэдров $\text{WO}_{6/2}$, связанных общими вершинами. В этих каркасах число пустот равно числу октаэдров, но их размер, а значит – и тип структуры – подстраивается под размер крупных катионов А. **A = Na** – все каналы квадратные, $0,1 \leq x \leq 0,9$; **A = K** – 2/5 пятиугольных (КЧ 15), 1/5 квадратных (КЧ 12) и 2/5 треугольных (КЧ 9), пригодных лишь для мелких катионов вроде Li^+ . Следовательно, предельное содержание калия $x=3/5$: $0,4 \leq x \leq 0,6$, тип **ТВБ**. **A = K, Rb, Cs** – 1/3 шестиугольных и 2/3 треугольных каналов, $x \leq 0,33$, тип **ГВБ**. Везде – металлическая проводимость на уровне меди, интенсивная окраска, блеск. Но по механическим свойствам это типичные ионно-ковалентные кристаллы.

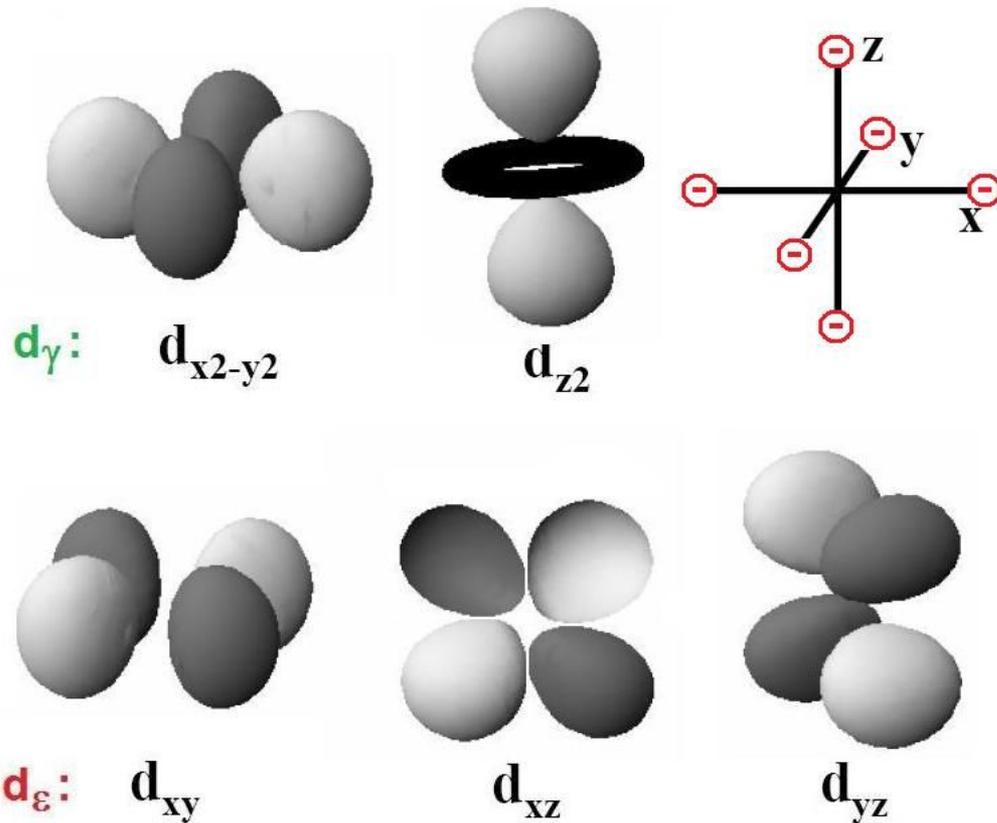
Не бронзы, а диэлектрики и даже сегнетоэлектрики **типа ТВБ**: $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, PbNb_2O_6 , $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$...



Основные идеи теории кристаллического поля (ТКП)

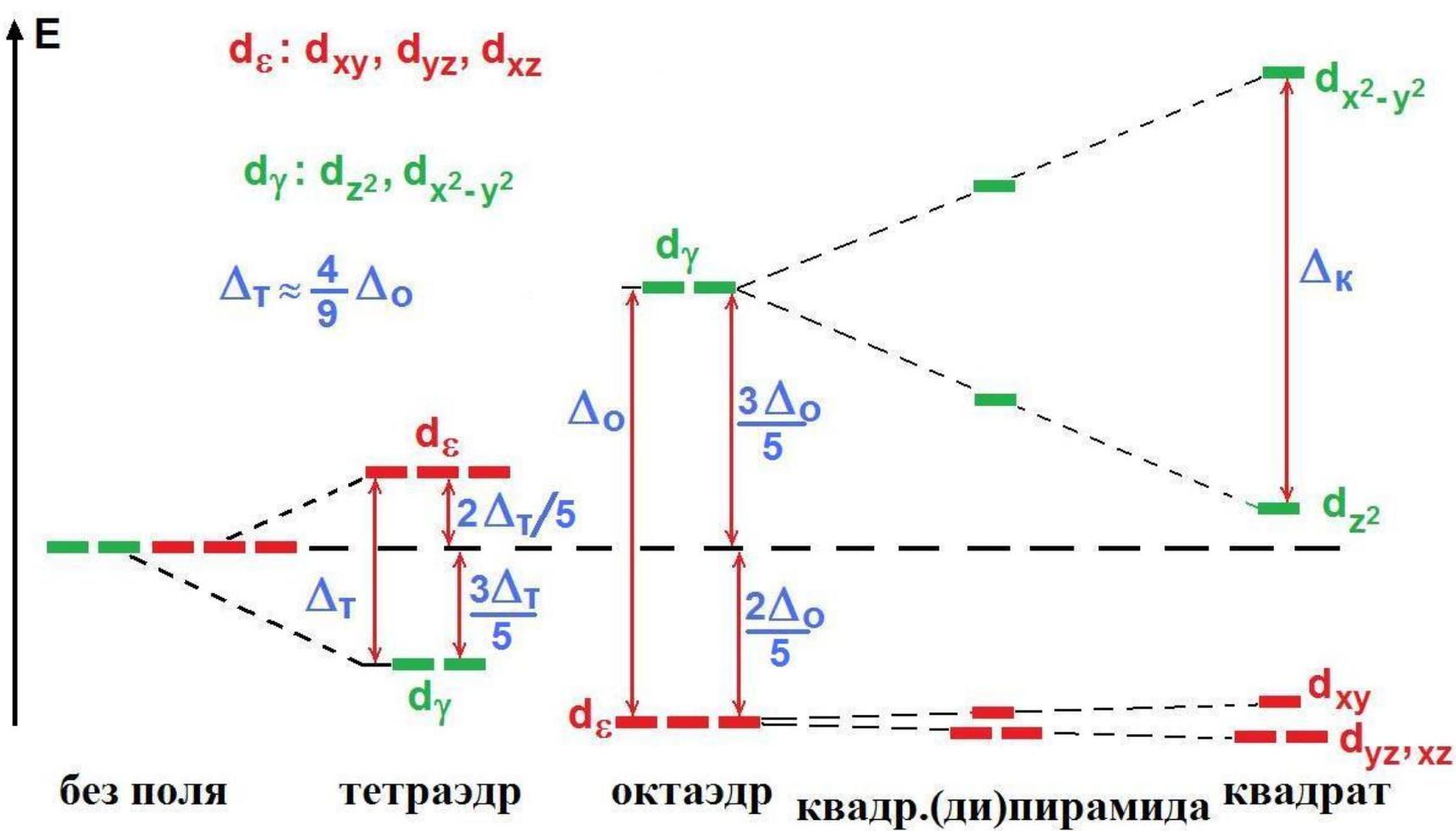
- 1) Пять d-орбиталей имеют одинаковую энергию только в отсутствие внешнего поля или в сферически симметричном поле. Под внешним воздействием подуровень расщепляется. **Схема** расщепления зависит только **от симметрии** поля, а **величина** расщепления Δ – **от силы** поля, т.е. от химического состава.
- 2) В любом случае сохраняется центр тяжести подуровня на шкале энергии.
- 3) **Лиганды** (анионы или полярные молекулы) – считаются точечными отрицательными зарядами, без учёта их электронной структуры.

Рассмотрим на примере наиболее частого – октаэдрического окружения.

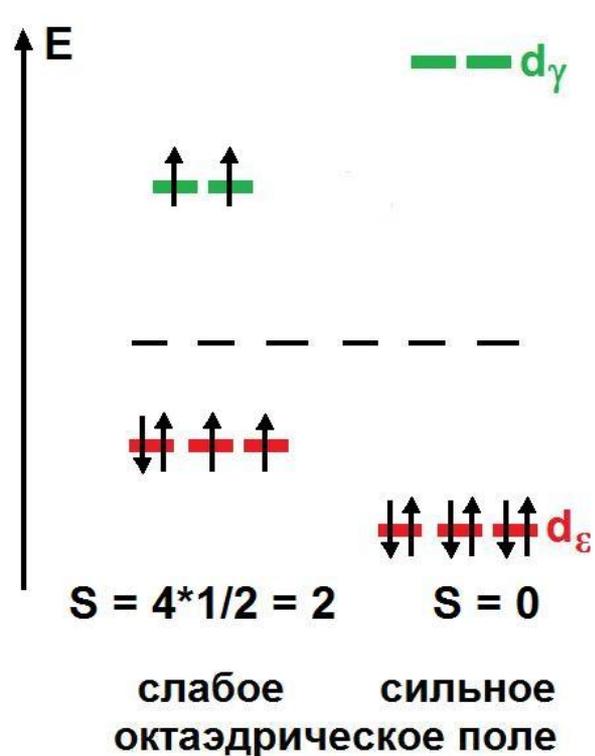


Две d_γ -орбитали имеют максимальную электронную плотность вдоль осей 4 октаэдра (x, y, z), и потому сильно отталкиваются от лигандов, их энергия повышена. Электронные облака трёх d_ϵ -орбиталей вытянуты вдоль биссектрис координатных углов, т.е. мимо лигандов, их энергия понижена.

У тетраэдра вершины на осях 3, т.е. там, где у октаэдра грани, поэтому схема расщепления перевернутая, а величина Δ гораздо меньше (4/9 октаэдрической).



4) Заселение расщеплённого d-подуровня подчиняется общим принципам: запрету Паули, стремлению к минимуму орбитальной энергии и к максимальному спину (правилу Хунда). Но в ряде случаев два последних принципа вступают в противоречие. При малом Δ заселение идёт по правилу Хунда, даже если приходится заселять верхний подуровень, а при большом Δ сперва заселяется нижний подуровень, даже если приходится спаривать электроны.



Надо учитывать *энергию спаривания* P – энергию, которую нужно затратить на преодоление межэлектронного отталкивания при переносе электрона на орбиталь, где уже есть один электрон.

$\Delta < P$ – слабое поле, высокоспиновое состояние (ВС);

$\Delta > P$ – сильное поле, низкоспиновое состояние (НС).

Эти два состояния объективно различимы по магнитным измерениям, а также по длинам и прочности связей.

Факторы, влияющие на величину расщепления.

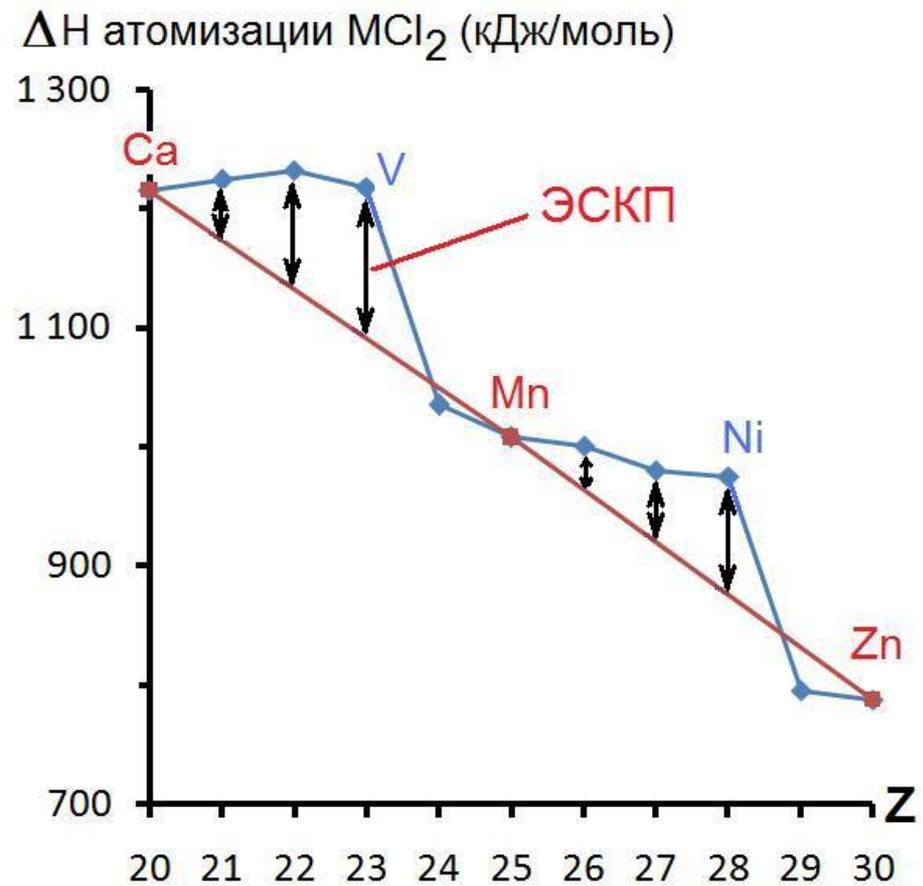
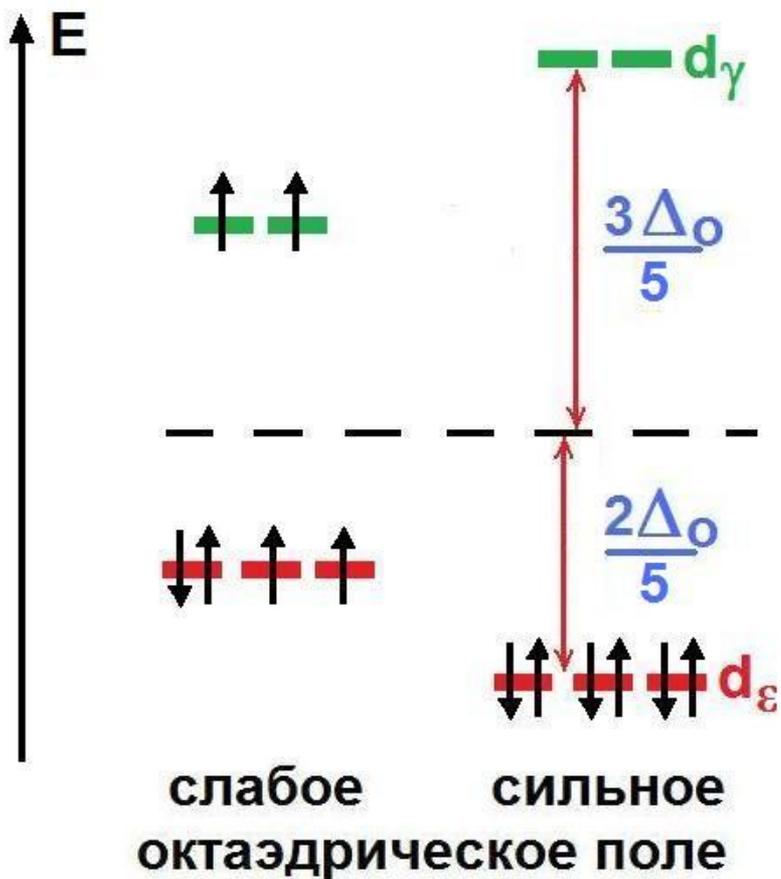
1) Форма окружения. Как уже сказано, при прочих равных условиях $\Delta(\text{тетр.}) \approx 4\Delta(\text{окт.})/9 < P$, и тетраэдрические комплексы всегда высокоспиновые.

2) Номер периода: как уже сказано, 4d- и 5d-орбитали – более протяжённые в пространстве, чем 3d-АО, поэтому сильнее взаимодействуют с лигандами, а два электрона на одной АО слабее отталкиваются → почти всегда $\Delta > P$.

3) Природа лиганда. В рамках ТКП она не рассматривается, но на основе положения максимума в спектрах поглощения света можно сравнить величины Δ и расположить лиганды по возрастанию Δ в *спектрохимический ряд*: $\text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$

4) Степень окисления. С её повышением уменьшается радиус, усиливается влияние лигандов, растёт Δ . Например, в октаэдрическом окружении из молекул NH_3 катион Co^{2+} – высокоспиновый, а Co^{3+} – низкоспиновый.

	3d	4d, 5d
тетраэдр	ВС	???
октаэдр	НС или ВС	НС

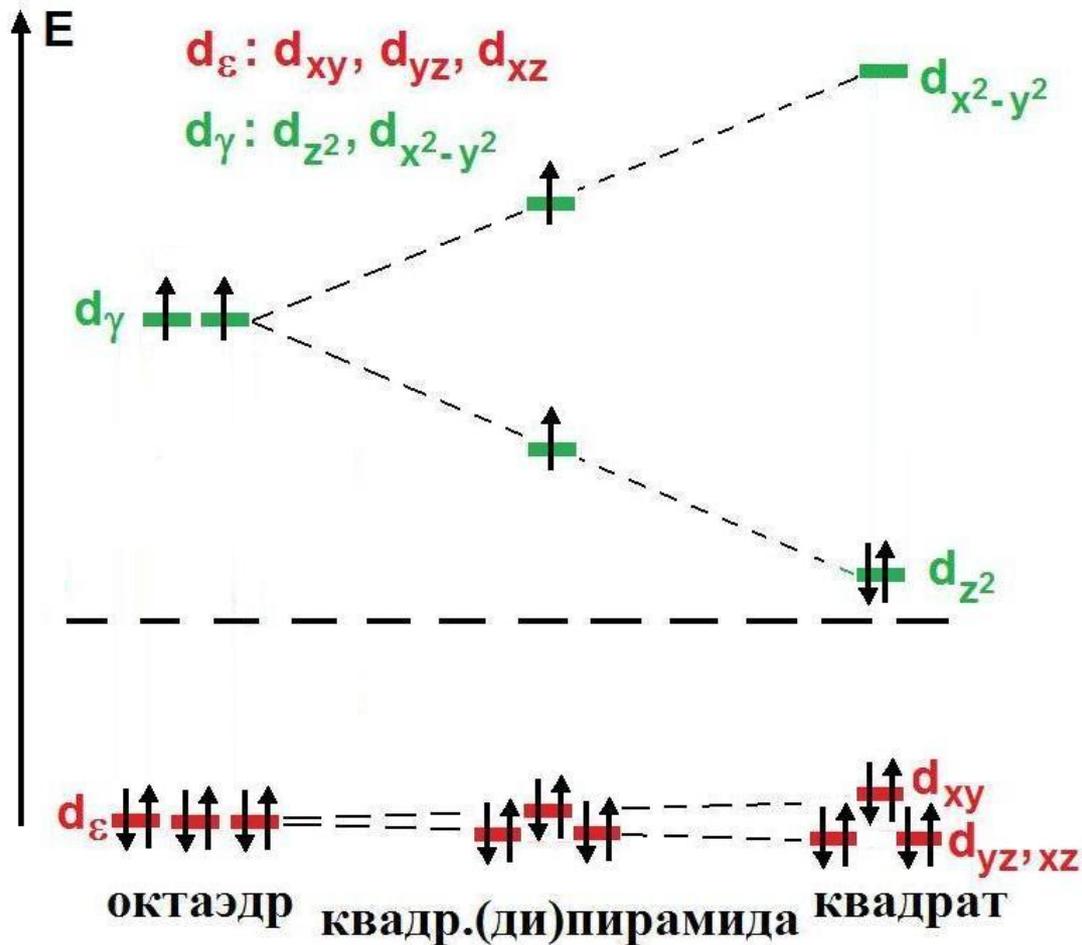


Энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП)

Это дополнительный вклад в энергию связи сверх кулоновского притяжения, обусловленный тем, что при расщеплении электроны заселяют преимущественно нижний подуровень. Она неявно учитывает ковалентные эффекты. Пример Fe^{2+} . а) ЭСКП (BC) = $\Delta(4 \cdot \frac{2}{5} - 2 \cdot \frac{3}{5}) = \frac{2\Delta}{5}$. То же можно получить быстрее: когда на каждой из пяти АО по одному электрону, ЭСКП=0, значит только шестой электрон вносит вклад в ЭСКП. б) ЭСКП (НС) = $6 \cdot \frac{2\Delta}{5} - 2P = \frac{12\Delta}{5} - 2P$. ЭСКП (НС) – ЭСКП (BC) = $2(\Delta - P)$.

Отклонения от монотонности на графике ΔN от Z (см. предыдущий слайд) соответствуют ЭСКП в слабом октаэдрическом поле. Это даёт сведения о координации катионов и о магнитных моментах. По ЭСКП можно оценить величины Δ для каждого вещества, а по Δ предсказать положение максимума в оптическом спектре поглощения, т.е. цвет вещества. Отклонения, наблюдаемые при четырёх и девяти d-электронах, указывают на эффект Яна-Теллера (см. далее). Таким образом, хотя ТКП не даёт ничего вычислить заранее, она устанавливает связи между, вроде бы, несвязанными характеристиками: термохимическими, магнитными, оптическими и геометрией окружения.

Энергия предпочтения к октаэдрической координации по сравнению с тетраэдрической – это разность их ЭСКП. Для Fe^{2+} в слабом поле она равна $2\Delta(\text{окт.})/5 - 3\Delta(\text{тетр.})/5 = \Delta(\text{окт.})(2/5 - 4/9 * 3/5) = 6\Delta(\text{окт.})/45 = 0,13\Delta(\text{окт.})$. Это небольшая величина ($\Delta(\text{окт.})$ – порядка 100-200 кДж/моль), и для Fe^{2+} в слабом поле не исключена тетраэдрическая координация. но при другом числе электронов (например, при 3) этот вклад может стать определяющим. Эти выводы подтверждаются статистическим анализом тысяч расшифрованных структур. Можно, например, сравнить 4 катиона в одинаковой степени окисления с практически одинаковыми ионными радиусами (соответственно, 0,75; 0,76; 0,78; 0,78 Å): Cr^{3+} , Ga^{3+} , $BCFe^{3+}$ и $BCMn^{3+}$. Согласно ионной модели, они должны вести себя всегда одинаково. На самом же деле, там, где энергия предпочтения максимальна (где именно?), наблюдается *только октаэдрическая* координация; там, где ЭСКП равна нулю (где?), наряду с октаэдрической бывает тетраэдрическая и иногда пятерная, а где есть эффект Яна-Теллера – почти всегда сильно искажённые октаэдры.



При восьми d-электронах в октаэдрическом окружении – максимально возможная ЭСКП. Как видно из рисунка, тетрагональное искажение октаэдра в слабом поле не увеличивает ЭСКП (а при девяти электронах – увеличивает – см. далее), но в сильном поле ЭСКП резко возрастает при превращении октаэдра в квадрат. Соответственно, при конфигурации $3d^8$ встречаются два варианта: октаэдр с двумя неспаренными электронами и квадрат без неспаренных электронов, а при $4d^8$ и $5d^8$ – только второй.

Теорема Яна-Теллера. В упрощённой формулировке она гласит: *всякая нелинейная структура, где орбитали одного подуровня заселены неравномерно, неустойчива и искажается так, что подуровень расщепляется.* Рассмотрим на примере октаэдрического окружения. Из двух d_{xy} -орбиталей одна сильно отталкивает два лиганда вдоль оси z , другая – четыре лиганда вдоль x и y . Если эти орбитали заселены неравномерно, то лиганды делятся на две группы и октаэдр искажается до квадратной (ди)пирамиды (см. схему на предыдущем слайде). Мыслимы такие варианты: КЧ 2+4 – сплюснутая дипирамида и КЧ 4+2 (или 4+1) – растянутая (ди)пирамида. Почти всегда получается второй вариант, т.к. там больше коротких связей. Типичные ян-теллеровские ионы: VCd^4 , HCd^7 , d^9 .



Кроме немонотонного изменения термохимических характеристик, ТКП также объясняет немонотонности в изменении ионных радиусов и характерных степеней окисления по периоду. Общая закономерность: с ростом заряда ядра Z *размеры* атомов и ионов *уменьшаются, если не появляются новых энергетических уровней или подуровней*. А если они заселяются, то *радиус растёт*. Как и в случае ΔH атомизации, монотонная зависимость соблюдается только для конфигураций d^0 , ВС d^5 и d^{10} .

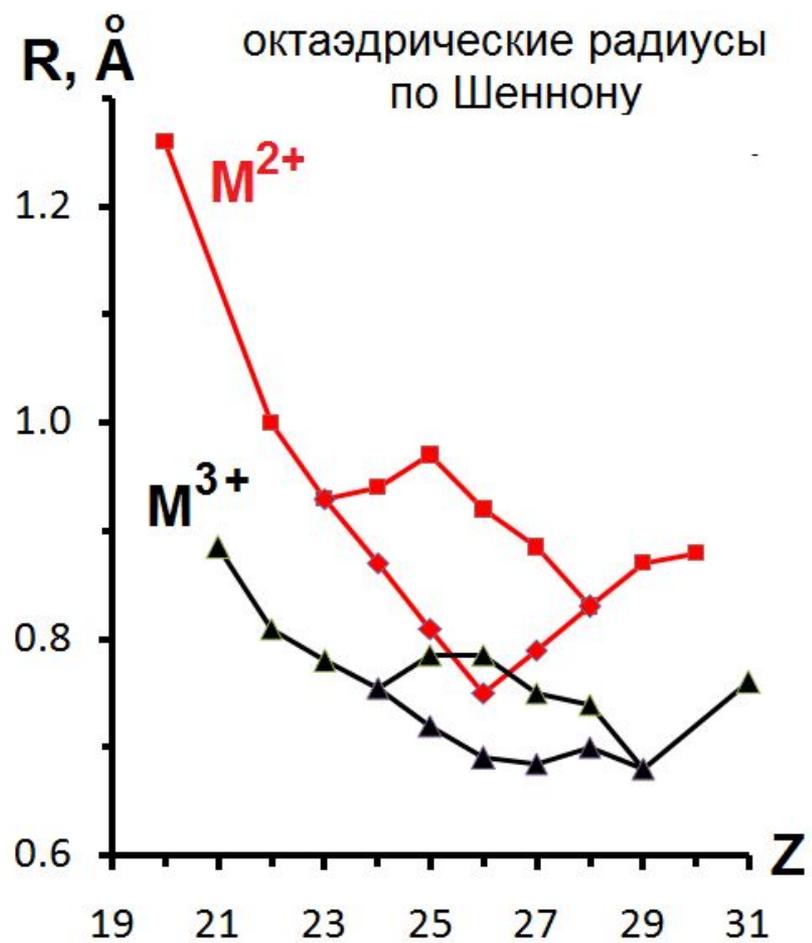
Почему у Cr и Fe наиболее типичная степень окисления 3, а у Mn, который стоит между ними, не 3, а 2 и 4?

Наиболее устойчивы наполовину и полностью заполненные конфигурации.

В октаэдрическом окружении это:

- d^3 : Cr³⁺, Mn⁴⁺
- ВС d^5 : Mn²⁺, Fe³⁺
- НС d^6 : Fe²⁺, Co³⁺, Pd⁴⁺, Pt⁴⁺
- d^8 : Ni²⁺

Почему Cr⁵⁺, Mn⁵⁺, Mn⁶⁺ менее устойчивы, чем Cr⁶⁺, Mn⁷⁺? Для октаэдра они малы, а в тетраэдрическом поле ЭСКП мала. Поэтому выгодно диспропорционирование на d^0 в тетраэдрической координации и d^3 в октаэдрической с большой ЭСКП: на Cr⁶⁺ + Cr³⁺ и Mn⁷⁺ + Mn⁴⁺

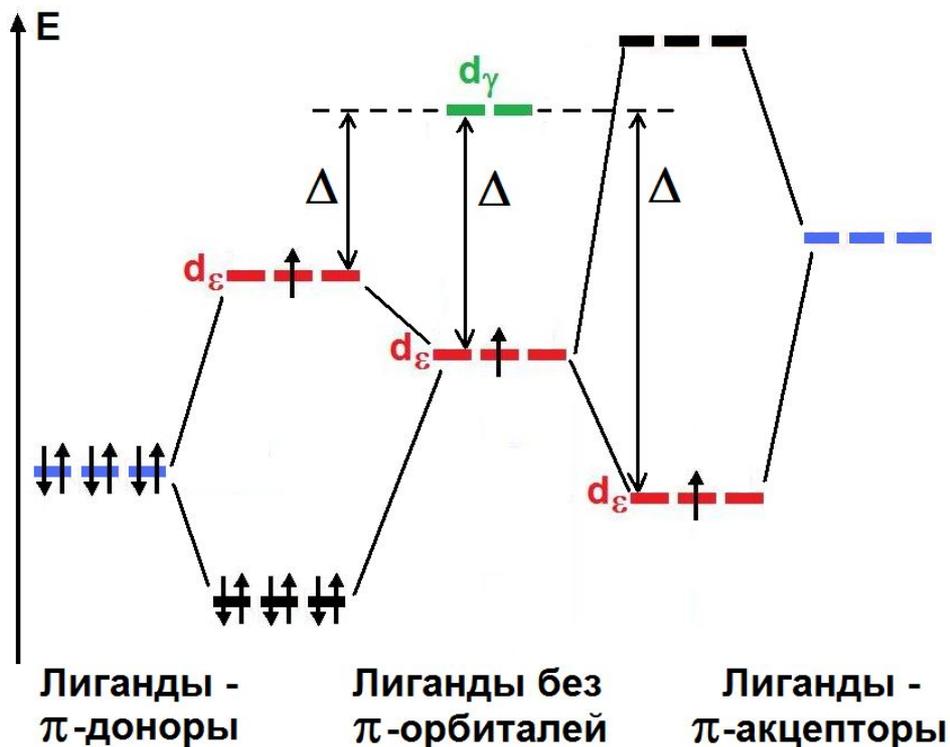


Ковалентные эффекты в химии катионов d-элементов

Если мы приписываем металлу положительную степень окисления, значит, имеем в виду, что его электроны перешли к неметаллу, у которого внешний уровень стал заполненным 8-электронным (разумеется, кроме гидрид-иона). В этой ионной модели ковалентный вклад учитывается, как донорно-акцепторная связь при перекрывании заполненных орбиталей лигандов и пустых орбиталей катиона. У всякого катиона d-элемента **девять валентных АО**: это **три np-АО, одна ns-АО и пять (n-1)d-АО**, которые могут содержать электроны, если степень окисления ниже номера группы. Рассмотрим наиболее важный октаэдрический случай. Шесть из этих девяти АО (внешние s, p и две d_{γ} -АО, вытянутые к вершинам октаэдра) по симметрии пригодны для σ -связи с лигандами, а оставшиеся три d_{ε} -АО по симметрии пригодны для π -связи.

- 1) Лиганды – π -доноры (O^{2-} и т.п), d_{ε} -подуровень – π -разрыхляющий, параметр расщепления Δ мал.
- 2) Лиганды не имеют π -орбиталей (NH_3), d_{ε} – несвязывающие МО.
- 3) Лиганды – π -акцепторы (CN^-), d_{ε} -подуровень – π -связывающий, параметр расщепления Δ велик.

Синие – π -орбитали лигандов.



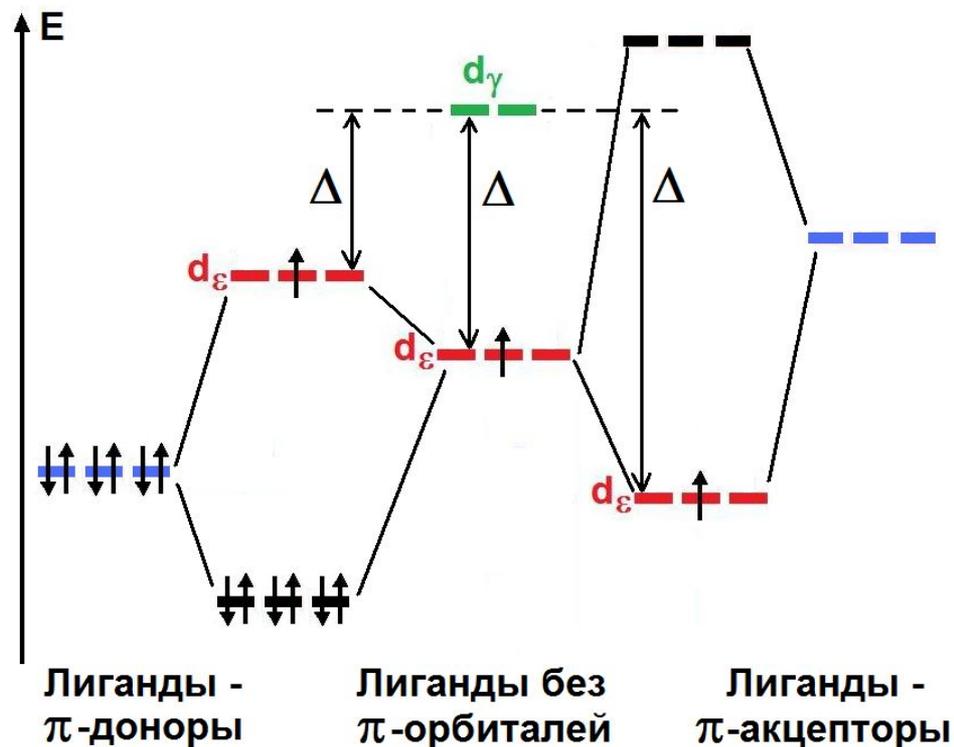
Ковалентные эффекты в химии катионов d-элементов

Если мы приписываем металлу положительную степень окисления, значит, имеем в виду, что его электроны перешли к неметаллу, у которого внешний уровень стал заполненным 8-электронным (разумеется, кроме гидрид-иона). В этой ионной модели ковалентный вклад учитывается, как донорно-акцепторная связь при перекрывании заполненных орбиталей лигандов и пустых орбиталей катиона. У всякого катиона d-элемента **девять валентных АО**: это пять $(n-1)d$ -АО, одна ns -АО и три np -АО, которые могут содержать электроны, если степень окисления ниже номера группы.

Рассмотрим наиболее важный октаэдрический случай. Шесть из этих девяти АО (внешние s , p и две d_{γ} -АО, вытянутые к вершинам октаэдра) по симметрии пригодны для σ -связи с лигандами, а оставшиеся три d_{ϵ} -АО по симметрии пригодны для π -связи. Шесть σ -АО катиона перекрываются с соответствующими АО шести лигандов и образуется 6 связывающих σ -МО, которые заняты электронами лигандов, и 6 разрыхляющих σ -МО. Из этих 12 на рис. показаны только две d_{γ} -орбитали, а прочие гораздо ниже (связывающие) или выше.

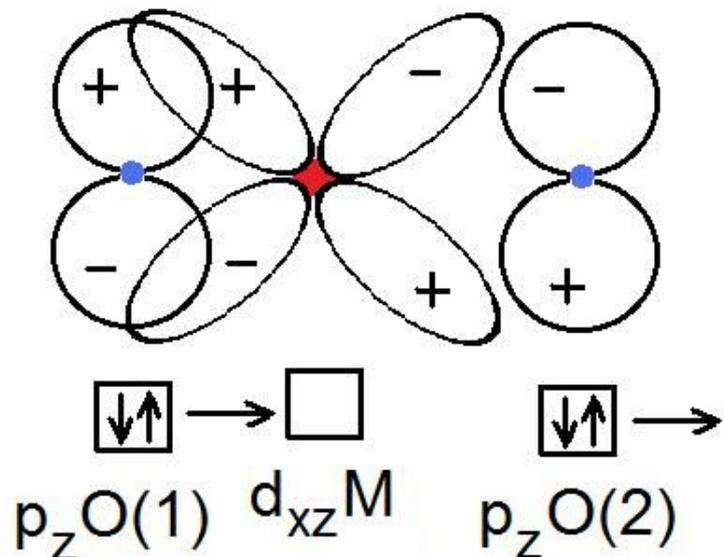
Далее возможны три варианта:

- 1) Лиганды – π -доноры (O^{2-} и т.п.), d_{ϵ} -подуровень – π -разрыхляющий, параметр расщепления Δ мал.
- 2) Лиганды не имеют π -орбиталей (NH_3), d_{ϵ} – несвязывающие МО.
- 3) Лиганды – π -акцепторы (CN^-), d_{ϵ} -подуровень – π -связывающий, параметр расщепления Δ велик. **Синие** – π -орбитали лигандов.



Из приведённой выше схемы, что с лигандами - π -акцепторами наиболее прочно связываются катионы π -доноры – имеющие много электронов на d-подуровне, такие, как Fe^{2+} , Fe^{3+} , Au^+ , Au^{3+} и т.п., а с лигандами π -донорами – анионами кислорода, фтора, гидроксила и кислородных кислот – катионы π -акцепторы с пустым d-полуровнем, такие, как T^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Nb^{5+} и т.п.

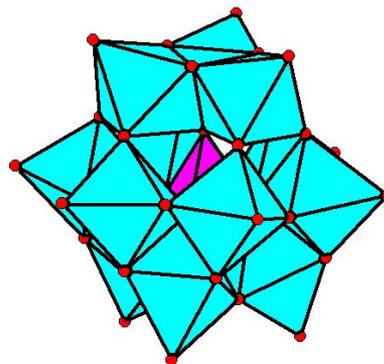
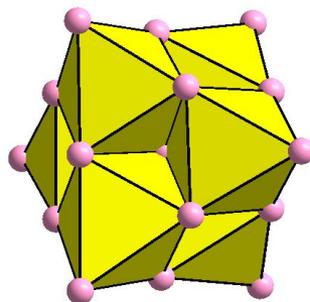
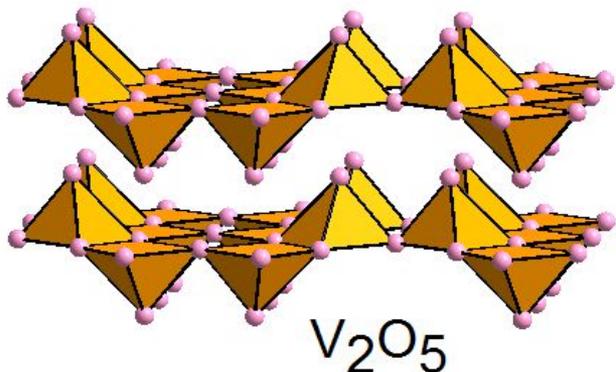
Асимметрия π -связывания в октаэдрических комплексах d^0 - и d^1 -катионов



Если катион с (почти) пустым d-подуровнем октаэдрически окружён шестью лигандами π -донорами – например, анионами кислорода, гидроксила, фтора, то на три его π -орбитали претендуют 6 или 12 электронных пар лигандов. По принципу Паули прочная связь с обоими соседями (левым и правым) невозможна, приходится выбирать. И чем прочнее связь с левым соседом, тем слабее связь с правым.

Катион смещается из центра октаэдра к одной, двум или трём вершинам: КЧ 1+4(+1), 2+2+2 или 3+3, так что в транс-положении к самым прочным связям находятся самые слабые. Локальный баланс валентности может обеспечиваться принципиально разными способами: либо у каждого аниона есть одна прочная и одна слабая связь, т.е. существует цепочка с чередованием коротких и длинных связей, либо один из анионов является концевым (КЧ 1), а у транс-партнёра тогда большее КЧ (от 2 до 6!).

Первый вариант благоприятствует появлению сегнетоэлектричества в каркасных структурах, второй – пониженной связности структур: на концевом анионе структура обрывается, и получаются не трёхмерные, а слоистые, цепочечные или островные структуры:



КЧ кислорода

V_2O_5 : 1, 2, 3

$[Ta_6O_{19}]^{8-}$: 1, 2, 6

$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$: 1, 2, 4

Для возникновения такой асимметрии π -связывания нужны следующие условия:

- катион – π -акцептор (d^0 или d^1);
- лиганды – π -доноры: отрицательно поляризованные атомы кислорода, фтора или азота;
- не слишком большая разница электроотрицательностей, т.е. небольшая степень ионности связи; поэтому эффект сильнее выражен в кислородных соединениях, чем во фторидах, а с титаном – сильнее, чем с цирконием;
- октаэдрическое или близкое к нему окружение.

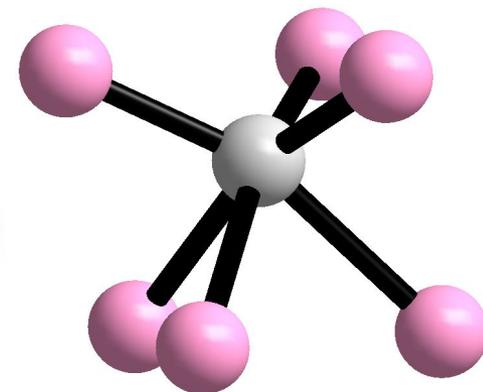
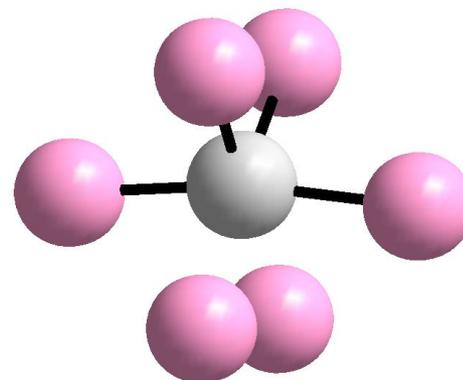
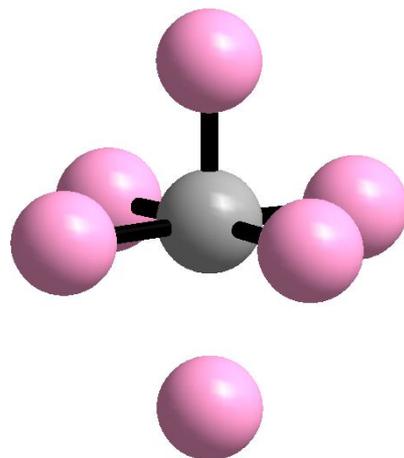
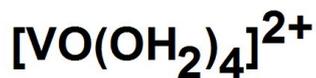
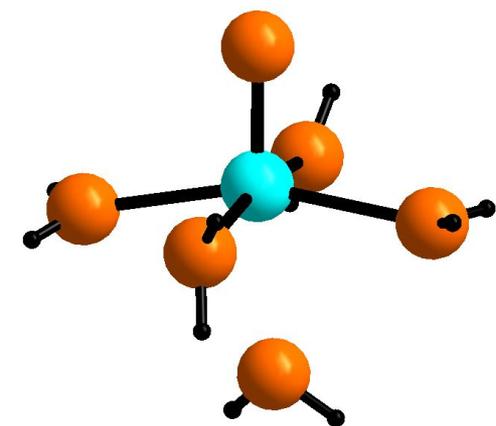
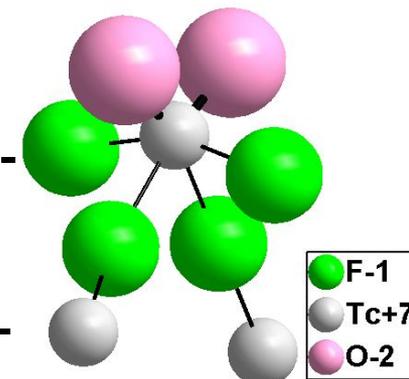
Если КЧ катиона 4, то девяти его атомных орбиталей хватает для σ - и π -связывания со всеми соседями, и асимметрия не возникает. Если катион – π -донор, а все лиганды – одинаковые π -акцепторы, то π -связывание сразу со всеми лигандами не противоречит принципу Паули, и асимметрии тоже нет.

Классификация d^0 - и d^1 -катионов по их склонности к асимметрии π -связывания в кислородных октаэдрах (чётко коррелирует с ЭО):

3	4	5	6	7	8	
Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ^{5+,4+}	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	Fe ⁸⁺	Практически нет;
Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ^{6+.5+}	Tc ⁷⁺	Ru ⁸⁺	Очень слабо выражена – наиболее
La ³⁺	Hf ⁴⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Re ⁷⁺	Os ⁸⁺	интересно для сегнетоэлектричества;

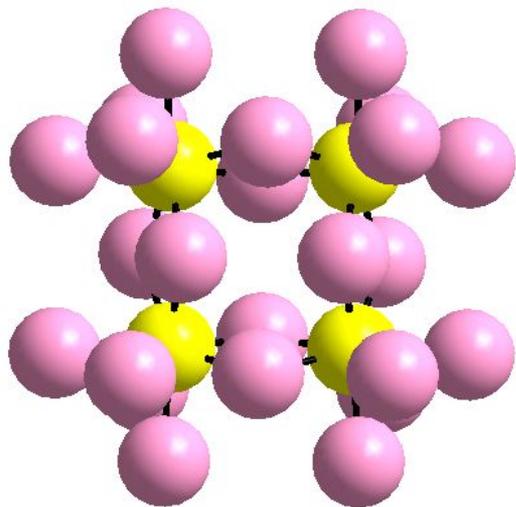
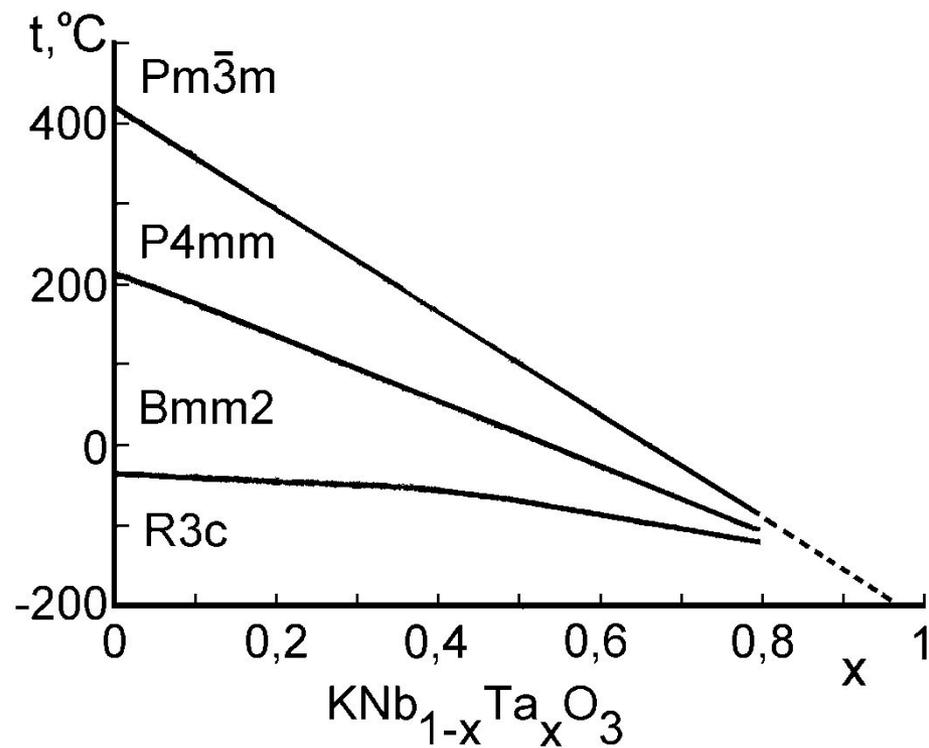
сильно выражена – переполаризация обычно невозможна; мелкие – вряд ли вообще возможно КЧ 6 с O²⁻

Ванадил VO²⁺ – реальность, титанил TiO²⁺ можно усмотреть только очень условно, а «циркони́л» ZrO²⁺ – полная бессмыслица (см. следующий слайд). Справа – TcO₂F₃ – редкий пример Tc(7+) в октаэдре, но искажение типичное: двухвалентные атомы кислорода – концевые (s=2), а в транс-положениях к ним – мостиковые одновалентные F (s=0,5)



На предыдущем слайде показано по одному варианту искажения BaTiO_3 и KNbO_3 , но на самом деле у каждого из них при понижении температуры наблюдаются все варианты октаэдров. КЧ: $6 \rightarrow 1+4+1 \rightarrow 2+2+2 \rightarrow 3+3$.

Рисунок справа иллюстрирует влияние ионности связи на поляризацию и сегнетоэлектрическую температуру Кюри: Nb и Ta – электронные аналоги, их ионные радиусы – одинаковые, и главное различие – в большей ЭО ниобия и, соответственно, более ковалентном характере связи Nb-O.



Так называемый “цирконилахлорид $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ”, а фактически – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{OH}_2)_{16}]\text{Cl}_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: никаких связей Zr-Cl и никакого цирконила ZrO^{2+} : КЧ циркония 8, и все 8 расстояний Zr-O одинаковы в пределах $\pm 5\%$.

Координационные предпочтения катионов d-элементов

У мелких катионов (V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+}) есть тенденция к тетраэдрической координации, у самых мелких ($Cr^{5+,6+}$, $Mn^{6+,7+}$) только она и возможна, а у самых крупных (La^{3+} , Y^{3+} , Mn^{2+} , Zr^{4+}) возможны КЧ>6.

d^0	По ЭСКП нет никаких предпочтений, но с лигандами π -донорами при небольшой разнице ЭО типичны искажённые октаэдры: КЧ 1+4(+1), 2+2+2, 3+3 (короткие связи в цис-положении); с лигандами низкой ЭО, не имеющими π -орбиталей (H^- , CH_3^-) теория МО предсказывает треугольную призму
d^1	По ЭСКП слабое предпочтение к октаэдру, с π -донорами при небольшой разнице ЭО – квадрат. (ди)пирамида: 1+4(+1)
d^2	По ЭСКП предпочтение к октаэдру, у $4d^2$ и $5d^2$ с лигандами низкой ЭО (S^{2-}) возможны треуг. призма, квадрат. антипризма
d^3 , HCd^4 , HCd^5 , HCd^6 , BCd^8	Октаэдр
BCd^4 , HCd^7 , d^9	Квадратная (ди)пирамида: 4+1+(1) или плоский квадрат, редко треугольная дипирамида
BCd^5	Любое высокосимметричное окружение
BCd^6 , BCd^7	По ЭСКП слабое предпочтение к октаэдру
HCd^8	Плоский квадрат
d^{10}	Любое высокосимметричное окружение; при высокой ЭО (особенно у $5d^{10}$) предпочтительны низкие КЧ: 4, 3, 2, обычно не выше удвоенной степени окисления

20. Для данного катиона в рамках теории кристаллического поля (ТКП):

- изобразите заселение d-подуровня электронами в тетраэдрическом, слабом и сильном октаэдрическом поле;
- для тех же случаев укажите полный спин и выразите энергию стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) через параметр расщепления Δ ;
- вычислите вклад ЭСКП (в единицах Δ) в энергию предпочтения к октаэдрической координации (в слабом поле) по сравнению с тетраэдрической и сделайте вывод о координационных предпочтениях данного катиона;
- укажите, следует ли в каких-то из рассмотренных случаев ожидать самопроизвольного понижения симметрии координационной группы. (2 балла).

21. Изобразите схематически и поясните ожидаемый вид зависимости эффективного радиуса катионов 4 периода от порядкового номера в указанной степени окисления и указанном окружении. (1 балл).