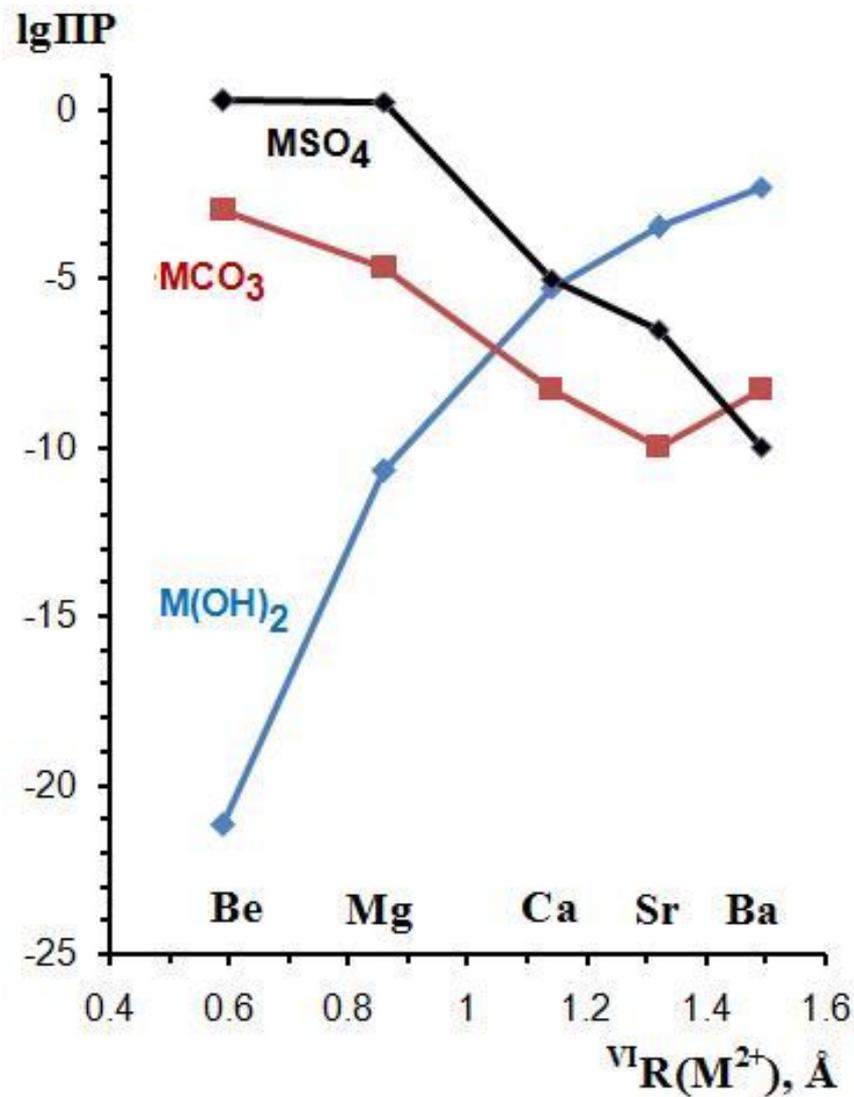
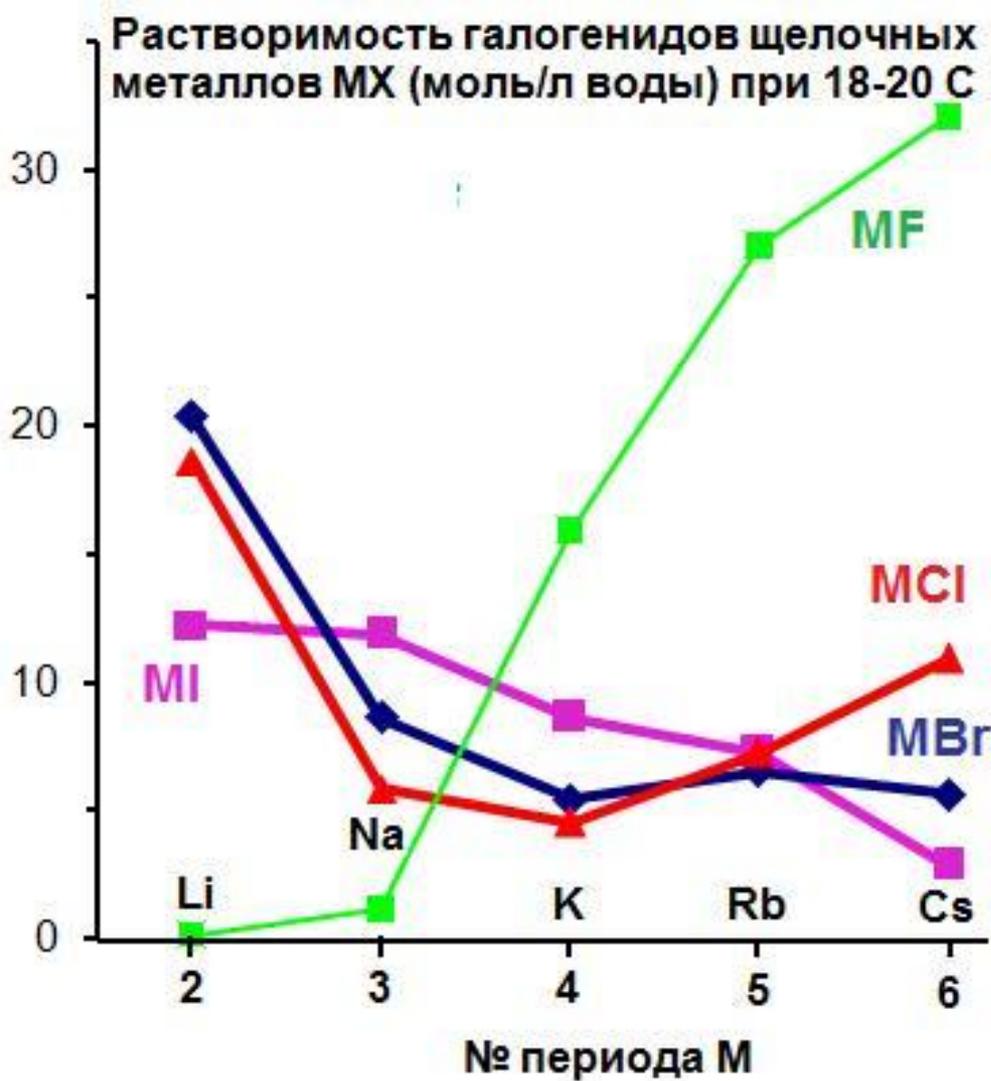
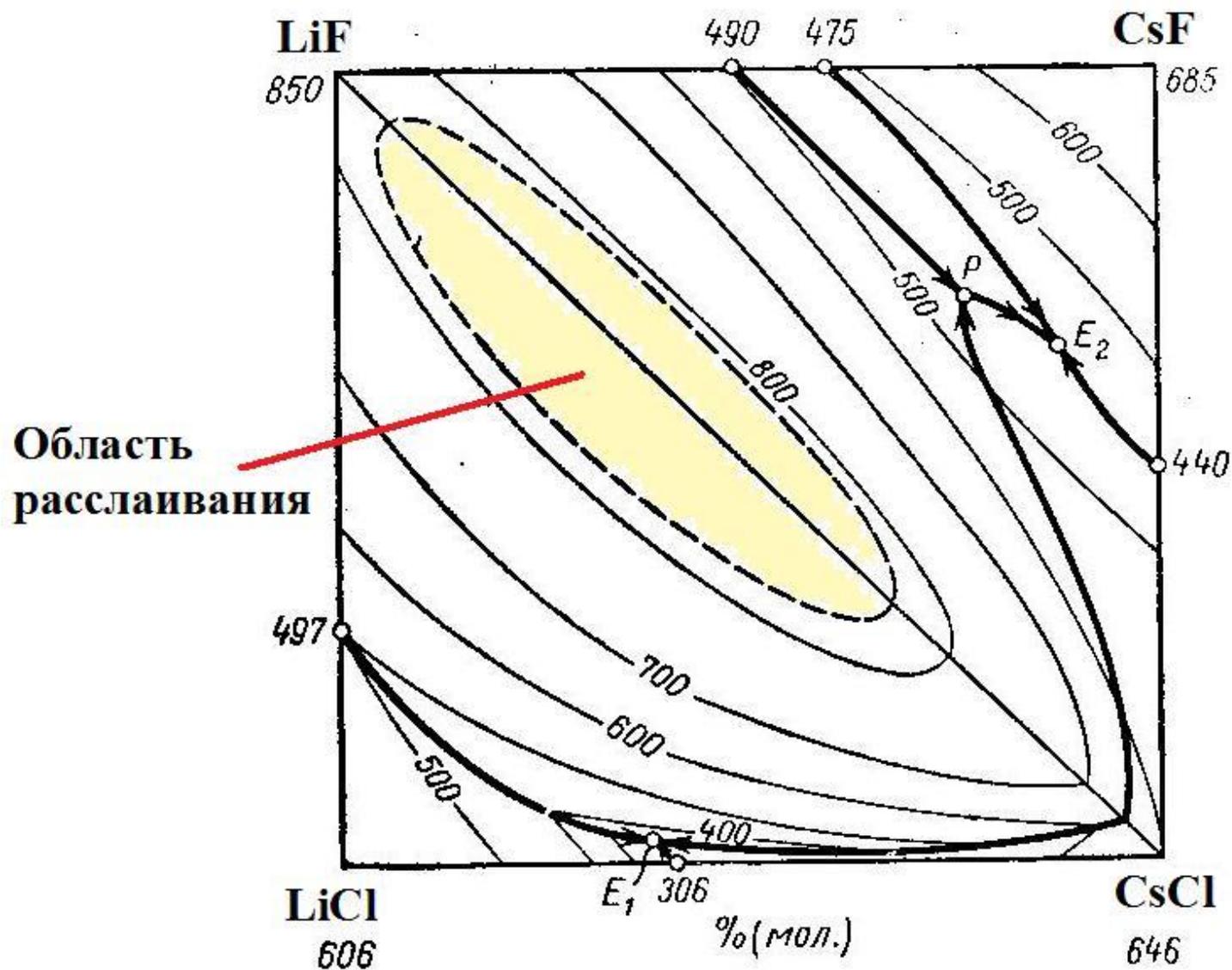


Как понять, почему растворимость одних солей с ростом радиуса катиона растёт, других уменьшается, а у третьих изменяется немонотонно? Говорят, что LiCl и LiBr гигроскопичны из-за большого поляризующего действия иона  $\text{Li}^+$ . Тогда почему LiF негигроскопичен, а CsF очень гигроскопичен?

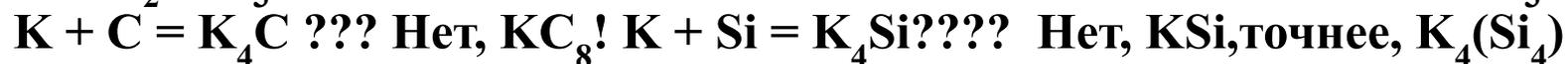
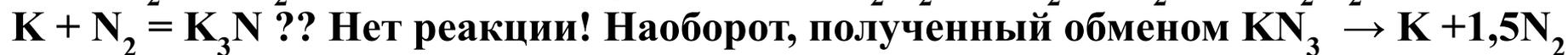
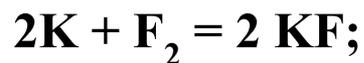


# Поверхность кристаллизации тройной взаимной системы Li, Cs || F, Cl



**Не может быть стабильно вещество с преимущественно ионной связью, если суммарный объем катионов намного больше (или намного меньше) суммарного объема анионов, потому что там будет слишком много одноимённых контактов и мало разноимённых. В каждом ряду одготипных соединений можно найти некоторое оптимальное объёмное соотношение, при котором достигается наибольшая устойчивость, а при отклонении от него в обе стороны возрастают растворимость, гигроскопичность, реакционная способность.**

**Выше рассмотрены примеры в основном солей типа AX. Если же рассматривать соединения типа  $A_2X$  ( $AX_2$ ),  $A_3X$  ( $AX_3$ ), то максимальную стабильность обеспечивает сочетание нескольких мелких ионов с одним крупным противоположного знака.**



**Подробнее см. в пособии ВБН "Структурная неорганическая химия".**

### **Ограничения изложенного принципа**

- 1) При небольшой разнице ЭО важнее не объёмные соотношения, а ковалентные эффекты:  $Ag\Gamma$  ( $\Gamma = Cl, Br, I$ ) резко отличаются от  $Na\Gamma$  и  $K\Gamma$  не по размерам ионов.
- 2) Игнорируется энтропийный фактор, который важен при высоких Т.
- 3) В смысле кинетики реакций всё иногда бывает наоборот. Сравним:



**29.** На основе структурных соображений предскажите направление реакции обмена в данной системе (**1 балл**). Пример:  $\text{Li, K} \parallel \text{PO}_4, \text{ClO}_4$



**30.** В структурном типе шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Fd3m) формульная единица содержит одну тетраэдрическую и две октаэдрические катионные позиции. Обсудите наиболее вероятное распределение трех катионов по этим позициям в указанном соединении типа шпинели. Укажите окружение анионов (**1 балл**). Пример:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Нужно учитывать: **а) Соотношение размеров; б) координационные предпочтения ионов; в) локальный баланс валентности.**

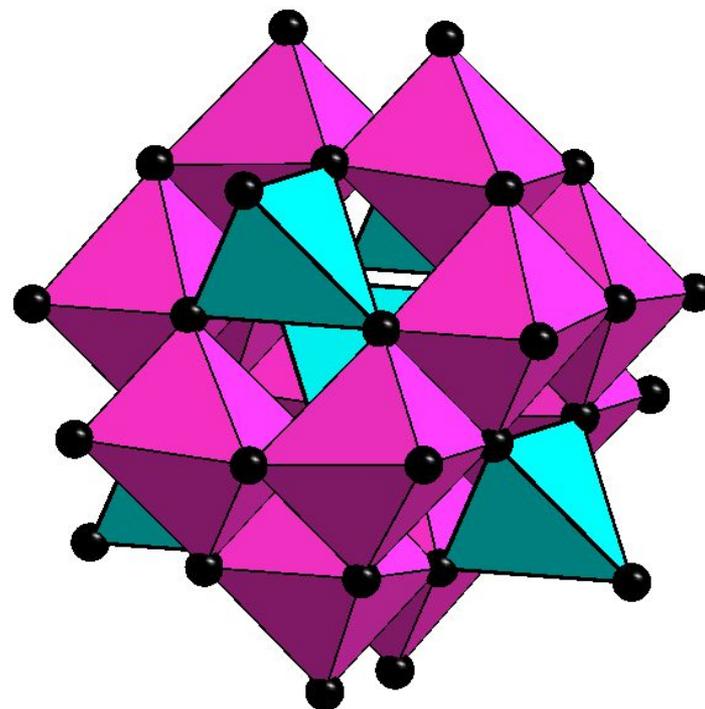
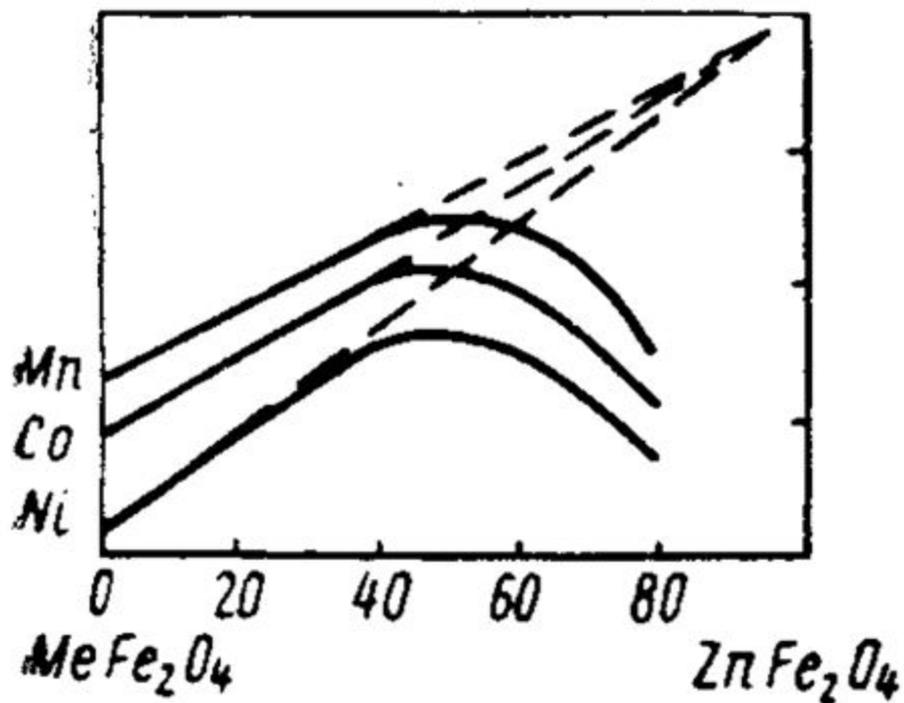
Здесь: октаэдрические радиусы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и тетраэдрический радиус  $\text{O}^{2-}$  соответственно 0,83; 0,78 и 1,24 Å. Оба катиона по соотношению их радиусов с радиусом кислорода (0,67 и 0,63) могут иметь октаэдрическую координацию. Более крупному ( $\text{Ni}^{2+}$ ) обычно полагается более высокое КЧ, но здесь разница в размерах небольшая, и этот фактор – не главный. Гораздо важнее, что у  $\text{Ni}^{2+}$  очень большая энергия предпочтения к октаэдрической координации, а у высокоспинового  $\text{Fe}^{3+}$  она равна нулю. Поэтому можно ожидать **обращённую** шпинель  $\text{тетр}(\text{Fe}^{3+})\text{окт}(\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ , т.е. октаэдрические позиции должны быть заселены наполовину никелем, наполовину железом. Окружение кислорода состоит из одного тетраэдрического и трёх октаэдрических катионов, но 3 на 2 не делится! Значит, должно быть два сорта анионов: у одного  $\text{тетр}\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{окт}\text{Ni}^{2+}$  и  $2\text{окт}\text{Fe}^{3+}$ , у другого  $\text{тетр}\text{Fe}^{3+}$ ,  $2\text{окт}\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{окт}\text{Fe}^{3+}$ .

Считая валентности связи упрощённо ( $s=Z/\text{КЧ}$ ), у первого сумма  $s$  равна  $3/4+1/3+1=2,08$ , у второго  $3/4+2/3+1/2=1,92$ . Отклонения от двойки малы и легко исправляются небольшой неравноценностью связей.

Рассмотренная задача о катионном распределении в шпинелях имеет большое практическое значение. Ферриты типа шпинели – важнейший класс магнитных диэлектриков (строго говоря, полупроводников), имеющих огромное число технических применений. На графике показано, что замещение магнитных катионов  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  на диамагнитный  $Zn^{2+}$  повышает намагниченность насыщения. Как это может быть? На самом деле это только по составу никель замещается цинком. А в реальности  $Zn^{2+}$ , как и  $Fe^{3+}$ , не имеет предпочтения к октаэдрической координации и вытесняет железо из тетраэдров в октаэдры. А в шпинелях магнитные моменты тетраэдрических и октаэдрических катионов ориентированы антипараллельно, и в результате намагниченность растёт.

Намагниченность насыщения твёрдых растворов типа шпинели  $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

А почему растёт не до 100% цинка?



Другой пример, менее очевидный:  $\text{LiZnNbO}_4$ . ТКП здесь бесполезна. Судя по радиусам катионов (0,90; 0,88; 0,78 Å), можно предположить, что два более крупных и близких как по размеру, так и по степени окисления иона ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ) будут перемешаны в октаэдрических позициях. Но эксперимент показывает, что  $\text{Zn}^{2+}$  – в тетраэдрах. Вспоминаем, что у  $d^{10}$ -катионов есть предпочтение к пониженным КЧ (мало пустых АО), а у  $d^0$ -катионов – к искажённым октаэдрам.  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  в октаэдрах упорядочены. Это *сверхструктура*.

**31.** По той же модели элементарной ячейки, что в задачах 16, 17, обсудите возможные типы связи и выберите из предлагаемого списка формулы веществ, которые могли бы иметь такую структуру с учётом положения элементов в периодической системе и атомных или ионных радиусов (1 балл).

$\text{KBr}$     $\text{CsBr}$     $\text{CdSe}$     $\text{PtS}$     $\text{WC}$     $\text{BN}$     $\text{FeS}$     $\text{CuAu}$     $\text{SnO}$     $\text{FeAl}$   
 $\text{B}_2\text{O}_3$     $\text{Cr}_2\text{O}_3$     $\text{As}_2\text{O}_3$     $\text{La}_2\text{O}_3$     $\text{Mg}_3\text{N}_2$   
 $\text{GeO}_2$     $\text{SiS}_2$     $\text{Fe}_2\text{B}$     $\text{MgB}_2$     $\text{Cu}_2\text{O}$     $\text{FeS}_2$     $\text{NiF}_2$     $\text{SrF}_2$     $\text{CuAl}_2$     $\text{TiS}_2$     $\text{CaC}_2$     $\text{BeCl}_2$   
 $\text{W}_2\text{C}$     $\text{MoS}_2$     $\text{MoSi}_2$     $\text{TeO}_2$   
 $\text{SnNb}_3$     $\text{AuCu}_3$     $\text{Li}_3\text{N}$     $\text{CrCl}_3$     $\text{KN}_3$     $\text{BCl}_3$     $\text{WO}_3$     $\text{AlBr}_3$     $\text{SO}_3$   
 $\text{ThF}_4$     $\text{TiF}_4$     $\text{TiBr}_4$     $\text{BaAl}_4$     $\text{SF}_6$     $\text{CaB}_6$     $\text{MnAl}_6$     $\text{PbN}_6$   
 $\text{NaNO}_2$     $\text{NaCrO}_2$     $\text{LiFeO}_2$     $\text{LiGaO}_2$     $\text{CaCN}_2$     $\text{KAlO}_2$     $\text{MgCuAl}_2$     $\text{CuAlO}_2$     $\text{CsICl}_2$   
 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$     $\text{Na}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$   
 $\text{BaCrO}_4$     $\text{ZrSiO}_4$     $\text{ZnSO}_4$     $\text{NiWO}_4$     $\text{KAlF}_4$     $\text{AlPO}_4$   
 $\text{KPO}_3$     $\text{CaCO}_3$     $\text{CaSiO}_3$     $\text{NiTiO}_3$     $\text{KMgF}_3$     $\text{NaSbO}_3$     $\text{KClO}_3$     $\text{LiNbO}_3$   
 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$     $\text{CaFe}_2\text{O}_4$     $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$     $\text{K}_2\text{SO}_4$     $\text{Na}_2\text{WO}_4$     $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$     $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$     $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$

**32.** Обсудите характер изменения координации, связности, прочности отдельных связей, прочности структуры в целом и физико-химических свойств (термической, химической устойчивости, растворимости, летучести и т.п.) в указанном ряду родственных по составу веществ. Ряды подобраны так, чтобы менялся либо радиус компонента при неизменном типе формулы, либо соотношение компонентов при неизменных или близких размерах.

**(2 балла).** Пример:  $A_2O \cdot TiO_2$ , т.е.  $A_2TiO_3$  ( $A = Li \dots Cs$ )

Рекомендуемая последовательность рассуждений

- 1) Определите степени окисления элементов; нет ли гомоатомных связей? (например, чем отличаются  $NaClO_3$  и  $Na_3ClO$ ?  $BaO$  и  $BaO_2$ ?)
- 2) Обсудите координационные предпочтения электроположительных атомов – начиная с тех, которые дают наиболее прочные связи: высокозарядных и мелких – с учётом соотношений радиусов и электронной структуры.
- 3) Обсудите возможное направление изменений этих КЧ в указанном ряду.
- 4) На основе условия координационного баланса обсудите окружение электроотрицательных атомов и направление его изменения в указанном ряду
- 5) Обсудите взаимную совместимость координационных групп.
- 6) Обсудите изменение связности: если у всех электроотрицательных атомов по 2 и более прочных связи (все они мостиковые), наиболее вероятна высокая связность.  $D = 2$  или  $3$  – зависит от валентных углов на анионах (есть ли неподелённые пары?) и от объёма, занимаемого крупными низкозарядными катионами. Если появляются концевые анионы (имеющие одну прочную связь), связность уменьшается.

Не требуется предсказывать точные значения КЧ, нужно лишь определить *направление изменений* КЧ и связности.

В ряду  $A_2TiO_3$  ожидаются: незначительный рост или постоянство КЧ А, уменьшение взаимных КЧ О и Ti и уменьшение связности, рост реакционной способности. Но в каких конкретно местах ряда это произойдёт – трудно предсказать. Экспериментальные результаты по  $A_2TiO_3$ :

A	$VIR(A), \text{Å}$	КЧ		КЧ (O)		D	Примечание
		A	Ti	по Ti	по A		
Li	0,90	6	6	2	4	2	Относительно устойчив, т.пл. $\sim 1550^\circ\text{C}$
Na	1,16	6	6	2	4	?	Быстро гидролизуется, т. пл. $965^\circ\text{C}$
K	1,52	7	5	2 и 1	4 и 6	1	Быстро гидролизуется, т. пл. $\sim 830^\circ\text{C}$
Rb	1,66	7	4	1 и 2	5 и 4	1	Очень быстро гидролизуется
Cs	1,81	Соединение не получено – очевидно, крайне неустойчиво					

