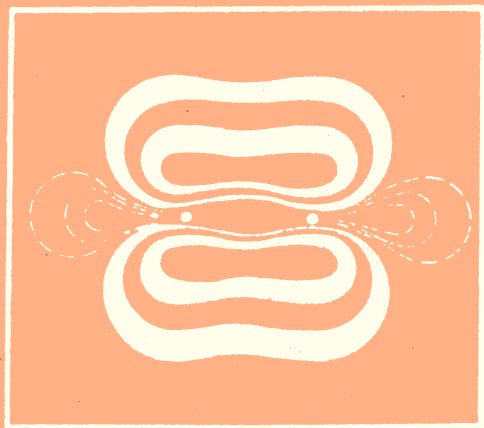
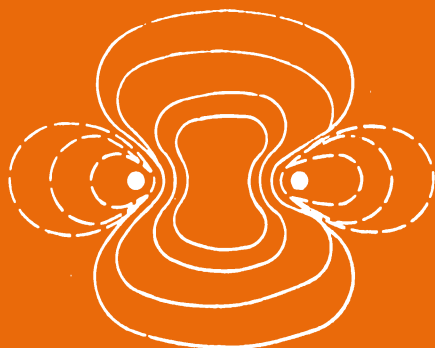


Д. В. КОРОЛЬКОВ

ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

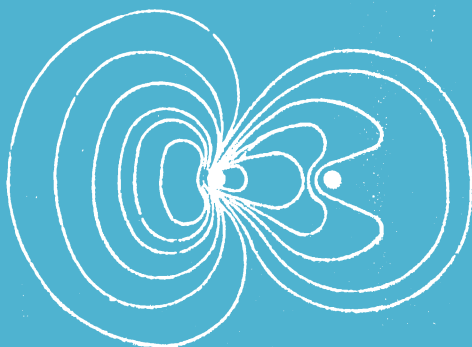


N_2



①

CO



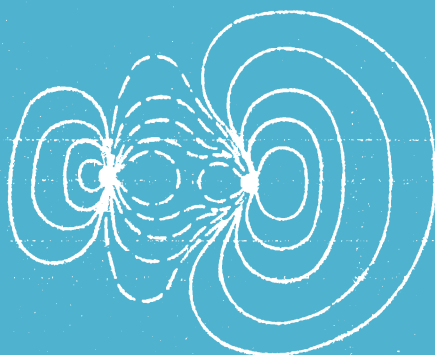
①

N_2



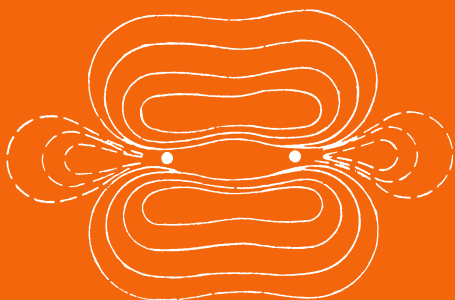
②

CO



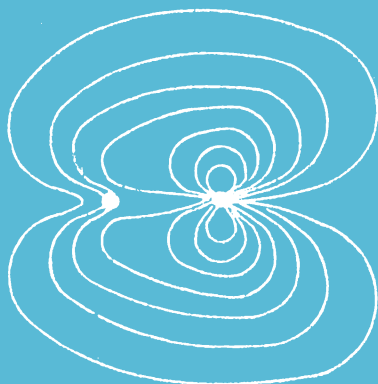
②

N_2



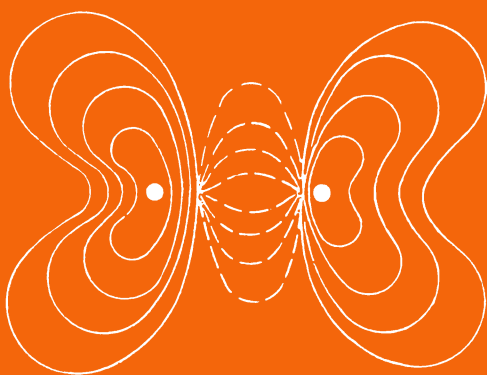
③

CO



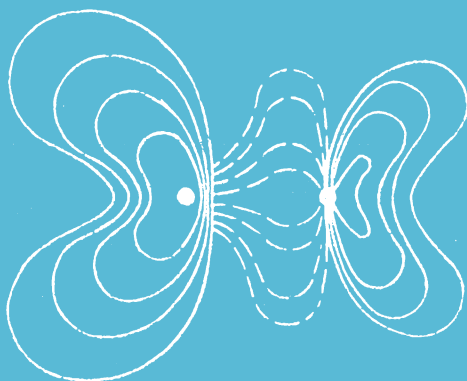
③

N_2



④

CO



④

Д. В. КОРОЛЬКОВ

ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧИТЕЛЕЙ

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1982

ББК 74.265.7

К 68

Рецензенты: зав. кафедрой неорганической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева, доктор хим. наук, профессор Дракин С. И., старший научный сотрудник НИИ содержания и методов обучения кандидат педагогических наук Иванова Р. Г.

К $\frac{60501-843}{103(03)-82}$ 136-82 4306011400

ББК 74.265.7
540(07)

© Издательство «Просвещение», 1982 г.

Химия неорганических соединений необозрима. К тому же быстрые темпы ее развития в настоящее время приводят, по мнению специалистов, к удвоению научной информации через каждые десять лет. Поэтому попытки представить неорганическую химию в одной книге путем систематического описания всех составляющих ее явлений заведомо обречены на неудачу. Но есть другой путь, более рациональный и плодотворный. Он состоит в выявлении главных тенденций в развитии неорганической химии, в изложении ее основ. Должны быть раскрыты все те ее положения, которые позволят получить ответы на самые главные вопросы: в чем состоят причины устойчивости (существования) одних неорганических соединений и неустойчивости (отсутствия) других, каковы отличительные черты химической реакции между заданными неорганическими соединениями, каковы причины сходства или различия в свойствах химических элементов и образуемых ими соединений и т. д. Сюда же относится выявление всех тех закономерностей в изменении свойств элементов и их разнообразных соединений (в свете периодического закона), которые имеют общий характер и обладают достаточной предсказательной силой.

Настоящая книга, посвященная изложению начал теоретической неорганической химии, делится как бы на три части. Первая часть (главы 1, 2, 3 и 4) отражает основы строения атомов и молекул и принцип периодичности. При этом особое внимание уделено методу молекулярных орбиталей, который является сейчас самым мощным (хотя бы по соответствию экспериментальным фактам) методом теории химического строения и обладает большими возможностями в описании разнообразных свойств неорганических соединений, включая их устойчивость и реакционную способность.

Вторая часть (главы 5, 6 и 7) посвящена учению о химической реакции. В настоящее время одна из самых общих классификаций неорганических реакций, ограниченная, разумеется, как и вообще любая классификация, исходит из того, что все реакции являются по своей сути донорно-акцепторными процессами и различаются природой частиц, которыми обмениваются исходные компоненты. В этом отношении различают электрон-донорно-акцепторные реакции (окислительно-восстановительные процессы), протон-донорно-акцепторные реакции (протолитические процессы) и реакции с участием комплексных соединений, в которых исходные донор и акцептор обмениваются друг с другом какими-либо атомными или многоатомными ионами. Именно этим трем типам неорганических реакций и уделено основное внимание. Причем большинство приводимых в книге примеров относится к реакциям, протекающим в водных растворах. Последнее объясняется огромной важностью процессов в водных растворах, включающих процессы жизнедеятельности живых организмов. При обсуждении природы неорганических реакций опу-

щены такие разделы общей химии, как термохимия; скорость химических реакций и энергия активации, химическое равновесие и некоторые другие, поскольку они неоднократно и подробно изложены во многих учебниках по общей и неорганической химии.

В третьей части (главы 8 и 9) излагаются основы химии переходных и переходных элементов. Основное содержание этой части составляют выявление и интерпретация с позиций теории химического строения тех наиболее общих закономерностей в изменении свойств химических элементов в периодической системе, совокупность которых составляет главное содержание принципа периодичности.

В предлагаемой вниманию читателя книге изложение основ неорганической химии не перегружено физико-математическим аппаратом. Вместе с тем нельзя пренебрегать физически строгими представлениями о волновой природе электронов в атомах и молекулах, о порождаемых этим волновым характером особенностях химических связей между атомами в молекулах и многими другими физико-математическими канонами, составляющими базис современной химии. Глубокое проникновение и ясное понимание сути сложнейших и многообразных явлений химии вообще и неорганической химии в частности совершенно невозможно без физически строгих представлений и математически выверенных расчетов, тем более сейчас, когда в современной химии и смежных областях широко используются различные физические и математические методы.

Облик неорганической химии особенно сильно изменился за последние 10—15 лет. Конечно, ее основы остались теми же самыми, но их интерпретация с позиций фундаментальных принципов науки стала более простой, ясной и (в целом) более рациональной. Много новых моментов появилось в трактовке периодического закона, точнее, в охватываемых им представлениях о сходстве и различии химических элементов в периодической системе. Накопленный в эти годы экспериментальный материал стимулировал появление новых представлений о формах неорганических соединений, путях их синтеза, специфике неорганических реакций и т. д. Поэтому главную свою задачу автор видел в традиционном изложении основ неорганической химии с учетом ее новых достижений как в экспериментальном отношении, так и в отношении формирования новых теоретических концепций.

Глава 1

ПРИНЦИП ПЕРИОДИЧНОСТИ

1. К ИСТОРИИ ОТКРЫТИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

Поиски основы естественной классификации химических элементов и их систематизации начались задолго до открытия периодического закона. Трудности, с которыми сталкивались естествоиспытатели, которые первыми работали в этой области, были вызваны недостаточностью экспериментальных данных: в начале XIX в. число известных химических элементов было еще слишком невелико; к тому же принятые значения атомных масс многих элементов были неточны. Но уже в 1829 г. И. Деберейнер сделал первую существенную попытку обнаружить связь между химическими свойствами элементов и их атомными массами. Он заметил, что некоторые сходные по своим свойствам элементы можно объединить по три в группы, которые он назвал триадами:

Li	Ca	Cl	S
Na	Sr	Br	Se
K	Ba	I	Te

и т. д.

Интересная особенность триад Деберейнера состояла в том, что атомная масса среднего элемента триады была близка к полусумме (среднему арифметическому) атомных масс двух остальных элементов триады. Несмотря на то что триады Деберейнера в какой-то мере являются прообразами менделеевских групп, эти представления в целом еще слишком несовершенны. Отсутствие магния в едином семействе кальция, стронция и бария или кислорода в семействе серы, селена и теллура является результатом искусственного ограничения совокупностей сходных элементов лишь тройственными союзами. Очень показательна в этом смысле неудача И. Деберейнера выделить триаду из четырех близких по своим свойствам элементов: P, As, Sb, Bi. И. Деберейнер отчетливо видел глубокие аналогии в химических свойствах фосфора и мышьяка, сурьмы и висмута, но, заранее ограничив себя поисками триад, он не смог найти верного решения. Спустя полвека Л. Майер скажет, что если бы И. Деберейнер хоть ненадолго отвлекся от своих триад, то он сразу же увидел бы сходство всех этих четырех элементов одновременно.

В начале 60-х годов XIX в. появилось сразу несколько работ, результаты которых были весьма интересными и важными для понимания тех идей, которые предшествовали периодическому закону.

А. де Шанкуртуа располагал все известные в то время химические элементы в единой последовательности возрастания их атомных масс и полученный ряд наносил на поверхность цилиндра по линии, исходящей из его основания под углом 45° к плоскости основания (винтовая линия или спираль де Шанкуртуа). При развертывании поверхности цилиндра оказывалось, что на вертикальных линиях, параллельных оси цилиндра, находились химические элементы со сходными свойствами. Так, на одну вертикаль попадали литий, натрий, калий; бериллий, магний, кальций; кислород, сера, селен, теллур и т. д. Указав на очень важную связь между свойствами химических элементов и значениями их атомных масс, А. де Шанкуртуа был еще очень далек от представлений о периодической зависимости. Несвершенство спирали де Шанкуртуа проявлялось уже и в том, что в одну группу вместе с близкими по своей химической природе элементами попадали элементы совсем иного химического поведения: в группу щелочных металлов попадал переходный элемент марганец, в группу кислорода и серы — ничего общего с ними не имеющий титан.

Вскоре после спирали де Шанкуртуа английский ученый Д. Ньюлендс сделал попытку сопоставить химические свойства элементов с их атомными массами. Расположив элементы в порядке возрастания их атомных масс, Д. Ньюлендс заметил, что сходство в свойствах проявляется между каждым восьмым элементом. Найденную закономерность Д. Ньюлендс назвал законом октав по аналогии с семью интервалами музыкальной гаммы. В своей таблице он располагал химические элементы в вертикальные группы по семь элементов в каждой и при этом обнаружил, что (при небольшом изменении порядка некоторых элементов) сходные по химическим свойствам элементы оказываются на одной горизонтальной линии. Д. Ньюлендс, безусловно, первым дал ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, присвоил химическим элементам соответствующий порядковый номер и заметил систематическое соотношение между этим порядком и физико-химическими свойствами элементов. Он писал, что в такой последовательности повторяются свойства элементов, эквивалентные веса (массы) которых отличаются на 7 единиц, или на значение, кратное 7, т. е. как будто бы восьмой по порядку элемент повторяет свойства первого, как в музыке восьмая нота повторяет первую.

Почти сразу же после этого появляется таблица Одлинга, в которой впервые элементы объединены в совокупности по признаку общности химических свойств:

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P		
K	Ca	Ti	Cr	Mn		
Hg	Tl	Pb	Bi			

и т. д.

Эти ряды очень похожи на фрагменты периодической системы элементов Д. И. Менделеева, но Одлинг не сумел сделать обобщаю-

щих выводов из своей работы. Кроме того, в его таблице ряды и группы химических элементов остались изолированными друг от друга, не объединенными каким-либо общим принципом. Этот фундаментальный принцип — периодический закон — был открыт в марте 1869 г. профессором Петербургского университета Д. И. Менделеевым. Спустя несколько месяцев, в декабре 1869 г., немецкий ученый Л. Майер опубликовал таблицу химических элементов, также отражающую периодичность в изменении свойств элементов в зависимости от их атомных масс. Несомненно, что Д. И. Менделеев первый оценил значение открытой им периодичности. И признавая все заслуги Л. Майера в развитии учения о периодичности, не следует забывать, что, как писал Л. А. Чугаев, до появления статьи Д. И. Менделеева самая сущность периодического закона, периодическое чередование свойств элементов, расположенных в порядке возрастания атомных масс, оставались совершенно чуждыми Л. Майеру, и эти выводы были впервые почерпнуты им из статьи Д. И. Менделеева.

2. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Авторская формулировка периодического закона химических элементов хорошо известна: свойства простых веществ, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

К моменту открытия Д. И. Менделеевым периодического закона еще не были известны многие химические элементы, предшествующие в системе элементов урану (в современной периодической системе уран занимает место под номером 92), а известно в то время было всего лишь 64 элемента. Поэтому в первоначальной периодической системе элементов оказалось довольно много пустых клеток. Но это обстоятельство не смутило автора принципа периодичности. Напротив, будучи глубоко убежденным в том, что им открыт фундаментальный закон природы, Д. И. Менделеев делает совершенно правильный вывод: пустые клетки в его системе оставлены для пока еще неизвестных химических элементов. Но русский ученый не только предсказал существование многих неизвестных химических элементов, он показал, что на основе периодического закона можно определять неизвестные свойства простых веществ и химических соединений, в том числе и для не открытых еще элементов, и впервые сам подробно описал различные свойства шести неизвестных тогда элементов, назвав их экабором (скандий), экаалюминием (галлий), экакремнием (германий), экамарганцем (технеций), двимарганцем (рений) и экатанталом (гафний)¹. Для определения свойств простых веществ и соединений Д. И. Менделеев использовал метод, обоснованный периодическим законом: свойства того или иного элемента являются промежуточными между соответствующими свойствами

¹ В санскрите *эка* означает «первый», *д्वи* — «второй».

двух соседних элементов в группе периодической системы (т. е. сверху и снизу) и одновременно двух соседних элементов в периоде (т. е. слева и справа).

Первые три предсказанных и охарактеризованных Д. И. Менделеевым элемента были вскоре открыты и изучены (скандий, галлий, германий), что является блистательным свидетельством в пользу периодического закона как фундаментального закона природы, на основе которого только и возможно столь глубокое, масштабное и вместе с тем тонкое и детальное прогнозирование свойств неизвестных химических элементов.

Д. И. Менделеев, как и его предшественники и современники, связывал периодичность в изменении свойств химических элементов со значениями их атомных масс. Вместе с тем он лучше своих современников понимал, что основополагающей характеристикой элемента является вовсе не его атомная масса, а некоторое несравненно более важное внутреннее свойство считавшегося неделимой частицей атома. В этом вновь проявилась поразительная проницательность русского ученого (вспомним, что до первых успехов в изучении строения атома оставалось еще долгих полвека). Поэтому, взяв за основу атомную массу элемента и располагая все известные химические элементы в порядке возрастания их атомных масс (другого подхода в то время просто не существовало), Д. И. Менделеев в нескольких местах сознательно нарушает эту последовательность. Соблюдение их аномалий (Ag—K, Co—Ni, Te—I), получивших свое исчерпывающее объяснение в теории строения атома, было продиктовано необходимостью сохранить наиболее важное проявление периодического закона — сходство химических элементов в пределах группы периодической системы. Окончательное объяснение размещения всех элементов в периодической системе в полном и строгом соответствии с их химическими свойствами, а не в соответствии с атомной массой было найдено только после выяснения смысла и значения порядковых (атомных) номеров элементов.

После открытия электрона и разработки теории ядра атома голландский физик А. ван ден Брук высказал в 1911 г. предположение, что заряд ядра атома того или иного элемента (отождествляемый теперь с атомным номером) равен порядковому номеру химического элемента в периодической системе. Эта гипотеза вскоре получила полное экспериментальное подтверждение. После того как в 1913 г. английский физик Г. Мозли сформулировал закон, связывающий характеристическую частоту рентгеновского излучения элемента (ν) с зарядом ядра его атомов (Z):

$$\sqrt{\nu} = A(Z - b),$$

где A и b — константы, оказалось возможным экспериментально определить заряды ядер атомов всех химических элементов¹. Тогда и

¹ Константы A и b вычисляют в физике атома, исходя из представлений экранирования электронов одного слоя электронами другого.

было установлено, что в полном соответствии с гипотезой ван ден Брука порядковые номера химических элементов в периодической системе действительно прямо отражают значения ядерных зарядов их атомов. Так был раскрыт физический смысл порядкового (атомного) номера элемента в периодической системе и стало ясно, что элементы в ней располагаются в порядке возрастания зарядов ядер их атомов. Поэтому теперь периодический закон формулируется следующим образом: свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В принципе свойства химического элемента объединяют все без исключения его характеристики в состоянии свободных атомов или ионов, гидратированных или сольватированных, в состоянии простого вещества, а также формы и свойства образуемых им многочисленных соединений. Но обычно под свойствами химического элемента подразумевают, во-первых, свойства его свободных атомов и, во-вторых, свойства простого вещества. Большинство этих свойств проявляет явную периодическую зависимость от атомных номеров химических элементов. Среди этих свойств наиболее важными, имеющими особое значение при объяснении или предсказании химического поведения элементов и образуемых ими соединений являются энергия ионизации атомов, энергия сродства атомов к электрону, электроотрицательность, атомные (и ионные) радиусы, энергия атомизации простых веществ, степени окисления, окислительные потенциалы простых веществ.

Энергия ионизации, или, как ее иногда называют, первый ионизационный потенциал (J_1)¹, представляет собой наименьшую энергию, необходимую для удаления электрона от свободного атома в его низшем энергетическом (основном) состоянии. Энергия ионизации является одной из главных характеристик атома, от которой в значительной степени зависят природа и прочность образуемых атомом химических связей. От энергии ионизации атома существенно зависят также восстановительные свойства соответствующего простого вещества. На энергию ионизации атома наиболее существенное влияние оказывают следующие факторы: 1) эффективный заряд ядра, являющийся функцией числа электронов в атоме, экранирующих ядро и расположенных на более глубоко лежащих внутренних орбиталях; 2) радиальное расстояние от ядра до максимума зарядовой плотности наружного, наиболее слабо связанного с атомом и покидающего его при ионизации электрона; 3) мера

¹ Для многоэлектронного атома существуют также понятия второго, третьего и т. д. ионизационных потенциалов, представляющих собой энергию удаления электрона от его свободных невозбужденных катионов с зарядами $+1$, $+2$ и т. д. Эти ионизационные потенциалы, как правило, менее важны для характеристики химического элемента.

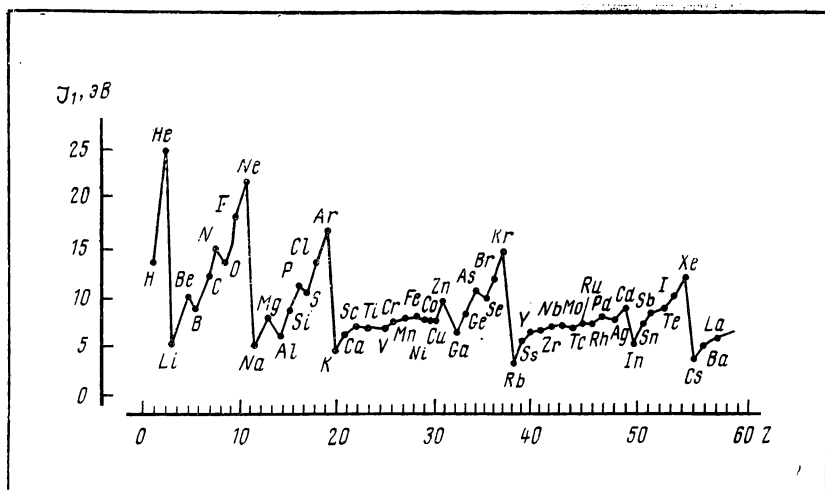


Рис. 1. Зависимость энергии ионизации атомов от порядкового номера элемента.

проникающей способности этого электрона (способность электрона распространять определенную долю своего зарядового облака во внутренние слои электронной оболочки атома); 4) межэлектронное отталкивание среди наружных (валентных) электронов. На энергию ионизации оказывают влияние также и менее значительные факторы, такие, как квантовомеханическая обменная энергия, спиновая и зарядовая корреляция и др. Зависимость энергии ионизации атома от порядкового номера элемента (рис. 1) носит отчетливо периодический характер. Легче всего удалить электрон из атомов щелочных металлов, включающих по одному валентному электрону, труднее всего — из атомов благородных газов, обладающих замкнутой электронной оболочкой. Поэтому периодичность изменения энергии ионизации атомов характеризуется минимумами, отвечающими щелочным металлам, и максимумами, приходящимися на благородные газы. Наряду с этими резко выраженными минимумами и максимумами на кривой энергии ионизации атомов наблюдаются слабо выраженные минимумы и максимумы, которые по-прежнему нетрудно объяснить с учетом упомянутых эффектов экранирования и проникновения, эффектов межэлектронных взаимодействий и т. д.

Энергией средства атома к электрону, или просто его средством к электрону (ϵ), называют энергетический эффект процесса присоединения электрона к свободному атому в его основном состоянии (средство атома к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего изолированного однозарядного аниона). В отличие от ионизационного потенциала атома, имеющего всегда эндонергетическое значение, средство атома к

Таблица 1

Энергия сродства некоторых атомов к электрону, эВ

Элемент	ε	Элемент	ε	Элемент	ε
H	0,75	Na	0,78	K	0,92
He	—0,30	Mg	—0,32	Ca	—0,40
Li	0,58	Al	0,52	Sc	—0,14
Be	—0,19	Si	1,39	Ti	0,40
B	0,33	P	0,78	V	0,94
C	1,12	S	2,07	Cr	0,98
N	—0,27	Cl	3,61	Mn	—1,07
O	1,47	Br	3,36	Fe	0,58
F	3,45	I	3,06	Co	0,94
Ne	—0,55			Ni	1,28
				Cu	1,80

электрону описывается как экзоэнергетическими, так и эндоэнергетическими значениями (табл. 1).

Периодичность значений энергий сродства атомов к электрону объясняется, естественно, теми же самыми факторами, которые уже были отмечены при обсуждении ионизационных потенциалов.

Понятие об электроотрицательности атомов было введено Л. Полингом. Под электроотрицательностью атома (χ) подразумевают количественную характеристику способности атома в молекуле притягивать к себе электроны. Л. Полинг использовал понятие электроотрицательности для объяснения того факта, что энергия гетероатомной связи $A-B^1$ в общем случае больше среднего геометрического значения гомоатомных связей $A-A$ и $B-B$.

В настоящее время для определения электроотрицательностей атомов существует много различных методов, результаты которых хорошо согласуются друг с другом, за исключением относительно небольших различий, и во всяком случае внутренне непротиворечивы.

Первая и широко известная шкала относительных атомных электроотрицательностей Полинга охватывает значения от 0,7 для атомов Cs до 4,0 для атомов F. Фтор — наиболее электроотрицательный элемент, за ним следует кислород (3,5) и далее азот и хлор (3,0). Активные щелочные и щелочноземельные металлы имеют наименьшие значения электроотрицательности, лежащие в интервале 0,7—1,2, а галогены — наибольшие значения, находящиеся в интервале 4,0—2,5. Электроотрицательность типичных неметаллов находится в середине общего интервала значений и, как правило, близка к 2 или немного больше 2. Электроотрицательность водорода принята равной 2,1. Для большинства переходных металлов зна-

¹ A — символ любого химического элемента.

чения электроотрицательности лежат в интервале 1,5—2,0. Близки к 2,0 значения электроотрицательностей тяжелых элементов главных подгрупп.

Лучшее теоретическое определение электроотрицательности было предложено Р. Малликоном. Исходя из очевидного положения о том, что способность атома в молекуле притягивать к себе электронный заряд зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону, Р. Малликен ввел представление об электроотрицательности атома A как о средней величине энергии связи наружных электронов при ионизации валентных состояний (например, от A^- до A^+) и на этой основе предложил очень простое соотношение для электроотрицательности атома:

$$\chi_A = \frac{1}{2} (J_A^A + \epsilon_A),$$

где J_A^A и ϵ_A — соответственно энергии ионизации атома и его сродства к электрону.

Строго говоря, элементу нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Электроотрицательность атома зависит от многих факторов, в частности от валентного состояния атома, формальной степени окисления, координационного числа, природы лигандов, составляющих окружение атома в молекулярной системе, и от некоторых других. В последнее время все чаще для характеристики электроотрицательности используют так называемую орбитальную электроотрицательность, зависящую от типа атомной орбитали, участвующей в образовании связи, и от ее электронной заселенности, т. е. от того, занята атомная орбиталь неподеленной электронной парой, однократно заселена неспаренным электроном или является вакантной. Но, несмотря на известные трудности в интерпретации и определении электроотрицательности, она всегда остается необходимой для качественного описания и предсказания природы связей в молекулярной системе, включая энергию связи, распределение электронного заряда и степень ионности, силовую постоянную и т. д.

Периодичность атомной электроотрицательности является важной составной частью периодического закона и легко может быть объяснена, исходя из непреложной, хотя и не совсем однозначной, зависимости значений электроотрицательности от соответствующих значений энергий ионизации и сродства к электрону.

Периодический характер изменения размеров атомов и ионов известен давно. Сложность здесь состоит в том, что из-за волновой природы электронного движения атомы не имеют строго определенных размеров. Так как непосредственное определение абсолютных размеров (радиусов) изолированных атомов невозможно, в данном случае часто используют их эмпирические значения. Их получают из измеренных межъядерных расстояний в кристаллах и свободных молекулах, разбивая каждое межъядерное расстояние на две части и приравнивая одну из них к радиусу первого (из

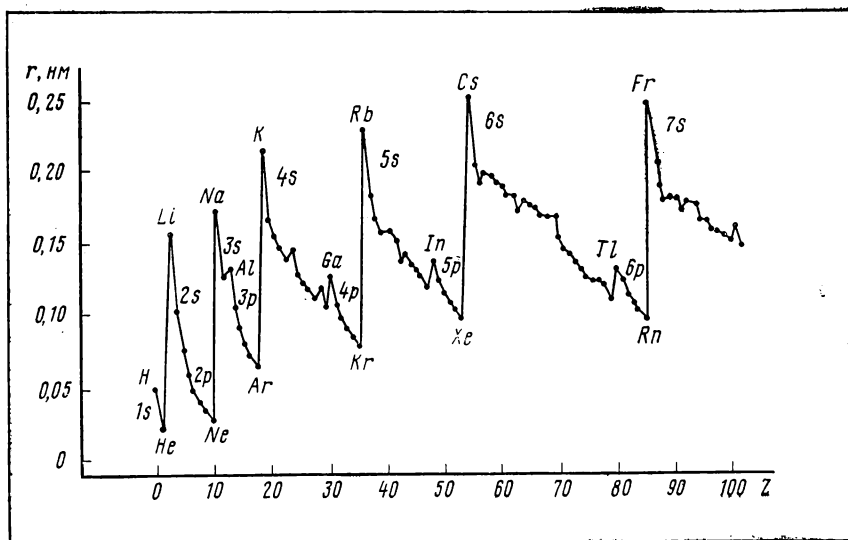


Рис. 2. Зависимость орбитальных радиусов атомов от порядкового номера элемента.

двух связанных соответствующей химической связью) атома, а другую — к радиусу второго атома. При таком разделении учитывают различные факторы, включая природу химической связи, степени окисления двух связанных атомов, характер координации каждого из них и т. д. Таким способом получают так называемые металлические, ковалентные, ионные и ван-дер-ваальсовы радиусы. Ван-дер-ваальсовы радиусы следует рассматривать как радиусы несвязанных атомов; их находят по межъядерным расстояниям в твердых или жидких веществах, где атомы находятся в непосредственной близости друг от друга (например, атомы Ar в твердом аргоне или атомы N из двух соседних молекул N_2 в твердом азоте), но не связаны между собой какой-либо химической связью.

Но, очевидно, лучшим описанием эффективных размеров изолированного атома является теоретически рассчитанное положение (расстояние от ядра) главного максимума зарядовой плотности его наружных электронов (с. 19). Это так называемый орбитальный радиус атома. Периодичность в изменении значений орбитальных атомных радиусов в зависимости от порядкового номера элемента проявляется довольно отчетливо (рис. 2), и основные моменты здесь состоят в наличии очень ярко выраженных максимумов, приходящихся на атомы щелочных металлов, и таких же минимумов, отвечающих благородным газам. Уменьшение значений орбитальных атомных радиусов при переходе от щелочного металла к соответствующему (ближайшему) благородному газу носит, за исключением ряда Li — Ne, немонотонный характер, особенно при появле-

нии между щелочным металлом и благородным газом семейств переходных элементов (металлов) и лантаноидов или актиноидов.

Энергия атомизации простых веществ является характеристикой, которая во многом определяет их реакционную способность. Она представляет собой эндонергетический эффект превращения одного моля простого вещества в состояние свободных, не взаимодействующих друг с другом атомов (обычно этот эндонергетический эффект определяют для стандартных условий). Энергия атомизации отражает прочность связей между атомами в простом веществе и в некоторых случаях прямо сопоставима с энергией этих связей. В частности, энергия атомизации молекулярных азота (478,8 кДж/моль), кислорода (247,8 кДж/моль) и фтора (79,8 кДж/моль) равна половине энергий связей в двухатомных молекулах N_2 (957,6 кДж), O_2 (495,6 кДж) и F_2 (155,4 кДж). Поэтому энергия атомизации простого вещества является одним из решающих факторов, определяющих значения энергий активации реакций с участием этого простого вещества, а именно: при прочих равных условиях энергия активации тем меньше (и реакционная способность простого вещества тем выше), чем меньше его энергия атомизации¹. Зависимость энергии атомизации простых веществ от порядкового номера элемента имеет периодический характер. Основные моменты такой периодической зависимости состоят в следующем: энергия атомизации растет при переходе от щелочного металла (для них эти значения сравнительно невелики и близки 84 кДж/моль) к следующим за ним элементам, достигает максимума, затем убывает, становясь очень небольшой для галогена (63—126 кДж/моль) и, наконец, превращается в нуль в случае примыкающего к галогену благородного газа, который, как известно, при стандартных условиях существует в виде практически не взаимодействующих атомов. Положение максимума энергии атомизации в ряду элементов от щелочного металла до соответствующего (ближайшего) благородного газа зависит от многих факторов, выходящих за рамки настоящего изложения. Так, в ряду Li — Ne наибольшей энергией атомизации характеризуется углерод (718,2 кДж/моль), а в рядах K — Kr и Cs — Rn наибольшими энергиями атомизации обладают переходные металлы: ванадий (516,6 кДж/моль) и вольфрам (844,2 кДж/моль). Неравномерное изменение энергии атомизации в пределах одного ряда элементов от щелочного металла до благородного газа оказывается довольно сложным, особенно если этот ряд включает семейство переходных металлов.

Одним из основных понятий в химии было и остается понятие степени окисления (ступень окисления, состояние окисления, окислительное состояние). Несмотря на то что степень окисления представляется во многом формальной и более искусственной

¹ Энергия активации реакции обычно значительно меньше суммарного эндонергетического эффекта разрушения всех исходных веществ на свободные атомы, но изменяется в одном направлении с этим эндонергетическим эффектом.

относительно других традиционных химических понятий, она до сих пор остается широко распространенной и сохраняет свою значимость для обобщения и более глубокого понимания основных принципов образования химических соединений.

Существует несколько отличающихся друг от друга определений степени окисления, а также набор правил для определения ее значений, среди которых наиболее важными являются следующие четыре: 1) степень окисления элемента в состоянии простого вещества равна 0; 2) степень окисления водорода во всех соединениях равна +1; исключение составляют гидриды активных металлов, где степень окисления водорода равна -1; 3) степень окисления кислорода равна -2; исключение составляют пероксидные соединения, озониды и фториды кислорода, где степень окисления кислорода равна -1 или $-1\frac{1}{3}$; 4) в нейтральных молекулах сумма стехиометрических коэффициентов равна 0; для молекулярных ионов эта сумма равна электростатическому заряду иона.

Следует подчеркнуть, что степень окисления элемента, будучи формальной характеристикой, не дает представления ни об эффективных зарядах атомов этого элемента в соединении, ни о валентности атомов (с. 71), хотя степень окисления часто называют формальной валентностью. Многие элементы способны проявлять не одну, а несколько различных степеней окисления. Например, для хлора известны все степени окисления от -1 до +7, хотя четные очень неустойчивы, а для марганца — от +2 до +7. Высшие значения степени окисления изменяются в зависимости от порядкового номера элемента периодически, но эта периодичность имеет сложный характер. В простейшем случае в ряду элементов от щелочного металла до благородного газа высшая степень окисления возрастает от +1 (RbF) до +8 (XeO₄). В других случаях высшая степень окисления благородного газа оказывается меньше (Kг⁺F₄), чем для предшествующего галогена (Br⁺O₄⁻). Поэтому на кривой периодической зависимости высшей степени окисления от порядкового номера элемента максимумы приходятся или на благородный газ, или на предшествующий ему галоген (минимумы — всегда на щелочной металл). Исключение составляет ряд Li — Ne, в котором ни для галогена (F), ни для благородного газа (Ne) вообще неизвестны высокие степени окисления, а наибольшим значением высшей степени окисления обладает средний член ряда — азот; поэтому в ряду Li — Ne изменение высшей степени окисления оказывается проходящим через максимум. В общем случае возрастание высшей степени окисления в ряду элементов от щелочного металла до галогена или до благородного газа происходит отнюдь не монотонно, главным образом по причине проявления высоких степеней окисления переходными металлами. Например, возрастание высшей степени окисления в ряду Rb — Xe от +1 до +8 «осложняется» тем, что для молибдена, технеция и рутения известны такие высокие степени окисления, как +6 (MoO₃), +7 (Tc₂O₇), +8 (RuO₄).

Одной из очень важных характеристик простого вещества является его окислительный потенциал (с. 127), отражающий принципиальную способность простого вещества к взаимодействию с водными растворами, а также проявляемые им окислительно-восстановительные свойства. Изменение окислительных потенциалов простых веществ в зависимости от порядкового номера элемента также носит периодический характер. Но при этом следует иметь в виду, что на окислительный потенциал простого вещества оказывают влияние различные факторы, которые иногда нужно рассматривать индивидуально. Поэтому периодичность в изменении окислительных потенциалов следует интерпретировать очень осторожно.

Можно обнаружить некоторые определенные последовательности в изменении окислительных потенциалов простых веществ. В частности, в ряду металлов при переходе от щелочного к следующим за ним элементам происходит уменьшение окислительных потенциалов¹:

$\text{Na}/\text{Na}_{(\text{aq})}^{+}$	$\text{Mg}/\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Al}/\text{Al}_{(\text{aq})}^{3+}$
2,71В	2,37В	1,66В
$\text{K}/\text{K}_{(\text{aq})}^{+}$	$\text{Ca}/\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$	$\text{Sc}/\text{Sc}_{(\text{aq})}^{3+}$
2,93В	2,87В	2,08В

Это легко объясняется увеличением энергии ионизации атомов с увеличением числа удаляемых валентных электронов. Поэтому на кривой зависимости окислительных потенциалов простых веществ от порядкового номера элемента имеются максимумы, отвечающие щелочным металлам. Но это не единственная причина изменения окислительных потенциалов простых веществ.

4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН — ОСНОВА ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМАТИКИ

В предыдущем разделе были кратко обсуждены свойства и периодичность в изменении этих свойств элементов как таковых, вне прямой связи с образованием химических соединений. Периодичность же форм химических соединений и их свойств составляет ту самую основу, на которой единственно возможны строгое и полное обобщение и систематизация необозримой химической информации. Разберем это на примере водородных и кислородных соединений, являющихся в большинстве случаев наиболее яркими представителями, определяющими специфику химического поведения элементов.

Несмотря на многочисленность форм и разнообразие свойств водородных соединений, их можно классифицировать в рамках периодического закона довольно несложным способом. В ряду элементов от щелочного металла до благородного газа происходит закономерное изменение форм существования и физико-химической природы водородных соединений, и суть этого изменения в основном

¹ $\text{Na}_{(\text{aq})}^{+}$ и т. д. — гидратированный катион.

состоит в следующем. Щелочной металл и примыкающие к нему активные непереходные металлы (например, Na, Mg, Al) образуют солеобразные гидриды. В их структурах состояние водородных атомов близко состоянию гидридного аниона (H^-). Поэтому солеобразные гидриды обладают чрезвычайно высокой реакционной способностью и являются очень сильными восстановителями. Гидролиз солеобразных гидридов сопровождается образованием гидроксидов соответствующего металла и молекулярного водорода. При электролизе расплавленных солеобразных гидридов молекулярный водород выделяется на аноде. Многие солеобразные гидриды образуют гидридные комплексы, в которых координированными на атомах металла лигандами являются водородные анионы H^- , например: $Na[BH_4]$, $Li[AlH_4]$, $Li[GaH_4]$, $Be[BH_4]_2$, $Al[BH_4]_3$ и др. Основным структурным фрагментом в перечисленных гидридных комплексах являются тетраэдрические координационные анионы BH_4^- , AlH_4^- , GaH_4^- .

Типичные неметаллы, примыкающие к благородному газу, образуют с водородом летучие соединения: CH_4 , SiH_4 , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te и др. Некоторые летучие водородные соединения являются полиядерными структурами: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , Si_2H_6 , Si_4H_{10} , S_8H_{12} и др.

Летучие водородные соединения типичных неметаллов можно подразделить на две разновидности, в одной из которых степень ионности связи $A-H$ невелика и эффективный заряд на атоме водорода мал (водородные соединения бора, углерода, кремния и т. д.), а в другой степень ионности связи $A-H$ значительна и атом водорода имеет существенный эффективный положительный заряд (водородные соединения азота, фосфора, элементы группы кислорода и серы, фтора и других галогенов). Летучие водородные соединения второй разновидности, как правило, эффективно взаимодействуют с водой с образованием очень важных для химии соответствующих элементов производных (растворы гидроксида аммония, соляной кислоты и т. д.), в которых возникают гидроксид-анионы $OH^-_{(aq)}$ или (значительно чаще) катионы гидроксония $H_3O^+_{(aq)}$.

Отметим, что между солеобразными гидридами и летучими водородными соединениями не всегда можно провести четкую границу. Так, гидрид бериллия BeH_2 , приближаясь по свойствам к солеобразным гидридам типа CaH_2 , имеет в твердом состоянии полимерную структуру с мостиковыми связями $Be-H-Be$, подобными мостиковым связям в молекулярных структурах бороводородов.

Периодичность в изменении форм и свойств оксидов значительно сложнее. Причин тому несколько, но на первый план выступают две: 1) часто один и тот же элемент образует несколько оксидов (Cl_2O , Cl_2O_2 , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 или MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7); 2) свойства и устойчивость одной и той же формы оксидов для элементов-аналогов во многих случаях существенно изменяются при увеличении атомного номера элемента ($N_2O_3 \rightarrow P_2O_3 \rightarrow As_2O_3 \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow Bi_2O_3$). Поэтому остановимся лишь на периодическом изме-

нении форм и свойств высших оксидов, образуемых элементами на высшей из всех возможных для данного элемента ступени окисления.

Суть изменения свойств высших оксидов в ряду элементов от щелочного металла до благородного газа можно в принципе описать следующим образом. Щелочной и соседний с ним щелочноземельный металлы образуют основные оксиды (Rb_2O , SrO), гидратные формы которых проявляют ярко выраженные свойства оснований. Благородный газ и примыкающие к нему неметаллы образуют оксиды (XeO_4 , I_2O_7 , TeO_3 , Sb_2O_5), гидраты которых проявляют свойства кислот. Непереходные элементы, находящиеся между упомянутыми металлами и неметаллами, образуют амфотерные высшие оксиды (In_2O_3 , SnO_2), которым отвечают гидратные формы, обладающие свойствами как оснований, так и кислот. Этот переход от основных через амфотерные к кислотным оксидам резко осложняется кислородными соединениями переходных металлов. Первые в V периоде переходные металлы образуют амфотерные высшие оксиды (Y_2O_3 с преобладающим основным характером, ZrO_2 с преобладающим кислотным характером). Срединные переходные металлы образуют оксиды с кислотным характером (Nb_2O_5 , MoO_3 , Te_2O_7 , RuO_4), а завершающие переходные металлы, как правило, высшие оксиды основного типа (Rh_2O_3 , PdO , AgO , CdO); у родия и палладия существуют лишь малоустойчивые гидроксиды ($\text{Rh}(\text{OH})_4$ и $\text{Pd}(\text{OH})_4$).

Похожую периодическую классификацию можно составить и для других классов неорганических соединений: галогенидов, нитридов, фосфидов и т. д.

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМОВ

1. СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

После работ Э. Резерфорда (1911 г.) по изучению рассеяния веществом α -частиц стало ясно, что атом представляет собой сложную систему, в центре которой находится положительно заряженное ядро, сосредоточивающее почти всю массу атома. В сферическом поле, создаваемом положительным зарядом ядра, движутся отрицательно заряженные электроны; их число равно заряду ядра, так что атом в целом электронейтрален. По современным данным, радиус ядра атома составляет $\sim 10^{-12}$ см; радиус же всего атома равен примерно 10^{-8} см. Таким образом, атом представляет собой группу электронов, распределенных в сфере диаметром $10^{-8} - 10^{-7}$ см, и лишь чрезвычайно небольшой объем в центре этой сферы занят очень плотным ядром.

Первоначальная теория электронного строения атома, развитая одним из основоположников квантовой теории, датским физиком-теоретиком Н. Бором (1913 г.), впервые дала удовлетворительное объяснение линейчатых спектров атомов и при описании простейшего атома — одноэлектронного атома водорода — привела к результатам, находящимся в очень хорошем согласии с экспериментальными фактами. Но как ни замечателен был успех теории Бора, модифицированной А. Зоммерфельдом (1915 г.) так, что стало возможным рассматривать как круговые, так и эллиптические орбиты движения электронов вокруг ядра, скоро стало очевидным несовершенство этой теории. Впоследствии ясно выявилась суть недостатков теории Бора — Зоммерфельда. В рамках этой теории, во-первых, электрон рассматривался только лишь как материальная частица, во-вторых, движение электрона вокруг ядра описывалось как механическое перемещение по некоторым пространственным траекториям (орбитам). Неточность такого подхода стимулировала в теоретической физике поиски новых форм механики, применимой к явлениям, происходящим в атомах.

В 1924 г. французский физик-теоретик Л. де Бройль предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только свету (фотонам), но и любым другим материальным частицам, т. е. движение любой материальной частицы можно рассматривать как волновой процесс. При этом волновые свойства должны быть в первую очередь характерны для материальных частиц с очень малой массой, в том числе для электронов. На основании строгих и сложных теоретических выводов Л. де Бройль показал,

что с движущимися материальными частицами следует связывать длину волны, определяемую уравнением:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv},$$

где h — постоянная Планка; p — импульс движущейся частицы; m и v — ее масса и скорость (при скоростях, далеких от скорости света, импульс частицы равен произведению ее массы на скорость). Это и есть уравнение волны де Бройля. Вычисления по этому уравнению значений λ для различных материальных частиц показывают, что для макрообъектов λ исчезающе мала. Так, для частицы с массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с, λ равна $6,6 \cdot 10^{-27}$ см¹. Такие волновые свойства ни в чем не проявляются. Иное дело — микрочастицы. Движение электрона ($m \approx 10^{-27}$ г) со скоростью $\sim 10^8$ см/с связано с длиной волны ($\lambda = 10^{-8}$ см), т. е. с такой длиной волны, которая сопоставима с размерами атомов и, следовательно, может проявляться в физических явлениях.

Предсказание Л. де Бройля блестяще подтвердилось дифракцией электронов; ее впервые наблюдали Девиссон, Джермер и Томсон в 1927 г. В их опытах было показано, что пучок электронов испытывает на соответствующей решетке (атомы в кристалле золота или никеля) дифракцию, аналогичную дифракции пучка света. И это было физическим подтверждением волновой природы электрона.

Тот факт, что система частиц с очень малой массой проявляет, по крайней мере при определенных условиях, волновые свойства, предполагает возможность описания такой системы уравнениями, принятыми для других видов волнового движения (распространение волн вдоль колеблющейся струны или волновое движение, приписываемое электромагнитному излучению, и т. д.). Теория квантовой механики, учитывающая волновой характер движения микрочастиц, была разработана почти одновременно и независимо В. Гайзенбергом, Э. Шредингером (1926 г.) и П. Дираком². Одним из основных ее постулатов является волновое уравнение Шредингера. Теория квантовой механики находится в полном согласии с экспериментальными данными относительно электронного строения атомов и молекул. К сожалению, квантовую механику нельзя изложить коротко и просто, поэтому ниже мы остановимся, следуя общепринятой традиции, только лишь на тех ее выводах, которые позволяют в наиболее простой форме охарактеризовать важнейшие моменты электронной структуры атомов и молекул.

Главное действующее лицо в уравнении Шредингера — это волновая функция. Сама волновая функция физического смысла не

¹ При возрастании скорости значения λ будут, естественно, еще меньше.

² Выводы матричной механики Гайзенберга и волновой механики Шредингера полностью совпадают друг с другом, и уравнения одной теории легко могут быть преобразованы в уравнения другой теории. Обе они являются лишь разными способами описания явлений микромира, наука о котором называется квантовой механикой.

имеет, но ее квадрат прямо пропорционален вероятности нахождения электрона в заданном элементе объема пространства атома (или молекулы). Квантовая механика не дает столь точного представления о движении электрона в атомном пространстве, как это присуще первоначальной теории Бора, и заменяет понятие точного местонахождения электрона в атоме понятием вероятности нахождения электрона в каждом элементе объема занимаемого атомом пространства. Эта главенствующая идея находит свое отражение в важном принципе естествознания — принципе неопределенности Гайзенберга (1927 г.). Суть соотношения неопределенностей заключается в том, что одновременно невозможно точно определить местонахождение (координату) и импульс частицы¹. Соотношение неопределенностей имеет вид:

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h,$$

где h — постоянная Планка; Δx и Δp_x — неопределенности в значении координаты и компоненты импульса частицы.

Соотношение неопределенностей свидетельствует о том, что Δp_x и Δx не могут одновременно быть бесконечно малыми величинами, а это и означает, что местоположение частицы и ее импульс не могут быть одновременно точно определены. Чем точнее определена координата частицы (т. е. чем меньше неопределенность Δx), тем более неопределенными становятся ее импульс и энергия; наоборот, чем точнее известны импульс и энергия частицы (т. е. чем меньше неопределенность Δp_x), тем более неопределенно ее местоположение в пространстве. Все это заставляет признать, что одновременное определение энергии и местоположения электрона в атоме (или в молекуле) с любой степенью точности невозможно. Можно очень точно установить местоположение электрона в атомном (или молекулярном) пространстве, но тогда значение его энергии будет неопределенным; наоборот, можно очень точно определить энергию электрона, но тогда его местонахождение будет известно с очень грубым приближением.

Можно привести весьма упрощенное, но полезное рассуждение, позволяющее «проиллюстрировать» принцип неопределенности. Для измерения положения электрона в атоме, т. е. для установления его местонахождения, необходимо наблюдать электрон. Это, в свою очередь, означает, что от электрона нужно получить (и зарегистрировать) отраженный сигнал, для чего следует облучить электрон светом. Но отраженный от электрона сигнал удастся получить только в том случае, если облучать электрон световым пучком, длина волны которого не больше размеров электрона; это справедливо в отношении любой частицы, в том числе и для микрообъекта. Размеры электрона неизвестны, но, исходя из того, что его масса при-

¹ Неточность в определении импульса приводит к неточности в определении энергии частицы, так как обе эти величины связаны соотношением: $E = \frac{p^2}{2m}$.

мерно в 2000 раз меньше массы протона, можно предположить, что эффективные размеры электрона измеряются значениями порядка 10^{-15} см (ниже увидим, что даже очень большая ошибка в таком предположении ни в коей мере не изменит конечные результаты). Стало быть, для обнаружения местонахождения электрона необходимо использовать фотоны с очень малой длиной волны ($\lambda \leq \leq 10^{-15}$ см) и соответственно с очень большой энергией ($E \geq 0,2 \times 10^{-8}$ Дж; $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$). Энергия же электронов в атомах несравненно меньше этого значения. Так, единственный электрон в атоме водорода обладает энергией $2 \cdot 10^{-19}$ Дж, т. е. на 11 порядков меньше энергии фотонов, с помощью которых этот электрон только и можно было бы наблюдать. Поэтому совершенно ясно, что такие фотоны просто приведут к полному удалению электрона из атома, к ионизации атома.

До появления квантовой механики всегда стремились для любого физического явления нарисовать картину, понятную из жизненного опыта. И в соответствии с этим строились модели атома. С появлением дуализма «частица — волна» построение такой модели оказалось невозможным. Принцип неопределенности показывает, что, даже если бы не было трудностей этого дуализма, модель атома в рамках классической теории в действительности противоречит фундаментальным научным принципам. Это очень важное положение современной физики. Оно означает, что даже если поведение электрона в атоме может быть математически описано уравнением, тем не менее невозможно построить модель атома на основании классических представлений, поскольку она не согласуется с опытом. Следовательно, необходимо признать волноподобное поведение электронов в атомах и молекулах и вероятностный характер наших наблюдений.

Итак, сведения о движении электрона в пространстве атома носят лишь вероятностный характер. В качестве модели состояния электрона в атоме в квантовой механике принято представление об электронном облаке. Электронное облако символизирует область пространства атома, в пределах которой существует (движется) электрон. Зарядовая плотность¹ различных участков этого облака соответствует вероятности нахождения в этих участках электрона. Сумма зарядовых плотностей всех участков электронного облака равна единичному отрицательному заряду электрона; единичной, как и следует ожидать, оказывается и суммарная вероятность нахождения электрона в пределах соответствующей области пространства атома (если электрон находится в атоме, то вероятность обнаружения его в атоме в целом равна единице).

Представление об электронном облаке очень удобно и имеет лишь один серьезный недостаток. Если бы электрон действительно

¹ Зарядовая плотность — доля электронного заряда в элементе объема пространства, занимаемого электронным облаком.

был распределен в атоме таким образом, как это изображается символом электронного облака, то различные участки его, несущие в себе определенные доли единичного электронного заряда, должны были бы испытывать кулоновское отталкивание друг друга, что в действительности полностью исключается. Никогда не забывая об этом, мы в дальнейшем постоянно будем пользоваться представлениями об электронных облаках в атомах и молекулах.

2. КВАНТОВЫЕ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

В квантовой механике атомов и молекул одно из центральных мест занимает одноэлектронное (орбитальное) приближение. В соответствии с ним состояние каждого электрона в атоме описывается волновой функцией, называемой атомной орбиталью и характеризующейся тремя орбитальными квантовыми числами. Эти волновые функции выводятся из уравнения Шредингера. Для решения этого уравнения существуют различные методы, среди которых главный — метод самосогласованного поля Хартри — Фока. В общем случае многоэлектронного атома уравнение Шредингера имеет ограниченное число решений, удовлетворяющих определенным требованиям непрерывности, однозначности и конечности каждой волновой функции. При нарушении хотя бы одного из этих требований волновая функция оказывается непригодной для описания состояния электрона в стационарном состоянии атома. Таким образом, дискретность разрешенных состояний электронов в атоме естественным образом вытекает из уравнения Шредингера, а не является постулатом, как это было в первоначальной теории Бора. То же самое можно сказать и о трех орбитальных квантовых числах, значения которых входят в уравнение Шредингера в виде целочисленных параметров.

Итак, каждая атомная орбиталь описывается тремя целочисленными квантовыми числами, которым можно дать следующее толкование.

1. Главное квантовое число может принимать в принципе любое целочисленное значение:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots,$$

но невозбужденные атомы известных в настоящее время элементов (104) не содержат электроны, для описания которых необходимы были бы атомные орбитали с $n > 7$. Поэтому для электронов в невозбужденных атомах реальным верхним пределом изменения главного квантового числа является значение 7. Главное квантовое число n характеризует энергию электрона на соответствующей орбитали. Чем меньше n , тем меньше орбитальная энергия электрона (эти энергии имеют отрицательные значения) и тем больше энергия связи электрона с ядром, т. е. тем больше при прочих равных условиях энергия ионизации, требуемая для удаления этого электрона из атома. Например, энергия 1s-электрона в невозбужденном атоме

водорода равна —13,6 эВ (энергия связи этого электрона с ядром равна 13,6 эВ и таково же значение эндоэнергетического эффекта удаления 1s-электрона из водородного атома). Энергия 2s-электрона в возбужденном атоме водорода значительно выше и равна —3,4 эВ (энергия связи электрона с ядром и эндоэнергетический эффект удаления его из атома равны 3,4 эВ).

Далее, главное квантовое число n является также мерой среднего радиального расстояния электронной плотности соответствующей атомной орбитали от ядра, т. е. отражает удаленность электрона от ядра и определяет размер соответствующего электронного облака. При этом, чем больше n , тем дальше от ядра находится в атоме электрон.

2. Орбитальное квантовое число l может принимать любое целочисленное значение от 0 до $(n - 1)$:

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$$

В соответствии с этими ограничениями возможны только определенные значения орбитального квантового числа l , разрешенные для данного значения n . Ниже приведены разрешенные значения l для первых четырех значений главного квантового числа n :

Значения n :	1	2	3	4
Разрешенные значения l :	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3

Следовательно, значение $l = 0$ разрешено для любого n , значение $l = 1$ — для любого n , большего 1, значение $l = 2$ — для любого n , большего 2, и т. д.

Орбитальное квантовое число l определяет значение орбитального момента количества движения электрона, занимающего данную орбиталь, и форму соответствующего электронного облака. Ввиду важной роли, которую играет квантовое число l в пространственных и энергетических состояниях электронов в атоме, его значениям присвоили специальные обозначения по первым буквам английских наименований спектральных линий (sharp, principal, diffuse, fundamental):

Значения l :	0	1	2	3
Обозначение состояния:	s	p	d	f

Для каждого значения главного квантового числа n существует несколько электронных состояний, отличающихся друг от друга значением орбитального квантового числа l . Число таких состояний численно совпадает со значением главного квантового числа n : для $n = 1$ орбитальное квантовое число l имеет только одно значение ($l = 0$), для $n = 2$ — два ($l = 0, 1$), для $n = 3$ — три ($l = 0, 1, 2$) и т. д. Это означает, что для каждого значения n возможны строго определенные (по числу и по характеру) атомные орбитали (табл. 2).

Таблица 2

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Атомные орбитали
1	0	1s
2	0, 1	2s, 2p
3	0, 1, 2	3s, 3p, 3d
4	0, 1, 2, 3	4s, 4p, 4d, 4f

3. Магнитное квантовое число m может принимать любые целочисленные значения от $+l$ до $-l$, включая 0:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$$

Квантовое число m , обозначаемое иногда m_l , указывает на то, как орбитальный момент количества движения электрона, являющийся вектором, ориентирован в пространстве относительно некоторого фиксированного направления, т. е. определяет значения составляющей проекции орбитального момента количества движения электрона на выделенное направление в пространстве (например, на направление магнитного поля). Иными словами, квантовое число m характеризует расположение соответствующей орбитали в пространстве атома.

Число значений магнитного квантового числа m определяется значением орбитального квантового числа l и равно $(2l + 1)$. Следовательно, при заданном значении орбитального квантового числа l существует $(2l + 1)$ атомных орбиталей одного и того же типа (табл. 3).

Отсюда видно, что s -состоянию ($l = 0$) отвечает всегда только одна орбиталь, p -состоянию ($l = 1$) — три орбитали, d -состоянию ($l = 2$) — пять орбиталей и, наконец, f -состоянию ($l = 3$) — семь орбиталей.

В атоме, где создаваемое ядерным потенциалом поле имеет центральную симметрию, орбитальная энергия электрона зависит только от значений квантовых чисел n и l и не зависит от значения квантового числа m . Поэтому при заданных значениях n и l все возможные атомные орбитали независимо от значений m имеют одинаковую

Таблица 3

Орбитальное квантовое число l	Значения магнитного квантового числа m	Число атомных орбиталей с данным значением l
0 (s)	0	1
1 (p)	1, 0, -1	3
2 (d)	2, 1, 0, -1, -2	5
3 (f)	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	7

энергию и являются вырожденными (эквивалентные по энергии). Кратность вырождения определяется числом атомных орбиталей с одинаковой энергией, т. е. числом значений m при заданном значении l . Таким образом, s -состояние электрона является невырожденным ($m = 0$), p -состояние — трехкратновырожденным ($m = 1, 0, -1$), d -состояние — пятикратновырожденным ($m = 2, 1, 0, -1, -2$) и f -состояние — семикратновырожденным ($m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$).

На основе всего вышеизложенного можно установить, что общее число различных атомных орбиталей для заданного значения главного квантового числа n равно очень простому выражению n^2 (например, одна s -орбиталь для $n = 1$, шестнадцать орбиталей для $n = 4$, из которых одна орбиталь s -типа, три — p -типа, пять — d -типа и семь — f -типа).

Квантовые числа n , l и m не полностью определяют движение электронов в атомах. Изучение тонкой структуры атомных спектров и другие исследования показали, что, кроме различий размеров электронных облаков, их форм и характера пространственного расположения друг относительно друга, электроны в атомах отличаются еще одной характеристикой — собственным моментом количества движения, называемым спином. Этот момент порождается, как показали голландские физики Г. Уленбек и С. Гюудсмит (1925 г.), особым движением электрона, которое только очень условно можно описать как вращение вокруг собственной оси. Спин, как и другие характеристики движения микрочастиц, не имеет подлинных механических аналогий и принципиально не может быть связан с какой-либо наглядной моделью, использующей макроскопические понятия. Вращение электрона вокруг собственной оси следует понимать только лишь в том смысле, что электрон имеет собственный момент. Этот собственный момент описывается еще одним — спиновым — квантовым числом s , обозначаемым иногда m . Значение спинового момента количества движения равно $\pm \frac{h}{4\pi}$, т. е.

$\pm \frac{1}{2}$ в единицах $\frac{h}{2\pi}$ (разные знаки соответствуют противоположным направлениям векторов спиновых моментов). Поэтому спиновое квантовое число s может иметь только два значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$, отличающиеся друг от друга на единицу, как и в случае остальных трех квантовых чисел n , l и m . Полуцелый спин электронов является столь же фундаментальным свойством электронов, как их масса и электростатический заряд. Подчеркнем еще раз, что положительное и отрицательное значения спина обусловлены его различными направлениями и вытекающими отсюда энергетическими различиями во взаимодействии спинового момента с орбитальным моментом электрона. Таким образом, когда в атоме на одной и той же орбитали существуют два электрона с разными (по знаку) значениями кван-

¹ h — постоянная Планка.

того числа s , их спиновые моменты направлены противоположно и взаимно компенсируют друг друга, и такие спаренные электроны не вносят никакого вклада в суммарный магнитный момент атома в целом. Напротив, если на орбитали находится только один электрон, который не может быть сопоставлен с другим электроном, имеющим противоположное значение s , то такой неспаренный электрон вносит существенный и строго определенный вклад в суммарный магнитный момент атома. Известно, что магнитные моменты атомов или молекул с неспаренными электронами часто пропорциональны числу неспаренных электронов.

Итак, четыре квантовых числа (n , l , m и s) полностью характеризуют движение электрона в атоме, и никаких других характеристик, независимых от этих квантовых чисел, быть не может. Квантовые числа определяют энергию электрона, размер и форму его зарядового облака и спиновый момент. При изменении состояния электрона меняются его квантовые числа, т. е. электрон переходит с одной атомной орбитали на другую со всеми вытекающими отсюда последствиями, включая прежде всего энергетические эффекты.

3. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОНОВ В АТОМАХ

Пространственные и энергетические характеристики электрона в атоме полностью определяются тремя орбитальными квантовыми числами n , l и m и не зависят от спина электрона. Именно поэтому в теории электронного строения атома существует понятие одноэлектронной атомной орбитали (с заданными значениями n , l и m), хотя на каждой такой орбитали могут одновременно находиться два спаренных электрона с одинаковыми характеристиками, за исключением того, что их спиновые моменты ориентированы в двух противоположных направлениях.

В этом разделе будут обсуждены определяемые квантовыми числами n , l и m характеристики атомных орбиталей без учета электронного спина. Начнем с пространственных характеристик электронов в атомах.

Прежде всего нужно установить вид атомных орбиталей. Выше уже было отмечено, что орбитальное квантовое число l определяет форму электронного облака, в пределах которого сосредоточена практически вся его зарядовая плотность. Под формой электронного облака понимают геометрический вид трехмерной граничной поверхности, за пределами которой электрон практически не существует. Из квантовой механики известно, что для каждого заданного значения орбитального квантового числа l независимо от значений главного квантового числа n характерна своя форма электронного облака (рис. 3). Для любой s -орбитали ($1s$, $2s$, $3s$, ...) электронное облако имеет вид сферы; для любой p -орбитали ($2p$, $3p$, $4p$, ...) форма электронного облака всегда является двухлепестковой и может быть приближенно описана как «восьмерка вращения»;

любая d -орбиталь ($3d, 4d, 5d, \dots$) имеет четырехлепестковую форму электронного облака; пространственная форма f -орбиталей ($4f, 5f, \dots$) еще сложнее и более многообразна.

Проследим на примерах, как эта информация о пространственных формах атомных орбиталей вытекает из квантовой механики. Волновая функция, описывающая атомную орбиталь и являющаяся решением уравнения Шредингера, включает (без учета спиновой составляющей и нормирующего коэффициента) два сомножителя: радиальную составляющую $R_{nl}(r)$, которая определяется квантовыми числами n и l и зависит от расстояния от ядра атома (r), и угловую составляющую $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, которая определяется квантовыми числами l и m и зависит в полярных координатах (рис. 4) от углов ϑ и φ . Решение уравнения Шредингера для s -орбитали при любом значении главного квантового числа n всегда содержит одну и ту же угловую составляющую, равную $(2/\pi)^{-1/2}$ и являющуюся постоянным числом. Отсюда следует, что волновая функция, описывающая любую s -орбиталь (а стало быть, и ее квадрат, определяющий, как было указано выше, электронную плотность в каждой точке пространства атома), не зависит от углов ϑ и φ и зависит только от величины r . Это означает, что такая волновая функция является сферически симметричной относительно центра атома и что электронная плотность на расстоянии r от центра одинакова во всех

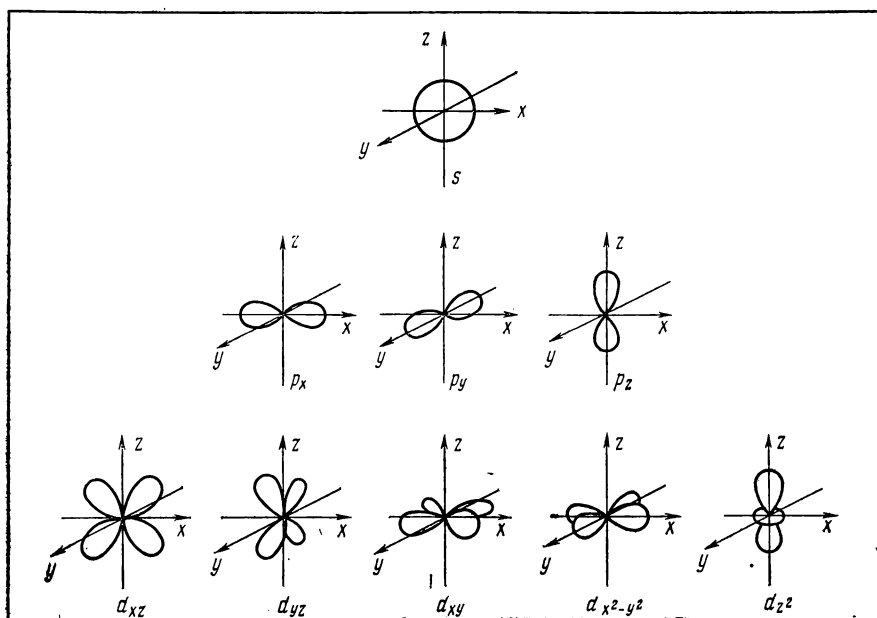


Рис. 3. Формы электронных облаков атомных s -, p - и d -орбиталей и их пространственное расположение.

направлениях. Последнее и приводит к выводу о сферической форме электронного облака для любой s -орбитали независимо от значения главного квантового числа n , изменение которого сводится в этом отношении лишь к изменению размеров электронного облака (так, $6s$ -орбиталь имеет намного большие размеры, т. е. является значительно более диффузной, чем $1s$ -орбиталь того же самого атома¹. Сферически симметричное электронное облако может быть расположено относительно центра атома одним единственным способом. Именно поэтому для каждого значения главного квантового числа n существует только одна s -орбиталь; это отвечает единственному значению магнитного квантового числа m ($m = 0$) при $l = 0$ (s -состояние) для каждого значения n .

Три эквивалентных по энергии решения уравнения Шредингера для p -орбиталей, обозначаемых в зависимости от характера ориентации в пространстве атома как p_x , p_y , p_z , всегда содержат одни и те же угловые составляющие независимо от значений главного квантового числа n :

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi (p_x),$$

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi (p_y) \text{ и}$$

$$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta (p_z)$$

Проанализируем выражение угловой составляющей $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$ для p_z -орбитали. Волновая функция p_z (без учета знака, так как

¹ Поясним несколько подробнее влияние главного квантового числа n на размеры атомных орбиталей. Для одного и того же заряда ядра, т. е. в одном и том же атоме, размеры одноптипных орбиталей увеличиваются при возрастании значений n ($1s < 2s < 3s < 4s < \dots$; $2p < 3p < 4p < 5p < \dots$; $3d < 4d < 5d < \dots$; $4f < 5f < \dots$). Размер конкретной атомной орбитали с заданными значениями n и l (например, орбитали $2s$) последовательно уменьшается при увеличении атомного номера химического элемента из-за возрастания ядерного заряда; это уменьшение не всегда носит плавный характер и может быть немонотонным. Указанное уменьшение приводит к тому, что об относительных размерах одноптипных орбиталей в разных атомах уже нельзя судить по главному квантовому числу. В частности, $2s$ -орбиталь атома Ве меньше $3s$ -орбитали атомов Na и Mg, почти одинакова по своим размерам с $3s$ -орбиталью атома Al и уже больше $3s$ -орбиталей атомов Si, P, S, Cl, Ag и др. Соотношения эффективных размеров атомных орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа n , но с разными l сложны и неоднозначны. Так, в атоме N $2s$ -орбиталь имеет большие размеры, чем $2p$ -орбиталь, тогда как в атомах P и Bi обратная картина: $3s$ - или $6s$ -орбиталь заметно меньше соответственно $3p$ - или $6p$ -орбитали.

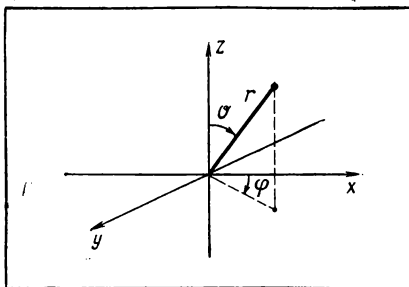


Рис. 4. Связь сферических (полярных) координат с прямоугольными (декартовыми) координатами.

нас интересует в конечном счете квадрат ее модуля, определяющий электронную плотность в каждой точке пространства атома) будет максимальна там, где максимальна ее угловая составляющая, т. е. на оси z , где $\cos \vartheta = \pm 1$ (угол ϑ равен 0 или 180° , рис. 4). Волновая функция p_z имеет осевую симметрию относительно оси z , так как ее угловая составляющая не зависит от угла φ . Волновая функция p_z обращается в 0 во всех точках плоскости xy , так как здесь обращается в 0 ее угловая составляющая по причине равенства 0 значения $\cos \vartheta$ ($\vartheta = 90^\circ$). Наконец, при удалении от плоскости xy в обе стороны, т. е. при изменении угла ϑ от 90° к большим или меньшим значениям, волновая функция p_z возрастает, поскольку возрастает ее угловая составляющая из-за увеличения значения $\cos \vartheta$ ($\cos \vartheta$ при этом перестает быть равным 0). Все это, вместе взятое, и приводит к привычной двухлепестковой форме электронного облака p_z -орбитали, ориентированной в пространстве атома вдоль оси z (рис. 3). Аналогичный анализ угловых составляющих волновых функций p_x и p_y позволяет заключить, что электронные облака орбиталей p_x и p_y имеют точно такую же форму, что и p_z -орбиталь, но только ориентированы они соответственно вдоль осей x или y (рис. 3). Таким образом, электронные облака p -типа могут быть расположены относительно центра атома тремя способами. Поэтому для каждого значения главного числа $n \geq 2$ существуют три вырожденные p -орбитали; это отвечает трем значениям магнитного квантового числа l (1, 0, -1) при $l = 1$ (p -состояние) для каждого значения $n \geq 2$.

Точно так же можно проанализировать угловые составляющие пяти решений уравнения Шредингера для d -орбиталей и семи решений для f -орбиталей и найти формы и способы расположения относительно центра атома для электронных облаков пяти эквивалентных по энергии d -орбиталей и семи также энергетически эквивалентных f -орбиталей, отвечающих соответственно пяти (0, ± 1 , ± 2) или семи (0, ± 1 , ± 2 , ± 3) значениям магнитного квантового числа m при $l = 2$ (d -состояние) или $l = 3$ (f -состояние) для каждого значения $n \geq 3$ или $n \geq 4$.

Значение орбитального квантового числа l определяет не только форму электронных облаков соответствующих атомных орбиталей. Величина l показывает также, сколько узловых плоскостей, на которых зарядовая плотность соответствующего состояния равна 0, можно провести через центр атома. Ясно, что в случае s -орбиталей такие узловые плоскости отсутствуют, их число, как и l , равно 0; для каждой p -орбитали ($l = 1$) существует одна узловая плоскость: yz для p_x , xz для p_y и xy для p_z (рис. 3); для каждой d -орбитали ($l = 2$) существуют уже две узловые плоскости, например координатные плоскости xy и yz для d_{xz} , xy и xz для d_{yz} , xz и yz для d_{xy} (рис. 3); для каждой f -орбитали число узловых плоскостей, как и l , равно 3.

До сих пор обсуждались только те пространственные характеристики атомных орбиталей, которые определяются квантовыми числами l и m независимо от n . Какова же роль главного квантового

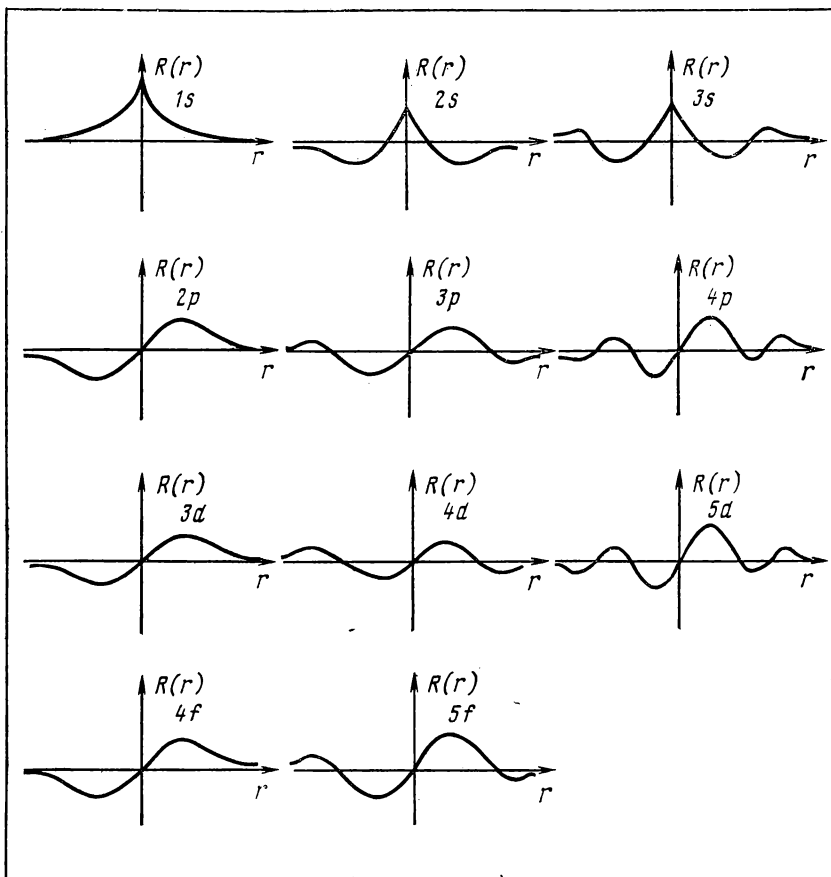


Рис. 5. Радиальные составляющие $R_{nl}(r)$ для нескольких первых волновых функций s -, p -, d - и f -типа.

числа n в формировании пространственных характеристик электронных облаков? Уже было сказано, что значения n отражают эффективные размеры атомных орбиталей. Но есть еще один очень важный момент в пространственных свойствах атомных орбиталей, определяемый главным квантовым числом n . Речь идет о характере радиального распределения электронного заряда в различных орбитальных состояниях.

Радиальная составляющая $R_{nl}(r)$ волновой функции, определяемая квантовыми числами n и l , показывает, как изменяются значения волновой функции при удалении от центра атома. На рисунке 5 схематически (без какого-либо масштаба во избежание усложнений) приведены радиальные составляющие волновых функций для некоторых атомных s -, p -, d -, f -орбиталей в зависимости от r ; в ка-

честве направлений изменения r выбраны направления, соответствующие распределению максимальной электронной плотности (любое направление для s -орбиталей, направление по оси z для p_z -орбиталей и т. д.). Сразу же отметим особенность s -орбиталей, для которых при любом значении главного квантового числа n значение $R_{nl}(r)$ в центре атома не равно 0 (имеет, кстати, максимальное значение) в отличие от всех остальных (p , d , f) орбиталей, для которых значение $R_{nl}(r)$ в центре атома всегда равно 0. Физически это означает, что электронная плотность s -орбиталей в центре атома отличается от нуля (s -электроны имеют очень небольшую долю своего заряда в самом ядре), тогда как электронная плотность p -, d - и f -орбиталей в центре атома равна нулю.

Для приложения основных представлений теории электронной структуры свободных атомов к проблемам строения молекул и химической связи гораздо более важной оказывается не сама радиальная составляющая волновой функции, а происходящая от нее характеристика, называемая радиальным распределением электронной плотности в пределах соответствующей атомной орбитали. Эта новая характеристика представляет собой зарядовую плотность электрона, сосредоточенную в пределах шарового слоя между сферами радиусов r и $r + dr$ (т. е. на расстоянии r от центра атома во всех направлениях одновременно), и описывается простым матема-

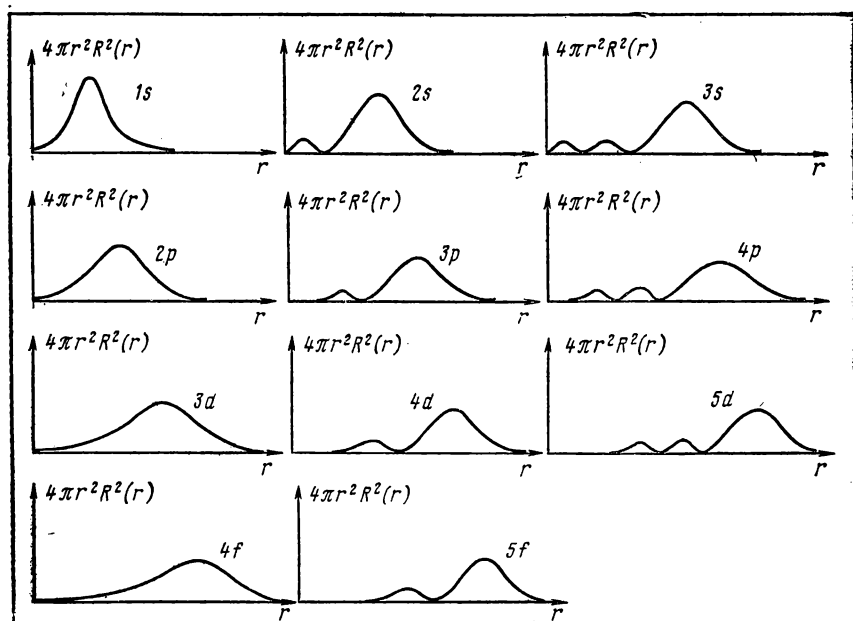


Рис. 6. Радиальные распределения электронной плотности для нескольких первых атомных орбиталей s -, p -, d - и f -типа.

тическим выражением $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$. На рисунке 6, опять чисто схематически, представлены радиальные распределения электронной плотности для некоторых атомных s -, p -, d - и f -орбиталей в зависимости от расстояния от центра атома. Эти радиальные распределения электронного заряда характеризуются очень важными особенностями.

Прежде всего радиальное распределение электронной плотности для каждой атомной орбитали состоит из нескольких максимумов. Исключение составляют атомные орбитали $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$; для каждой из них радиальное распределение электронной плотности состоит только из единственного максимума и не имеет ни одного дополнительного внутреннего максимума, и это обстоятельство, как мы увидим в дальнейшем, оказывает очень большое влияние на все свойства химических элементов, в атомах которых валентными являются именно $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - или $4f$ -электроны.

Число максимумов на кривой радиального распределения электронной плотности всегда равно разности между значениями главного и орбитального квантовых чисел ($n - l$), т. е. равно n для s -орбиталей, на единицу меньше n для p -орбиталей, на 2 меньше n для d -орбиталей и на 3 меньше n для f -орбиталей. Максимумы отделяются друг от друга сферическими поверхностями, на которых электронная плотность соответствующего состояния обращается в нуль. Эти сферические поверхности называются узловыми поверхностями и имеют радиусы, равные для каждой атомной орбитали тем величинам r , при которых ее значения $4\pi r^2 R^2(r)$ становятся равными нулю (эти же представления можно вывести, конечно, и из вида радиальных составляющих волновых функций, рис. 5). Число таких узловых поверхностей для каждой атомной орбитали на единицу меньше числа максимумов на кривой ее радиального распределения, т. е. определяется выражением $(n - l - 1)$. Легко заметить, что указанные узловые поверхности отсутствуют (их число равно 0) в случае атомных орбиталей $1s$, $2p$, $3d$ и $4f$, и это опять подчеркивает их специфику. Число узловых поверхностей равно единице для атомных орбиталей $2s$, $3p$, $4d$, $5f$, двум — для $3s$, $4p$, $5d$ и т. д.

На кривой, описывающей зависимость радиальной составляющей волновой функции от расстояния от центра атома, каждый последующий максимум всегда меньше предыдущего (рис. 5). На кривой же радиального распределения электронной плотности главным всегда является последний, наружный максимум, тогда как все предшествующие максимумы сравнительно невелики (рис. 6). Математически это объясняется тем, что, несмотря на последовательное уменьшение значений $R_{nl}(r)$ при увеличении r , значения $4\pi r^2 R_{nl}^2(r)$ последовательно возрастают из-за резкого возрастания r^2 . Физически это означает, что наибольшая доля электронной плотности той или иной атомной орбитали сосредоточена в ее наружных по отношению к ядру частях.

Главный максимум электронной плотности атомной орбитали

всегда приходится на тот слой электронной оболочки атома в целом, номер которого совпадает с главным квантовым числом n этой орбитали (например, главные максимумы орбиталей $2s$, $3p$, $4d$ и $5f$ относятся соответственно ко второму, третьему, четвертому и пятому слоям электронной оболочки атома). Остальные (внутренние) максимумы радиального распределения электронной плотности относятся к соответственным слоям электронной оболочки атома, примыкающим к слою, который отвечает главному максимуму (например, первый и второй внутренние максимумы электронной плотности $5d$ -орбитали относятся к третьему и четвертому слоям, поскольку ее главный максимум приходится на пятый слой). Общей схемой в этом отношении является следующее распределение: для s -орбиталей первый внутренний максимум принадлежит первому слою, второй — второму и т. д.; для p -орбиталей первый внутренний максимум отвечает второму слою, второй — третьему и т. д.; для d - и f -орбиталей внутренние максимумы появляются начиная лишь с третьего или четвертого слоя соответственно.

На этой основе можно констатировать весьма различную проникающую в глубину атома способность атомных орбиталей s -, p -, d - и f -типов. Наибольшей проникающей способностью обладают s -орбитали; для них внутренние максимумы электронной плотности появляются начиная с первого слоя электронной оболочки атома, т. е. с того слоя, который является ближайшим, непосредственно примыкающим к ядру. Наименее проникающими оказываются f -орбитали; для них внутренние максимумы электронной плотности не захватывают первые три слоя оболочки. Короче говоря, проникающая способность атомных орбиталей уменьшается в ряду $s > p > d > f$, т. е. по мере увеличения орбитального квантового числа l . Наглядной иллюстрацией такой последовательности может служить уменьшение проникающей способности в рядах атомных орбиталей с одинаковыми главными квантовыми числами: $3s > 3p > 3d$ или $4s > 4p > 4d > 4f$ и др. (рис. 6). В дальнейшем станет ясно, насколько важна роль проникающей способности валентных орбиталей атома в формировании многих свойств химического элемента.

Итак, пространственное распределение электронной плотности для каждой атомной орбитали характеризуется числом $(n - l - 1)$ узловых поверхностей, числом l узловых плоскостей и всегда одной граничной поверхностью. В совокупности для каждой орбитали с главным квантовым числом n существует n таких геометрических поверхностей (включая плоскости), на которых ее электронная плотность обращается в нуль.

Радиальные составляющие волновых функций и вслед за ними радиальные распределения электронной плотности атомных орбиталей приближаются к нулю по мере удаления от центра атома, и это приближение носит асимптотический¹ характер (рис. 5 и 6). Именно поэтому ни одна орбиталь атома и, стало быть, атом в целом

¹ Асимптотический — приближающийся к нулю на бесконечности.

не имеют конечных размеров. Можно говорить лишь о некоторых эффективных размерах орбиталей и атомов, но используемые для этого критерии не являются строгими. Лучшим в этом отношении подходом представляется использование так называемого условного орбитального радиуса, который для каждой атомной орбитали равен значению r , отвечающему главному максимуму ее радиального распределения (рис. 6). За этим значением r электронная плотность еще не превращается в нуль (она быстро—экспоненциально—спадает), и тем не менее использование таких значений r делает подход к выяснению эффективных размеров атомной орбитали достаточно строгим и по крайней мере однозначным. С этой позиции эффективные размеры атома в целом следует оценивать по указанному значению n для самой последней валентной заселенной электронами орбитали атома (например, эффективные размеры атома калия с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ можно успешно оценить по значению r , отвечающему главному максимуму радиального распределения электронной плотности для его $4s$ -орбитали).

В завершение обсуждения пространственных параметров электронной структуры изолированных атомов укажем еще на один важный момент. В отсутствие какого-либо внешнего воздействия (возмущения) изолированный атом всегда сферически симметричен, какой бы электронной конфигурацией он ни обладал. Совокупность, или суперпозиция, всех орбиталей данного типа (трех p -, пяти d - и семи f -орбиталей) всегда представляет собой сферу. В совокупности со сферичностью s -орбитали это объясняет, почему атом с замкнутой электронной оболочкой $1s^2, s^2 p^6, s^2 p^6 d^{10}$ или $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ обладает сферической симметрией распределения электронной плотности. Но то же самое характерно и для любого другого атома с незамкнутой электронной оболочкой. Объясняется это вырождением, или энергетической эквивалентностью, всех орбиталей данного типа. Поэтому электроны, заселяющие в любом своем числе те или иные вырожденные орбитали изолированного атома, всегда в равной мере распределяются по всем этим вырожденным атомным орбиталам, обеспечивая тем самым сферическую симметрию электронного облака атома в целом. Простейшим примером является атом бора с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^1$. Из-за одинаковой энергии $2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей единственный $2p$ -электрон атома бора распределен по этим трем вырожденным орбиталам совершенно равномерно, и поэтому атом бора сферически симметричен. Равномерность же распределения единственного $2p$ -электрона атома бора по трем энергетически равноценным орбиталам $2p_x, 2p_y$ и $2p_z$ можно представить таким образом, что электронная плотность каждой из них вдвое меньше той, которая присуща атомной орбитали, заселен-

¹ Замкнутой электронной оболочке отвечает полное заселение электронами имеющихся в атоме орбиталей, т. е. отсутствие хотя бы одной орбитали, на которой число электронов меньше максимально допустимого.

ной безраздельно одним электроном (как это наблюдается, в частности, в атоме азота с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$, где три $2p$ -электрона заселяют по одному все три вырожденные орбитали: $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$).

Перейдем теперь к энергетическим характеристикам электронов в свободных атомах. Каждый электрон в атоме характеризуется орбитальной энергией, определяемой квантовыми числами n и l (энергия электрона в изолированном атоме не зависит от значений m и s). Обычно говорят об энергии соответствующей атомной орбитали с заданными значениями n и l . Эти энергии описываются отрицательными значениями; наиболее прочно связанный с ядром электрон имеет самую низкую, т. е. наиболее отрицательную, орбитальную энергию, и, наоборот, наименее прочно связанный электрон обладает в атоме наименее отрицательной, самой высокой орбитальной энергией.

Энергия атомных орбиталей определяется значениями главного квантового числа n в том смысле, что при прочих равных условиях (при постоянстве ядерного заряда, т. е. в одном и том же атоме) энергии орбиталей одного и того же типа (с одинаковым значением орбитального квантового числа l) увеличиваются, становятся менее отрицательными по мере увеличения n :

$$\begin{aligned} 1s < 2s < 3s < 4s < \dots \\ 2p < 3p < 4p < 5p < \dots \\ 3d < 4d < 5d < \dots \\ 4f < 5f < \dots \end{aligned}$$

Использовать подобные последовательности для сопоставления энергий однотипных орбиталей, но с разными главными квантовыми числами в разных атомах очень рискованно, особенно если речь идет об атомах с сильно различающимися зарядами ядер. Например, энергия $2s$ -орбитали атома натрия (№ 11), конечно, ниже энергии $3s$ -орбитали атома калия (№ 19) или железа (№ 26), но уже сопоставима с энергией $3s$ -орбитали атома брома (№ 35), криптона (№ 36) или рубидия (№ 37) и оказывается более высокой по сравнению с энергией $3s$ -орбиталей атомов молибдена (№ 42), олова (№ 50), цезия (№ 55) и др. Разумеется, энергия $2s$ -орбитали всегда при любых различиях в зарядах ядер сравниваемых атомов ниже энергий $5s$ -, $6s$ -, $7s$ -орбиталей (но не $3s$ - и $4s$ -), и здесь решающую роль играет высокая разница в значениях главных квантовых чисел.

Еще один очевидный момент, не требующий никаких разъяснений: энергия любой конкретной атомной орбитали (например, орбитали $2s$) последовательно, хотя не всегда равномерно и монотонно, понижается при увеличении атомного номера химического элемента по причине возрастания ядерного заряда.

Влияние квантового числа l на орбитальную энергию электронов несколько сложнее. Если бы в атоме отсутствовало межэлектронное

отталкивание (точнее, межэлектронное взаимодействие вообще), то орбитальная энергия электронов не зависела бы от значений l и энергетическая последовательность атомных орбиталей выглядела бы весьма просто:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s...$$

Каждая атомная орбиталь с большим главным квантовым числом имела бы более высокую энергию, чем любая орбиталь с меньшим значением n , что и наблюдается в водородоподобном атоме, содержащем лишь один электрон при полном отсутствии межэлектронных взаимодействий.

Но в реальном многоэлектронном атоме эффекты межэлектронных взаимодействий приводят к тому, что орбитальная энергия каждого электрона определяется уже не только n , но и l . При фиксированном значении n энергии атомных орбиталей растут по мере увеличения l :

$$2s < 2p$$

$$3s < 3p < 3d$$

$$4s < 4p < 4d < 4f \text{ и т. д.}$$

Причем, чем выше значение n , тем больше различия в энергиях орбиталей с различными квантовыми числами l . Например, энергетическая разность $6s$ - и $6p$ -орбиталей в атоме бериллия значительно больше энергетической разности $3s$ - и $3p$ -орбиталей в атоме фосфора. Это приводит к очень важному последствию, а именно: по мере увеличения в атоме числа электронов энергии орбиталей с меньшими главными квантовыми числами, но с большими значениями l оказываются более высокими, чем энергии орбиталей с большими главными квантовыми числами, но с малыми значениями l ; показательным примером в этом отношении являются многоэлектронные атомы лантанондов и актиноидов:

$$5s, 5p, 6s < 4f \text{ и } 6s, 6p, 7s < 5f$$

Орбитальные энергии электронов в атомах, безусловно, определяют значения энергий ионизации. Следует помнить, что в каждом конкретном случае эти две величины хотя и близки, но не равны друг другу. Для удаления электрона из атома необходимо затратить энергию, равную его орбитальной энергии, но часть этого эндозффекта компенсируется в результате стабилизации всех остающихся в однозарядном катионе электронов. Поэтому энергия ионизации атома всегда несколько меньше орбитальной энергии удаляемого электрона. То, что изменение состояния (релаксация) всех остающихся в однозарядном катионе электронов по сравнению с их состоянием в исходном нейтральном атоме представляет собой именно стабилизацию, т. е. сопровождается определенным экзоэнергетическим эффектом, объясняется уменьшением межэлектронного отталкивания.

4. ПРИНЦИП ПАУЛИ ДЛЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

В теории электронного строения атомов принципиально важным, как указывал Н. Бор, является вопрос о том, почему все электроны в многоэлектронном атоме не занимают низшее энергетическое состояние, что, казалось бы, должно быть наиболее благоприятно с точки зрения принципа минимума энергии (опыт показывает, что все электроны распределяются по различным энергетическим состояниям). Поэтому важнейшим шагом в развитии квантовой механики атома явились поиски некоего общего закона, показывающего, как должны быть распределены электроны в многоэлектронном атоме по различным энергетическим состояниям. Такой общий закон был сформулирован австрийским физиком В. Паули (1925 г.) в форме принципа исключения, называемого теперь принципом Паули. Сам автор дал следующую формулировку принципа исключения как общего правила появления эквивалентных электронов в атоме: в атоме никогда не могут иметься два или несколько эквивалентных электронов, для которых совпадают значения всех квантовых чисел n , l , m и s . Если в атоме находится электрон, для которого эти квантовые числа имеют определенные значения, то это состояние «занято».

Чрезвычайно важно, что формулировка принципа Паули требует введения спина, т. е. требует как бы выхода за пределы чисто пространственных представлений. Существование принципа Паули убедительно показывает, что спин электрона представляет собой немеханическое понятие. Запрет Паули является отражением особого несилового взаимодействия между электронами, не имеющего механической аналогии. И сам этот запрет не имеет никаких аналогов среди законов и принципов классической механики.

Итак, согласно принципу Паули, в атоме не может быть двух совершенно одинаковых электронов, т. е. двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы. Это равносильно утверждению, что два электрона могут занимать одну и ту же атомную орбиталь (с фиксированными значениями n , l и m) лишь в том случае, если их спины противоположны (точнее, ориентированы в противоположных направлениях) и электроны являются спаренными. По существу принцип Паули, исключающий для электронов в атоме одинаковые наборы всех четырех квантовых чисел, утверждает, что в каждом энергетическом состоянии атома может находиться только один электрон. Действительно, если предположить, что состояние, отвечающее тому или иному набору значений всех четырех квантовых чисел, не вырождено, то каждая определенная комбинация этих чисел характеризует соответственное энергетическое состояние, в котором может находиться только один электрон. Для любого другого электрона в атоме должно быть иным значение хотя бы одного из квантовых чисел.

Принцип Паули является основой теоретической интерпретации периодического закона. Из принципа исключения, сформули-

рованного как требование, чтобы на каждой атомной орбитали, характеризуемой определенными квантовыми числами, находилось не более двух электронов, непосредственно вытекает, что для заданного значения главного квантового числа n в s -состоянии (одна орбиталь) могут одновременно находиться лишь два электрона, в p -состоянии (три орбитали) — шесть электронов, в d -состоянии (пять орбиталей) — десять электронов и, наконец, в f -состоянии (семь орбиталей) — четырнадцать электронов. Поскольку число атомных орбиталей с заданным значением n равно n^2 , то максимальное число электронов в атоме, обладающих заданным главным квантовым числом n , и равно $2n^2$. Именно в этом смысле говорят о слоистой структуре электронной оболочки атома, подразумевая при этом под понятием слоя электронной оболочки совокупность электронов, обладающих одинаковым главным квантовым числом. Электронные слои обозначаются заглавными латинскими буквами:

n	1	2	3	4	5	6	7
слой	K	L	M	N	O	P	Q

Поскольку в соответствии с принципом Паули число электронов, заселяющих каждую атомную орбиталь в пределах соответствующего слоя и весь слой в целом, ограничено, постольку при образовании атома происходит последовательное заселение электронами одного слоя за другим: как только электроны полностью занимают предыдущий слой, начинается заселение следующего слоя электронной оболочки атома и т. д. Таким образом, вытекающая из принципа Паули ограниченность числа электронов в каждом слое предопределяет последовательность в заполнении слоев, отвечающую появлению атомов со сходными электронными свойствами. Иными словами, принцип Паули делает неизбежной периодичность в построении электронных оболочек атомов с вытекающей отсюда периодичностью в изменении всех их свойств, начиная с периодического изменения валентной электронной структуры и числа наружных (валентных) электронов атомов.

Возможные распределения электронов в атоме с участием первых четырех слоев представлены в таблице 4.

Одной из главных характеристик электронной структуры атома является его электронная конфигурация, под которой подразумевается распределение электронов по разным атомным орбиталям; при этом указывают, в каком состоянии, основном или возбужденном, находится изолированный атом. Принцип построения электронных конфигураций многоэлектронных атомов состоит в том, что электроны в многоэлектронном атоме размещают в системе орбиталей, заполняя их в порядке уменьшения стабильности (повышения энергии) с учетом принципа исключения.

Часто электронные конфигурации атомов (точнее, их валентные фрагменты) схематически изображают с помощью квантовых ячеек.

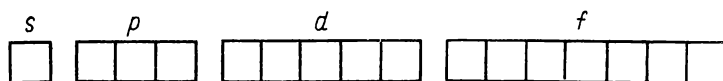
Таблица 4

Возможные распределения электронов в атоме

Квантовые числа				Атомная орбиталь	Максимальное число электронов на атомной орбитали	Максимальное число электронов в пределах слоя
n	l	m	s			
1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	2	2
2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	2	8
	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	2p	6	
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
3	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	3s	2	18
	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	3p	6	
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
	2	2	$\pm \frac{1}{2}$	3d	10	
		1	$\pm \frac{1}{2}$			
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
		-2	$\pm \frac{1}{2}$			
4	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	4s	2	
	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	4p	6	
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			

Квантовые числа				Атомная орбиталь	Максимальное число электронов на атомной орбитали	Максимальное число электронов в пределах слоя
n	l	m	s			
	2	2	$\pm \frac{1}{2}$	4d	10	32
		1	$\pm \frac{1}{2}$			
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
		-2	$\pm \frac{1}{2}$			
	3	3	$\pm \frac{1}{2}$	4f	14	
		2	$\pm \frac{1}{2}$			
		1	$\pm \frac{1}{2}$			
		0	$\pm \frac{1}{2}$			
		-1	$\pm \frac{1}{2}$			
		-2	$\pm \frac{1}{2}$			
		-3	$\pm \frac{1}{2}$			

При этом s -орбитали обозначают одной ячейкой, p -орбитали — тремя, d -орбитали — пятью и f -орбитали — семью ячейками:

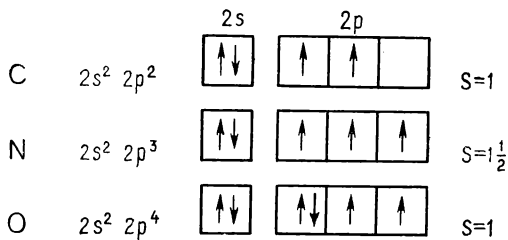


В этих квантовых ячейках электроны указывают стрелками, направленными вверх (\uparrow) или вниз (\downarrow) для обозначения ориентации спиновых моментов.

При построении электронных конфигураций многоэлектронных атомов путем заполнения соответственных орбиталей в порядке возрастания их энергий и в согласии с принципом исключения надлежит учитывать одно из правил Хунда¹, регламентирующее

¹ Известны три правила Хунда. Помимо обсуждаемого, существуют еще два правила, одно из которых позволяет найти энергетически наиболее стабильное состояние атома (при одинаковой спиновой мультиплетности) по значению суммар-

расселение электронов по вырожденным орбиталям с одним и тем же значением квантового числа l : наиболее устойчивым для заданной электронной конфигурации является состояние с наибольшим значением суммарного спинового момента s , т. е. электроны располагаются на вырожденных орбиталях таким образом, чтобы число неспаренных электронов было максимальным. Например, распределение валентных электронов по трехкратно вырожденным $2p$ -орбиталям в атомах углерода, азота и кислорода таково:



Для каждого из этих трех атомов все другие (возможные с учетом запрета Паули) комбинации электронов на $2p$ -орбиталях энергетически менее стабильны.

Таким образом, периодичность свойств химических элементов обусловлена последовательным заполнением электронных слоев в атомах, приводящим к повторению в строении каждого последующего слоя особенностей электронного строения предыдущего слоя. Запрет Паули для многоэлектронных атомов и вытекающая из него периодичность построения электронных оболочек атомов является основой периодичности в изменении всех зависящих от электронной структуры свойств химических элементов, простых веществ и соединений. Когда-то Э. Резерфорд сказал, что любой квалифицированный математик теперь открыл бы периодический закон химических элементов, исходя из законов квантовой механики и принципа Паули. Периодическая повторяемость свойств атомов действительно с необходимостью вытекает из законов квантовой механики и предопределена строением электронных оболочек атомов. И периодический закон действительно основывается на периодичности построения электронных оболочек атомов. Но это ни в коей мере не умаляет заслуги Д. И. Менделеева, открывшего принцип периодичности за несколько десятилетий до квантовой механики и сумевшего гениально предвидеть во многих подробностях один из основных принципов природы. Д. И. Менделеев ясно сознавал глубину тех закономерностей, которые лежат в основе его периодического закона. Недаром он говорил, что невидимый мир химических атомов ждет своего творца химической механики.

ного орбитального момента, а другое — по значению полного момента. Для своей интерпретации эти два правила требуют знания специфики спин-орбитальных взаимодействий или условий, при которых этими взаимодействиями можно пренебречь.

В заключение приведем слова одного из основоположников учения о строении атомов — советского академика В. А. Фока: «Можно сказать, что чисто пространственных степеней свободы электрона недостаточно для описания свойств электронной оболочки атома и что нужно как бы выйти за пределы чисто пространственных понятий, чтобы выразить те законы, которые лежат в основе периодической системы. Новая степень свободы электрона — его спин — позволяет описать чуждые классическим представлениям свойства физических систем. Эта внутренняя степень свободы электрона существенно необходима для формулировки свойств многоэлектронных систем, а тем самым и для теоретического обоснования периодической системы Менделеева»¹.

Принцип Паули теоретически обосновывает периодический закон и периодическую систему элементов. Последовательное развитие атомных структур, протекающее при увеличении ядерного заряда и сопутствующего увеличению числа электронов, происходит с периодическим образованием сходных электронных систем и, следовательно, сходных по своей природе химических элементов. В этом, собственно, и заключается сущность периодического закона.

¹ В сб.: Периодический закон и строение атома, 1971, с. 116.

Глава 3

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1. СТРУКТУРА СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

В теории периодического закона невольно обращает на себя внимание тот момент, что ни сам автор закона, ни все его последователи не приводят никаких уравнений, которые служили бы математическим отображением периодического закона. Вместе с тем обычно считают, что формулировка того или иного закона совершенна тогда, когда ее можно выразить в математической форме, позволяющей количественно характеризовать и предсказывать подвластные этому закону явления. В результате может показаться, что периодический закон нестрог и его нельзя математически описать или что этот закон до сих пор еще не сформулирован в окончательной математической форме и не найден способ его математического описания. Но такие представления в корне неверны. Уже сам Д. И. Менделеев предложил очень строгую, наиболее лаконичную, элегантную и вместе с тем самую действенную и выразительную форму математического описания периодического закона — систему химических элементов.

Объективную закономерность, отражающую то или иное явление природы, можно математически выражать по-разному: в виде различных (алгебраических, дифференциальных, интегральных) уравнений, в операторной форме или, наконец, в форме матричных представлений. И есть еще один, на первый взгляд необычный, способ — система. Система — это очень строгая математическая категория, означающая упорядоченное множество. Именно систему предложил Д. И. Менделеев как основу очень глубокого по смыслу и чрезвычайно строгого по форме математического отражения периодического закона (нельзя использовать термин «таблица» вместо термина «система», поскольку при этом теряется самый смысл менделеевской идеи, так как таблица есть графическое изображение системы химических элементов на двумерной плоскости).

В периодической системе химических элементов каждый элемент имеет свой порядковый номер, смысл которого теперь совершенно ясен: этот номер равен заряду ядра атома и числу электронов в оболочке атома.

Представим себе, что периодический закон можно описать математическими уравнениями, отражающими количественную взаимосвязь свойств химических элементов и их соединений. Но при этом следовало бы учесть все элементы (их более 100), все соединения (их число выражается значениями порядка 10^5 — 10^6) и все

свойства соединений (это уже значения, превышающие 10^7). Совершенно ясно, что эта не поддающаяся воображению совокупность функциональных зависимостей не может быть выражена обычными математическими способами. Именно поэтому Д. И. Менделеев обратился к идее о системе химических элементов как к единственному реальному средству строгого математического описания принципа периодичности. «Чем более всеобъемлюще некоторое определенное положение науки и чем оно более сложно, тем в более абстрактной форме принуждены мы отображать его главные общие черты, отбрасывая явные формы функциональных зависимостей и все бесчисленные их подробности»¹.

Периодическая система элементов в наиболее яркой форме отражает взаимосвязь всех химических элементов. Она воплощает идею о том, что химические элементы, являясь качественно отличными друг от друга, индивидуальными субстанциями, в то же время представляют в своей совокупности упорядоченное множество, подчиненное внутренней взаимосвязи всех элементов между собой.

В соответствии с периодическим изменением свойств химических элементов система элементов состоит из нескольких горизонтально расположенных периодов. В длиннопериодных формах системы (с. 47) каждый период представляет собой один непрерывный ряд элементов. В короткопериодной форме системы первые три периода также однорядные (малые периоды), а остальные периоды, называемые большими, состоят из двух рядов каждый. В современной периодической системе элементов, включающей 104 химических элементов, насчитывается семь периодов, причем последний из них не завершен (завершающим VII период элементом будет экарадон с атомным номером 118). Если не учитывать первый, самый короткий период системы, то оказывается, что каждая пара ее периодов (II и III, IV и V, VI и VII) построена подобным образом.

Первый период системы включает всего лишь два элемента — водород и гелий, которые не имеют даже отдаленных аналогов среди всех остальных химических элементов. Каждый остальной период открывается щелочным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и завершается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, EkRn). За щелочным металлом в каждом периоде следует металл щелочноземельного семейства (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). В конце каждого периода, непосредственно перед благородным газом, располагаются пять элементов, составляющих вместе с благородным газом шесть основных элементов периода. II и III (малые) периоды никаких других элементов, кроме перечисленных, не содержат и состоят, таким образом, из восьми элементов каждый. В каждом большом периоде, начиная с IV, между щелочным металлом, металлами щелочноземельного семейства и основными шестью элементами периода (включая благородный газ) располагаются десять переходных элементов, образующих вставную декаду. В современной периодической системе

¹ Ш у к а р е в С. А. Неорганическая химия. М., 1970, т. I, с. 11.

имеются четыре вставные декады: Sc—Zn, Y — Cd, La — Hg и четвертая вставная декада незавершенного VII периода, включающая пока лишь два элемента: As — Ku; сейчас здесь обрывается периодическая система, и остальные элементы четвертой вставной декады (EkTa — EkHg) еще неизвестны. В VI и VII периодах, помимо декады переходных элементов, содержится по четырнадцать элементов, располагающихся между первым и вторым переходными металлами и составляющих особые семейства лантаноидов (Ce — Lu, VI период) и актиноидов (Th — Lr, VII период). Лантаноиды (вместе с Y и La) имеют и другое название — редкоземельные элементы; большинство актиноидов, начиная с нептуния, следующего за ураном, называются также трансурановыми элементами. Таким образом, в IV и V периодах содержится по восемнадцать элементов, в VI и VII — по тридцать два элемента. В целом схема расположения элементов по периодам системы такова:

I	II	III	IV	V	VI	VII
2	8	8	18	18	32	(32)

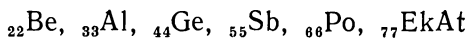
Распределение элементов по периодам приводит к такому их расположению, что в вертикальных столбцах системы оказываются семейства сходных по своим свойствам элементов, образующих группы. Наличие вставных декад в IV, V, VI и VII периодах приводит к формированию двух видов подгрупп; различают главные подгруппы, составленные из элементов II периода и всех их аналогов, и дополнительные подгруппы, составленные из переходных элементов. Часто в название главной подгруппы включают, помимо номера, индекс А, дополнительной — В. Главные подгруппы имеют тривиальные названия: элементы подгруппы IA (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) называются щелочными металлами; элементы подгруппы IIA (Ca, Sr, Ba, Ra) — щелочноземельными металлами; элементы подгруппы VIA (O, S, Se, Te, Po) — халькогенами; элементы подгруппы VIIA — галогенами. Всего в периодической системе элементов девять групп, состоящих из главных и дополнительных подгрупп.

Особое положение в периодической системе элементов занимает III группа. В ее дополнительную подгруппу IIIB наряду со скандием, иттрием, лантаном и актинием формально входят четырнадцать лантаноидов и четырнадцать актиноидов. Вместе с пятью элементами главной подгруппы IIIA (B, Al, Ga, In, Tl) это составляет тридцать семь элементов — больше трети всех ныне известных.

Главные подгруппы начинаются с элементов II периода (водород и гелий из-за их аномальной химической природы не следует относить определенно ни к одной из групп периодической системы); дополнительные подгруппы короче и начинаются только с элементов первого большого (IV) периода, где впервые появляются вставные декады переходных металлов.

Если представить себе периодическую систему, состоящую лишь из элементов главных подгрупп и не включающую переходные

металлы вместе с лантаноидами и актиноидами, то важной характеристикой ее структуры была бы главная диагональ. Такая диагональ проходит через элементы, расположенные в одинаковых по своему номеру группах и периодах:



Непереходные элементы, расположенные в системе левее этой диагонали, проявляют свойства металлов; непереходные элементы, расположенные правее,— свойства неметаллов. Металлические свойства наиболее ярко выражены у непереходных элементов, располагающихся в левом нижнем углу периодической системы (Fr, Cs, Ra); энергии ионизации их атомов имеют самые низкие значения. Неметаллические свойства в наибольшей степени проявляются непереходными элементами, находящимися в правом верхнем углу периодической системы (F, O, Cl); энергии ионизации их атомов имеют самые высокие значения. Неperеходные элементы вблизи главной диагонали (помимо перечисленных выше, а также B, Si, As, Te, Ga, Sn, Bi и некоторые другие) обладают промежуточными свойствами металлов и неметаллов; энергии ионизации их атомов имеют, как правило, умеренные значения.

История химии знает не одну сотню попыток графического изображения периодической системы элементов. Ни одна из этих попыток никоим образом не изменяет идеи Д. И. Менделеева. И в настоящее время наиболее употребительными являются лишь три формы периодической системы элементов: короткопериодная (рис. 7), ведущая свое происхождение непосредственно от первого менделеевского варианта, длиннопериодная (рис. 8), предложенная Г. Сиборгом, и пирамидальная (рис. 9), предложенная Н. Бором и напоминающая ступенчатую пирамиду. В каждой из них есть свои преимущества.

В короткопериодной форме системы элементы главной и дополнительной подгрупп одной и той же группы объединены в один вертикальный столбец. Это эффективно и наглядно подчеркивает общность свойств непереходных элементов и переходных металлов одной и той же группы системы. Последнее обстоятельство весьма важно, поскольку при всех известных различиях в химии элементов главной и дополнительной подгрупп всегда следует помнить о чертах сходства всех элементов одной и той же группы. В частности, несмотря на многочисленные и глубокие различия в химии непереходных элементов подгруппы серы (S, Se, Te, Po) и переходных металлов подгруппы хрома (Cr, Mo, W), всегда необходимо выделять и те общие черты химического поведения, которые объединяют все эти элементы VI группы периодической системы.

Обе длиннопериодные формы системы обладают тем достоинством, что дают более ясное и логичное понимание теоретической основы периодической системы элементов с позиций теории электронной структуры атомов и более четко отражают ход изменений химических свойств элементов в периодах. Кроме того, пирамидальная форма

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	1	¹ H										² He
II	2	³ Li	⁴ Be	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F				¹⁰ Ne
III	3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl				¹⁸ Ar
IV	4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	
	5	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br				³⁶ Kr
V	6	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	
	7	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I				⁵⁴ Xe
VI	8	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La								
				⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd		
				⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu		
					⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	
	9	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At				⁸⁶ Rn
VII	10	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac								
				⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm		
				⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr		
					¹⁰⁴ Ku	¹⁰⁵	¹⁰⁶	¹⁰⁷	¹⁰⁸	¹⁰⁹	¹¹⁰	
	11	¹¹¹	¹¹²	¹¹³	¹¹⁴	¹¹⁵	¹¹⁶	¹¹⁷				¹¹⁸

Рис. 7. Короткопериодная форма периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

[illegible]

Рис. 8. Длиннопериодная форма периодической системы элементов (по Сиборгу).

1	2																														
H	He																														
3	4	5	6	7	8	9	10																								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																								
11	12	13	14	15	16	17	18																								
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36														
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr														
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe														
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku														

Рис. 9. Длиннопериодная форма периодической системы элементов (по Бору).

системы особенно ясно отражает тот момент, что первые два химических элемента — водород и гелий — выделяются в особую категорию периодической системы и не принадлежат однозначно какому-либо ее группам.

Но, к сожалению, в каждой из трех форм системы есть свои недостатки; по-видимому, вообще не может быть совершенной формы двумерного изображения периодической системы элементов, так как рамки двумерной плоскости всегда останутся узкими. Так, в короткопериодной форме системы элементов довольно искусственным выглядит положение лантаноидов и актиноидов (неверно было бы думать, что все лантаноиды так похожи на сам лантан, что их можно условно помещать вместе с ним в одну и ту же клетку периодической системы; то же самое, и даже в большей мере, справедливо и по отношению к элементам семейства актиния). Длиннопериодная и пирамидальная формы лишены этого недостатка, но ему на смену появляется другой, возможно, еще более тяжелый: исчезает сообщество элементов главной и дополнительной подгрупп в пределах одной и той же группы таблицы Д. И. Менделеева: обе подгруппы оказываются пространственно отдаленными, что сразу же затушевы-вает общность многих присущих этим элементам свойств. Слишком сложен и всеобъемлющ периодический закон, чтобы отражающая его система химических элементов могла быть просто и без натяжек передана тем или иным двумерным изображением. Периодическая последовательность химических элементов — вот та главная черта, которая непременно должна присутствовать в любой форме описания принципа периодичности, и она сохраняется, естественно, во всех трех упомянутых формах периодической системы химических элементов.

2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Главный момент в учении о периодической системе элементов состоит во взаимосвязи ее структуры (расположения элементов) с электронным строением свободных атомов в основном, невозбужденном состоянии.

Сущность периодической системы химических элементов заключается в электронной структуре изолированных атомов. Расположение элементов в ней определяется индивидуальными особенностями электронного строения атомов и прямо отражает энергетическую последовательность атомных орбиталей *s*-, *p*-, *d*-, *f*-типа, заселяющихся электронами в соответствии с принципом минимума энергии. Наиболее устойчивым является такое состояние атома, в котором электроны находятся на орбиталях с наиболее низкими энергиями. По мере увеличения суммарного числа электронов в атомах (при возрастании зарядов их ядер, или порядковых номеров химических элементов) атомные орбитали заселяются таким образом, что появ-

ление электронов на орбитали с более высокой энергией происходит после заполнения предыдущей.

В водородоподобном атоме, т. е. в гипотетической атомной системе с одним лишь электроном при любом положительном заряде ядра, где отсутствует межэлектронное отталкивание, орбитальная энергия этого единственного электрона определяется лишь значением главного квантового числа n и не зависит от всех остальных квантовых чисел, в том числе и от l . Физически это означает, что в водородоподобном атоме (в отсутствие межэлектронного отталкивания) орбитальная энергия электрона определяется только пространственной удаленностью зарядовой плотности электрона от ядра и не зависит от особенностей его движения в поле ядра. Поэтому, как указывалось выше, энергетическая последовательность орбиталей в водородоподобном атоме выглядит просто:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d < 5s \dots$$

Здесь орбитальная энергия электрона повышается только по мере увеличения главного квантового числа n и не меняется при увеличении орбитального квантового числа l ; состояния с различными значениями l , но с одним и тем же значением n (например, $3s$, $3p$, $3d$) энергетически эквивалентны, т. е. соответствующие атомные орбитали ($3s$, $3p$, $3d$) обладают одинаковой энергией и оказываются энергетически вырожденными (не путать обсуждаемое вырождение по энергии атомных орбиталей *различного* типа в гипотетических водородоподобных атомах с энергетическим вырождением атомных орбиталей *одного и того же* типа, например $3p_x$, $3p_y$ и $3p_z$ в реальных изолированных атомах).

В многоэлектронных атомах в результате эффекта межэлектронных взаимодействий происходит энергетическое расщепление (расхождение) орбиталей различного типа, но с одним и тем же значением главного квантового числа ($3s < 3p < 3d$ и т. д.). Если бы это расщепление было небольшим и меньшим расщепления по энергии атомных орбиталей под воздействием изменения главного квантового числа n , то энергетическая последовательность атомных орбиталей выглядела бы не так, как в водородоподобных атомах, но все еще достаточно просто:

$$1s \ll {}^1 2s < 2p \ll 3s < 3p < 3d \ll 4s < 4p < 4d < 4f \ll 5s \dots$$

В действительности же расщепление по l , начиная с $n \geq 3$, оказывается большим, чем расщепление по n . Сложный характер явления межэлектронных взаимодействий предопределяет сильную зависимость орбитальной энергии каждого электрона уже не только от пространственной удаленности его зарядовой плотности от ядра (от главного квантового числа n), но и от формы его движения в поле ядра (от орбитального квантового числа l). Именно межэлектронное взаимодействие приводит к резко усложненной (по

¹ \ll — математический знак, выражающий «гораздо меньше».

Таблица 5

Энергетическая последовательность орбиталей в изолированных атомах

$(n+l)$	n	l	Атомные орбитали
1	1	0	1s } I период
2	2	0	2s } II период
3	2	1	2p }
	3	0	3s } III период
4	3	1	3p }
	4	0	4s }
5	3	2	3d } IV период
	4	1	4p }
	5	0	5s- }
6	4	2	4d } V период
	5	1	5p }
	6	0	6s }
7	4	3	4f } VI период
	5	2	5d }
	6	1	6p }
	7	0	7s }
8	5	3	5f } VII период
	6	2	6d }
	7	1	7p }
	8	0	8s } начало VIII периода

сравнению с вышеописанной) энергетической последовательности заселяющихся электронами атомных орбиталей.

Итак, в реальных многоэлектронных атомах картина энергетического распределения орбиталей оказывается очень сложной. Строгая квантовомеханическая теория электронного строения атомов и экспериментальная спектроскопия обнаруживают энергетическую последовательность атомных орбиталей в следующем виде:

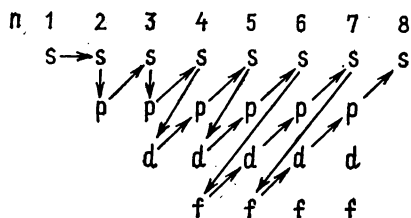
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < \\ < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p < 8s$$

Эта энергетическая последовательность легко может быть описана при помощи эмпирического правила суммы двух первых квантовых чисел, разработанного В. М. Клечковским и иногда называемого правилом $(n+l)$. Это правило основано на зависимости орбитальной энергии от квантовых чисел n и l и описывает энерге-

тическую последовательность атомных орбиталей как функцию суммы $(n+l)$. Суть его очень проста: орбитальная энергия последовательно повышается по мере увеличения суммы $(n+l)$, причем при одном и том же значении этой суммы относительно меньшей энергией обладает атомная орбиталь с меньшим значением главного квантового числа n ; например, при $(n+l)=6$ орбитальные энергии подчиняются последовательности $4d < 5p < 6s$, так как здесь для d -орбитали главное квантовое число наименьшее ($n=4$), для s -орбитали — наибольшее ($n=6$), p -орбиталь занимает промежуточное положение ($n=5$). Правило $(n+l)$ в целом хорошо иллюстрирует таблица 5, где по мере постепенного возрастания суммы $(n+l)$ приведена энергетическая последовательность атомных орбиталей; в этой таблице не указаны, естественно, нереальные (запрещенные квантовой механикой атома) варианты, для которых не выполняется *обязательное* требование $n > l$, в частности не указаны комбинации для $(n+l)=6$:

n	1	2	3
l	5	4	3

Приведенную в таблице 5 очередность заполнения электронами атомных орбиталей удобно представлять в виде следующей схемы:



Рассмотренное эмпирическое правило и вытекающая из него схема очередностей несколько противоречит реальной энергетической последовательности атомных орбиталей только в двух однотипных случаях, а именно: после заполнения двумя электронами орбитали $6s$ следующий электрон появляется на орбитали $5d$, а не $4f$, и только затем происходит заселение четырнадцатью электронами $4f$ -орбиталей и вслед за этим продолжается и завершается заселение десятиэлектронного состояния $5d$. Аналогичная ситуация характерна и для орбиталей $7s$, $6d$ и $5f$. Ниже этому будет дано подробное объяснение.

Физическая основа столь вычурной энергетической последовательности заселяющихся в атоме орбиталей состоит в их различной проникающей способности. Наличие расположенных близко к ядру внутренних максимумов электронной плотности у атомных орбиталей s - (особенно) и p -типа и отсутствие таких максимумов зарядовой плотности у атомных орбиталей d - и особенно f -типа в конечном счете объясняет, почему при определенных зарядах

ядер атомов энергия d - и (или) f -орбиталей оказывается более высокой, чем энергия s - и (или) p -орбиталей с большими, чем для d - и f -орбиталей, главными квантовыми числами. Так, для соотношения энергий s - и d -орбиталей ($\Delta l=2$) типично неравенство:

$$ns < (n-1)d$$

$$5s < 4d$$

$$6s < 5d$$

$$7s < 6d$$

Для соотношения энергий p - и f -орбиталей ($\Delta l=2$) общим является аналогичное неравенство:

$$np < (n-1)f$$

$$5p < 4f$$

$$6p < 5f$$

Еще более разительным оказывается соотношение энергий s - и f -орбиталей ($\Delta l=3$), для которых различия в проникающей способности максимальны. Для этих атомных орбиталей характерны следующие неравенства:

$$ns < (n-1)f \quad ns < (n-2)f$$

$$5s < 4f \quad 6s < 4f$$

$$6s < 5f \quad 7s < 5f$$

Для атомных орбиталей двух разных типов, для которых значения орбитального квантового числа l отличаются лишь на единицу ($\Delta l=1$), различия в проникающей способности невелики, и в соотношении их энергий отсутствует какая-либо инверсия (обращение):

$$ns \gg (n-1)p \quad np > (n-1)d \quad nd \gg (n-1)f$$

$$3s \gg 2p \quad 4p > 3d \quad 5d \gg 4f$$

$$4s \gg 3p \quad 5p > 4d \quad 6d \gg 5f \dots$$

$$5s \gg 4p \quad 6p > 5d \dots$$

$$6s \gg 5p \dots$$

Совокупность всех приведенных энергетических соотношений на основе следующих соотношений:

$$ns < (n+1)s < (n+2)s < \dots$$

$$1s < 2s < 3s < 4s < 5s < \dots$$

$$np < (n+1)p < (n+2)p < \dots$$

$$2p < 3p < 4p < 5p < \dots$$

$$nd < (n+1)d < (n+2)d < \dots$$

$$3d < 4d < 5d < \dots$$

$$nf < (n+1)f < (n+2)f < \dots$$

$$4f < 5f < \dots$$

и

$$\begin{array}{lll}
 ns < np & np < nd & nd < nf \\
 2s < 2p & 3p < 3d & 4d < 4f \\
 3s < 3p & 4p < 4d & 5d < 5f \dots \\
 4s < 4p & 5p < 5d \dots & \\
 5s < 5p \dots & &
 \end{array}$$

и приводит в конечном счете к реальной энергетической последовательности атомных орбиталей.

Для уточнения рассматриваемых положений сделаем одно разъяснение. Выше было подчеркнуто, что обсуждаемые нарушения¹ равномерной энергетической последовательности орбиталей

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 4d < 4f < 5s < \dots$$

в реальных многоэлектронных атомах происходят только при некоторых определенных зарядах их ядер. При заданном заряде ядра в атоме находится точно такое же суммарное число электронов, и межэлектронные взаимодействия определенным образом воздействуют на энергетическую последовательность атомных орбиталей, заселяющихся электронами. При других зарядах ядер, т. е. при других суммарных числах электронов в атомах, межэлектронные взаимодействия оказываются, разумеется, иными и по-иному воздействуют на энергетическое распределение *тех же самых* атомных орбиталей. Например, в атомах с ядерными зарядами (Z) около $+20$ выполняется такое соотношение орбитальных энергий:

$$3p < 4s < 3d$$

Поэтому после заполнения $3p$ -орбитали шестью электронами в атоме аргона ($+18$) следующие два электрона заселяют орбиталь $4s$ в атомах калия ($+19$) и кальция ($+20$). Только после этого новые электроны начинают заселять орбиталь $3d$ в атомах скандия ($+21$), титана ($+22$) и т. д. В атомах же с ядерными зарядами $Z > +36$ энергетическое распределение *тех же самых* орбиталей таково:

$$3p < 3d < 4s,$$

т. е. восстанавливается распределение, присущее вышеприведенной равномерной энергетической последовательности атомных орбиталей. Но во всех атомах с $Z > +36$ $3p$ -, $3d$ - и $4s$ -орбитали являются внутренними орбиталями замкнутой электронной оболочки (благоприятной оболочки криптона), далеко по энергии отстоящими от ва-

¹ Эти нарушения ни в коем случае не являются нарушением принципа Паули; этот никогда не нарушаемый принцип указывает лишь на максимальное число электронов на атомных орбиталях каждого типа, но не содержит никаких указаний на очередность их заселения электронами.

лентных атомных орбиталей и потому практически не оказывающими влияния на свойства соответствующих химических элементов. Именно поэтому наиболее важна энергетическая последовательность заселяющихся электронами атомных орбиталей. В целом же зависимости энергий различных атомных орбиталей от значения ядерного заряда и суммарного числа электронов в атоме носят сложный и в общем случае немонотонный и, главное, неодинаковый характер (рис. 10). В этом и состоит физическая причина того, что при переходе от одного элемента к другому энергетическое распределение атомных орбиталей меняется. Но важно, повторяем, только то энергетическое распределение, которое для каждого заданного заряда ядра характеризует заселяющиеся электронами атомные орбитали.

На основе энергетической последовательности заселяющихся электронами атомных орбиталей можно подробно проследить, как расположение химических элементов в периодической системе связано с электронным строением атомов вообще и с их валентной электронной структурой в особенности.

Прежде всего надлежит отметить, что последовательные слои в электронных оболочках атомов содержат следующие числа электронов:

I	II	III	IV
$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	$4s^2 3d^{10} 4p^6$
$2\bar{e}$	$8\bar{e}$	$8\bar{e}$	$18\bar{e}$
V	VI		
$5s^2 4d^{10} 5p^6$	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$		
$18\bar{e}$	$32\bar{e}$		
VII			
$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$			
$32\bar{e}$			

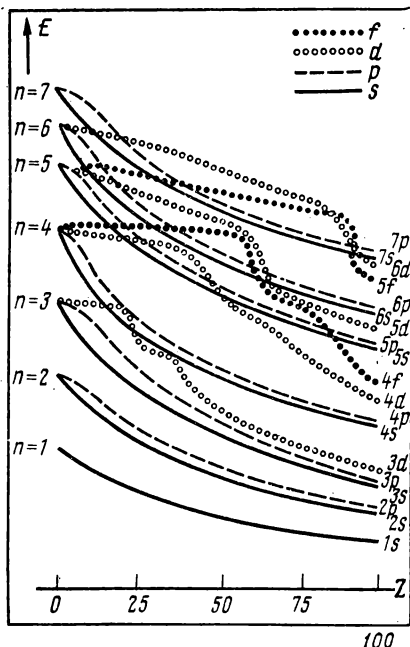


Рис. 10. Зависимость энергии атомных s -, p -, d - и f -орбиталей от атомного номера элементов.

Эти числа в точности совпадают с числами химических элементов в соответствующих периодах системы (VII слой, как и VII период, незавершен).

Каждый период системы, начиная со II, открывается элементом, атомы которого имеют сверх благородной оболочки газа только один валентный электрон нового слоя, и этот электрон находится на атомной орбитали ns , образуя электронную конфигурацию ns^1 . Значение главного квантового числа n всегда совпадает с номером периода. Заканчивается любой период элементом, атомы которого имеют завершённую электронную оболочку ns^2np^6 . Особой электронной структурой обладают атомы элементов I периода — водорода и гелия.

Атом водорода не имеет остоновых (внутренних невалентных) электронов и содержит единственный (валентный) электрон на орбитали $1s$, не экранированной от ядра никакими другими электронами. Это резко отличает электронную структуру водородного атома от электронной структуры атомов щелочных металлов, в каждом из которых единственный валентный электрон на орбитали ns экранирован от ядра замкнутой электронной оболочкой предшествующего благородного газа. К тому же в атомах щелочных металлов валентный слой всегда включает вакантные np -орбитали с тем же значением главного квантового числа n , что и для занятой одним валентным электроном орбитали ns ; в валентном слое водородного атома нет никаких других, в том числе и вакантных, орбиталей с $n=1$, кроме занятой одним (валентным) электроном орбитали $1s$.

Атом гелия также не имеет остоновых электронов и обладает замкнутой электронной конфигурацией $1s^2$, ничем не экранированной от ядра и не содержащей p -орбиталей и тем более p -электронов. Это очень сильно отличает электронную структуру атома гелия от электронной структуры атомов других благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe и Rn), в каждом из которых наружный слой отвечает замкнутой электронной конфигурации ns^2np^6 , к тому же экранированной от ядра электронами предшествующих слоев.

Уникальная электронная структура атомов водорода и гелия объясняет, почему эти элементы I периода стоят в периодической системе особняком и не могут быть однозначно отнесены ни к одной ее подгруппе. Попытки отнести водород к подгруппе галогенов (VII A), а гелий — к подгруппе щелочноземельных металлов (II A) по многим причинам не совсем обоснованы и здесь обсуждаться не будут.

В каждом периоде, начиная со II, вторым по счету является элемент, атомы которого имеют сверх благородной оболочки электронную конфигурацию ns^2 и вакантные np -орбитали. В любом периоде последние шесть элементов, включая замыкающий, имеют атомы, в которых происходит последовательное заполнение np -орбиталей: от одного p -электрона в конфигурации ns^2np^1 до шести p -электронов в конфигурации ns^2np^6 .

II и III (малые) периоды содержат каждый по восемь непериодических элементов, в атомах которых заселяются электронами валентные орбитали ns (один или два электрона) и np (от одного до шести электронов).

Большие (IV—VII) периоды включают дополнительно по десять переходных металлов. Это обусловлено тем, что IV, V, VI, VII слои электронной оболочки атома включают $(n-1)d$ -орбитали, располагающиеся по энергии между орбиталями ns и np . Поэтому в каждом большом периоде после его первых двух элементов появляются десять (вставная декада) переходных металлов, в атомах которых происходит последовательное заполнение $(n-1)d$ -орбиталей: от одного d -электрона в конфигурации $ns^2(n-1)d^1$ до десяти d -электронов в конфигурации $ns^2(n-1)d^{10}$.

По сравнению с первыми двумя большими периодами — IV и V, содержащими по восемнадцать элементов, последние два больших периода — VI и VII — значительно длиннее и содержат еще по четырнадцать лантаноидов или актиноидов. VI и VII слои электронной оболочки атома включают $(n-2)f$ -орбитали, располагающиеся по энергии между орбиталями ns и $(n-1)d$. Это объясняет появление в каждом из двух последних больших периодов четырнадцати элементов семейства лантана или актиния, в атомах которых происходит последовательное заполнение $(n-2)f$ -орбиталей: от одного f -электрона в конфигурации $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^1$ до четырнадцати f -электронов в конфигурации $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{14}$. Здесь необходимо дать некоторые пояснения.

Энергетические последовательности заселяющихся электронами наружных атомных орбиталей в VI и VII слоях выглядят следующим образом:

$$6s < 4f \approx 5d < 6p \text{ и } 7s < 5f \approx 6d < 7p$$

Близость энергий $(n-2)f$ -орбитали и $(n-1)d$ -орбитали ($4f$ и $5d$ или $5f$ и $6d$) не позволяет сделать однозначные выводы относительно очередности их заселения электронами. В реальных многоэлектронных атомах после заполнения двумя электронами орбиталей $6s$ (Cs, Ba) или $7s$ (Fr, Ra) следующий, третий электрон занимает орбиталь $5d$ или $6d$, что отвечает переходным металлам — лантану ($6s^2 5d^1$) или актинию ($7s^2 6d^1$). Следующие электроны заселяют орбитали $4f$ (от одного до четырнадцати электронов) или $5f$ (то же число электронов), что характерно для четырнадцати элементов семейства лантана или актиния. После этого продолжается и завершается заполнение орбиталей $5d$ (двумя — десятью электронами) или $6d$ (тем же числом электронов). Именно поэтому в VI и VII периодах системы лантаноиды и актиноиды располагаются не сразу за первыми двумя (щелочным и щелочноземельным) элементами, а пропускают вперед себя первый переходный металл ($\text{La } 6s^2 5d^1$ или $\text{Ac } 7s^2 6d^1$) и вклиниваются между ним и вторым переходным металлом ($\text{Zr } 4f^{14} 6s^2 5d^2$ или $\text{Ku } 5f^{14} 7s^2 6d^2$), разрывая тем самым соответствующую вставную декаду. Формально лантаноиды и актиноиды отно-

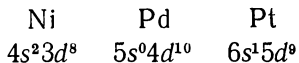
сятся, как уже было сказано, к той же подгруппе элементов, что и лантан и актиний, т. е. к подгруппе переходных металлов IIIB (Sc, Y, La, Ac).

За исключением этих двух однотипных аномалий, энергетическая последовательность

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

в целом верно описывает очередность заселения электронами различных s -, p -, d - и f -орбиталей в изолированных невозбужденных атомах и служит надежной основой для интерпретации расположения химических элементов в периодической системе в соответствии с электронным строением их атомов.

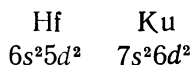
Конечно, эта эмпирическая последовательность не в состоянии предвидеть специфические особенности электронных конфигураций для основного состояния атомов некоторых элементов. Типичными примерами таких «неконтролируемых» электронных конфигураций являются состояния атомов хрома $4s^1 3d^5$ (вместо ожидаемой $4s^2 3d^4$), меди $4s^1 3d^{10}$ (а не $4s^2 3d^9$), молибдена $5s^1 4d^5$ (а не $5s^2 4d^4$), серебра $5s^1 4d^{10}$ (а не $5s^2 4d^9$), золота $6s^1 5d^{10}$ (а не $6s^2 5d^9$), европия $6s^2 5d^0 4f^7$ (а не $6s^2 5d^1 4f^6$), иттербия $6s^2 5d^0 4f^{14}$ (а не $6s^2 5d^1 4f^{13}$), америция $7s^2 6d^0 5f^7$ (а не $7s^2 6d^1 5f^6$), нобелия $7s^2 6d^0 5f^{14}$ (а не $7s^2 6d^1 5f^{13}$). Причина всех этих «отступлений» одна и та же, а именно: предпочтительная энергетическая стабильность наполовину или полностью заселенных d - и f -состояний, т. е. особая устойчивость электронных конфигураций, включающих d^5 -, d^{10} -, f^7 - или f^{14} -фрагменты. Отличными от обсуждаемой последовательности электронными конфигурациями обладают также невозбужденные атомы ниобия $5s^1 4d^4$ (а не $5s^2 4d^3$), рутения $5s^1 4d^7$ (а не $5s^2 4d^6$), радия $5s^1 4d^8$ (а не $5s^2 4d^7$), палладия $5s^0 4d^{10}$ (а не $5s^2 4d^8$), платины $6s^1 5d^9$ (а не $6s^2 5d^8$), тербия $6s^2 5d^2 4f^7$ (а не $6s^2 5d^1 4f^8$), берклия $7s^2 6d^2 5f^7$ (а не $7s^2 6d^1 5f^8$). Специфика электронных конфигураций атомов палладия и платины приводит к тому, что невозбужденные атомы трех однотипных элементов одной и той же подгруппы имеют одно и то же число валентных электронов, но разные электронные конфигурации:



Причина всех этих эффектов — специфика межэлектронных взаимодействий, поэтому в каждом случае, выходящем за рамки простых модельных представлений типа обсуждаемого эмпирического правила $(n+l)$, требуется конкретное описание. В этом отношении особенно «тяжелое» положение создалось в семействах лантана и актиния. Отмеченная выше близость значений орбитальных энергий состояний $4f$ и $5d$ и особенно $5f$ и $6d$ предопределяет трудность (даже при использовании спектроскопии) отнесения электронов к $(n-2)f$ - или $(n-1)d$ -орбитали для элементов, стоящих в периодической системе после лантана и актиния. Установлено,

что по крайней мере в невозбужденных атомах церия и тория, первых элементов семейства лантана и актиния, f -электроны не появляются, и эти атомы имеют электронные конфигурации $[\text{Xe}]6s^25d^2$ (для церия) и $[\text{Rn}]7s^26d^2$ (для тория) вместо ожидаемых $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$ и $[\text{Rn}]7s^26d^15f^1$. Возможно, что атомы и вторых элементов этих семейств не содержат f -электроны и имеют конфигурации $[\text{Xe}]6s^25d^3$, а не $6s^25d^14f^2$ или $6s^25d^24f^1$ (для празеодима) и $[\text{Rn}]7s^26d^3$, а не $7s^26d^15f^2$ или $7s^26d^25f^1$ (для протактиния).

До сих пор нет окончательного ответа на вопрос, у какого лантаноида и у какого актиноида в невозбужденных атомах впервые появляются электроны в f -состоянии. Недаром дискуссия о местоположении в периодической системе следующих за актинием элементов (первых актиноидов — тория, протактиния, урана) окончательно завершилась только в 50-е годы. До синтеза первых трансурановых элементов (Np, Pu, Am, Cm), т. е. до начала 40-х годов, элементы торий, протактиний и уран считались типичными переходными металлами и занимали вместе с актинием места в дополнительных подгруппах III, IV, V и VI групп периодической системы. После успешного синтеза и изучения первых трансурановых элементов Г. Сиборг (1944 г.) выдвинул гипотезу о том, что торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций и кюрий составляют первую половину нового четырнадцатичленного семейства актиния, аналогичного четырнадцати редкоземельным элементам семейства лантана. Дальнейший синтез и изучение все более тяжелых трансурановых элементов, вплоть до лоуренсия, завершающего семейство актиноидов, полностью подтвердили правильность этой концепции. Из известных в настоящее время химических элементов № 104 и № 105 в периодической системе являются первым и вторым после актиноидов элементами. Они представляют собой переходные металлы, аналогичные гафнию и танталу, и занимают места в дополнительных подгруппах IV и V групп, ниже гафния и тантала. Атомы этих двух элементов имеют однотипные валентные электронные конфигурации:



Но независимо от того, что в атомах первых, а возможно и вторых, элементов рядов лантана (Ce, Pr) и актиния (Th, Pa) в невозбужденном состоянии нет f -электронов, все четырнадцать элементов от церия до лютеция и все четырнадцать элементов от тория до лоуренсия являются полноправными членами семейств лантана и актиния соответственно. Причина в том, что из-за близости орбитальных энергий $5d$ - и $4f$ - и особенно $6d$ - и $5f$ -состояний энергии, выделяющейся при образовании химических связей в молекулярных системах с участием атомов лантаноидов или актиноидов, вполне достаточно для перехода электронов с одного энергетического уровня на другой. Поэтому химические свойства всех двадцати восьми лантаноидов и актиноидов являются отражением той

общей особенности электронного строения их атомов, которая отвечает заселению электронами внешних $4f$ - или $5f$ -орбиталей. Никакие другие элементы, кроме этих двадцати восьми, не обладают такой особенностью.

Итак, расположение элементов в периодической системе в принципе полностью соответствует электронному строению атомов и прежде всего отражает их валентную электронную структуру. В зависимости от того, какого типа (s , p , d или f) орбиталь в атоме заселяется последним электроном, все химические элементы подразделяются на четыре большие разновидности: s -элементы, p -элементы, d -элементы и f -элементы.

В каждом периоде системы находятся два s -элемента, атомы которых имеют электронные конфигурации ns^1 и ns^2 . В первом периоде это водород и гелий, во всех остальных периодах это щелочные (главная подгруппа IA) и щелочноземельные (главная подгруппа IIA) металлы. В каждом периоде системы, начиная со II, находится по шесть p -элементов, атомы которых имеют электронные конфигурации $ns^2np^1—ns^2np^6$. Это непереходные элементы или элементы главных подгрупп IIIA—VIIA и VIII группы. В целом все элементы главных подгрупп представляют собой s - и p -элементы.

В каждом большом периоде системы находится по десять d -элементов, атомы которых имеют электронные конфигурации $ns^2(n-1)d^1—ns^2(n-1)d^{10}$. Это переходные металлы вставных декад или элементы дополнительных подгрупп IB—VIIB и VIII группы. В каждом из двух последних больших периодов (VI, VII) находится по четырнадцать f -элементов, атомы которых в первом приближении имеют электронные конфигурации $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^1—ns^2(n-1)d^1(n-2)f^{14}$. Это редкоземельные элементы и элементы ряда актиния. Все они принадлежат дополнительной подгруппе IIIB. В целом все элементы дополнительных подгрупп представляют собой d - и f -элементы.

Если каждый период системы представляет собой последовательность элементов, атомы которых различаются числом наружных электронов, то каждая ее группа является единой совокупностью элементов (независимо от их принадлежности главной или дополнительной подгруппе), атомы которых обладают одинаковым числом валентных электронов, равным номеру соответствующей группы¹. Некоторую трудность в этом отношении вызывают до-

¹ Исключение составляет особая группа периодической системы — VIII. Атомы элементов главной подгруппы VIII группы имеют замкнутую электронную конфигурацию ns^2np^6 и формально не содержат валентных электронов, по крайней мере не имеют неспаренных электронов. Тем не менее восемь наружных электронов ns^2np^6 позволяют этим атомам образовывать различные химические соединения (XeO_4 и др.), что и объясняет их положение в системе. Что же касается побочной подгруппы VIII группы, то из девяти ее элементов только атомы железа, рутения и осмия имеют электронную конфигурацию $ns^2(n-1)d^6$ с восемью валентными электронами. Число валентных электронов в атомах остальных шести элементов больше 8 (по девять электронов $ns^2(n-1)d^7$ в атомах кобальта, родия и иридия и по десять электронов $ns^2(n-1)d^8$ в атомах никеля, палладия и платины).

полнительные подгруппы IB (Cu, Ag, Au) и IIIB (Sc, Y, La, Ac, лантаноиды и актиноиды). В атомах меди, серебра и золота с конфигурацией $ns^1(n-1)d^{10}$ число валентных электронов формально равно 1 (электроны d^{10} -состояния не входят в число валентных), но при небольших энергиях валентного возбуждения это число может возрастать, что позволяет данным элементам образовывать не только одновалентные, но двух- и даже трехвалентные соединения. В атомах элементов дополнительной подгруппы IIIB с конфигурациями $ns^2(n-1)d^1$ или $ns^2(n-1)d^1(n-2)f^m$ (m от 1 до 14) число валентных электронов равно 3 (f -электроны не входят в число валентных). Но при перестройке электронной структуры атомов это число может меняться как в меньшую (два валентных электрона в атомах Eu, Yb), так и в большую сторону (например, четырехвалентные соединения Ce, Tb, Th, а также соединения пятивалентного Pa, шестивалентного U, семивалентного Np).

В пределах одной и той же группы периодической системы элементы ее главной и дополнительной подгрупп отличаются тем, что в их атомах одно и то же число валентных электронов распределяется по орбиталям разного типа, а именно: по s - и p -орбиталям в атомах элементов главных подгрупп (VA—N, P, As, Sb, Bi— ns^2np^3) и по s - и d -орбиталям в атомах элементов дополнительных подгрупп (VB—V, Nb, Ta— $ns^2(n-1)d^3$). Это и является главной причиной различий в химических свойствах непериодических элементов и переходных металлов одной и той же группы, различий, проявляющихся на фоне известного сходства всех элементов группы, обусловленного одинаковым числом валентных электронов (этот признак, кстати, имеет очень большое значение для понимания физико-химической природы элементов, составляющих одну и ту же группу периодической системы).

В пределах каждой (главной или дополнительной) подгруппы системы объединяются химические элементы, невозбужденные атомы которых обладают в количественном (число валентных электронов) и в качественном (их распределение по орбиталям разного типа) отношении единообразной электронной конфигурацией. Это означает, что подгруппу периодической системы составляют элементы, являющиеся полными электронными аналогами. Эта строгая электронная аналогия валентных структур предопределяет тесную близость свойств элементов одной и той же подгруппы, но не исключает и различий в свойствах, обязанных своим происхождением последовательно изменяющимся значениям главных квантовых чисел валентных орбиталей:

VA		VB	
N	$2s^22p^3$		
P	$3s^23p^3$	V	$4s^23d^3$
As	$4s^24p^3$	Nb	$5s^24d^3$
Sb	$5s^25p^3$	Ta	$6s^25d^3$
Bi	$6s^26p^3$		

и некоторым другим причинам.

Мы не станем сейчас останавливаться на интригующей проблеме о том, каковы реальные пределы периодической системы элементов. Этот сложный и оживленно дискутируемый в настоящее время вопрос требует специального рассмотрения. Но многие работающие в этом направлении исследователи признают вполне убедительными и правильными известные оптимистические прогнозы относительно возможностей искусственного синтеза химических элементов вплоть до атомных номеров 125—130. Какое же химическое поведение следует ожидать для сверхтяжелых элементов, следующих за благородным газом экарадоном (№ 118) и открывающих новый, VIII период в менделеевской системе. Это далеко не праздный вопрос, поскольку выяснение специфики периодичности свойств элементов и их соединений всегда будет одной из важнейших задач неорганической химии. В этом отношении большого внимания заслуживают сравнительно недавно полученные и достаточно надежные результаты строгих теоретических вычислений наиболее вероятных электронных конфигураций атомов некоторых сверхтяжелых химических элементов:

N119	8s ¹				
N120	8s ²				
N121	8s ²	8p ¹			
N122	7d ¹	8s ²	8p ¹		
N123	6f ¹	7d ¹	8s ²	8p ¹	
N124	6f ³	8s ²	8p ¹		
N125	5g ¹	6f ³	8s ²	8p ¹	
N126	5g ²	6f ²	7d ¹	8s ²	8p ¹
N127	5g ²	6f ³	8s ²	8p ¹	

У атомов экафранция (№ 119) и экарадия (№ 120) ожидаются валентные электронные конфигурации, полностью аналогичные валентной электронной структуре атомов франция и радия, которые предшествуют в своих подгруппах элементам № 119 и № 120. Но уже для атомов элемента № 121 валентная конфигурация может оказаться совсем неожиданной. По аналогии со структурой VI и VII периодов системы следовало бы ожидать, что в атомах элемента № 121, третьего по счету в VIII периоде, третий валентный электрон должен заселять атомную орбиталь с главным квантовым числом $n < 8$, но с большим значением орбитального квантового числа l , скажем, с $l=2$ или $l=3$, как это наблюдается у третьих элементов VI и VII периодов — лантана и актиния. Можно было бы также ожидать, что в атомах элемента № 121 третий валентный электрон появится на орбитали 5g — атомной орбитали нового типа с $l=4$ ¹.

¹ С точки зрения квантовомеханической теории электронного строения атомов есть все основания полагать, что среди элементов VIII периода системы в принципе должно быть восемнадцать элементов нового g-семейства, в атомах которых должно

Вместо этого третий валентный электрон в этих атомах появляется на орбитали $8p$. В VII периоде элемент с аналогичной электронной структурой пока еще неизвестен (№ 113), а в VI периоде системы таковым можно считать таллий с той лишь разницей, что в его атоме (электронная конфигурация $[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$), помимо валентных электронов $6s^2$ и $6p^1$ сверх замкнутой оболочки благородного газа, есть еще полностью заселенные субвалентные (подвалентные) состояния $4f^{14}$ и $5d^{10}$.

Обсуждаемые прогнозы предсказывают, что и в атомах последующих элементов (№ 122—127) один валентный электрон продолжает оставаться на орбитали $8p$. Дополнительные электроны в этих атомах попеременно, без какого-либо правильного порядка, располагаются на орбиталях $7d$, $6f$ или $5g$. Безусловно, квантово-механические расчеты, приведенные к этим результатам, не могут считаться окончательными. Возможно, что экспериментальное изучение электронной структуры атомов этих сверхтяжелых элементов (если, разумеется, эти элементы будут получены) приведет к некоторым исправлениям теоретических представлений. Но уже сейчас ясно, что сложность электронной структуры атомов сверхтяжелых элементов может привести к существенному изменению классических представлений о менделеевских группах в области химических элементов с большими атомными номерами (в конце VII периода, особенно в VIII периоде и далее) вплоть до исчезновения («смещения») этих групп.

По-видимому, традиционные представления о периодичности в изменении свойств химических элементов, основанные на понятии группы и подгруппы в системе, охватывают только около ста элементов и могут оказаться неадекватными в области сверхтяжелых элементов, атомы которых включают очень много электронов. Традиционная периодичность, свойственная элементам первых пяти-шести периодов системы, может в этой области претерпеть сильное видоизменение и приобрести сложный облик. Не случайно, уже в VI и VII периодах системы наблюдаются отклонения от «гладкого» эмпирического правила $(n+l)$. Возможно, что эти отклонения являются провозвестниками более глубоких и серьезных изменений в характере зависимости структуры и свойств атомов при все большем возрастании числа электронов в них.

Физическая основа обсуждаемых явлений заключается в том, что при очень большом числе электронов в атоме заселяющиеся электронами (верхние) орбитали имеют близкие друг другу энергии, последовательность которых подвержена влиянию тонких эффектов. И эта энергетическая последовательность верхних атомных орбиталей может подвергаться существенной перестройке под воздействием многих и разнообразных факторов, приводя тем

происходить последовательное заселение электронами девяти $5g$ -орбиталей с $l=4$ ($m=4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$). Поэтому в отличие от предшествующих VI и VII периодов VIII период системы должен содержать не тридцать два, а пятьдесят химических элементов: $2(s) + 6(p) + 10(d) + 14(f) + 18(g)$.

самым к неконтролируемому многообразию электронных конфигураций атомов и к соответствующему вырождению традиционной периодичности, связанной с понятиями групп и подгрупп сходных по своей химической природе элементов. Интересно, что и Д. И. Менделеев вскоре после открытия периодического закона предвидел возможность исчезновения идеальных групп, объединяющих действительно близкие по своему поведению химические элементы. И все вышесказанное ни в коей мере не умаляет принципа периодичности, но, напротив, обогащает его, делает его более сложным и многогранным.

3. ПОЛОЖЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ КАК ЕГО ВАЖНЕЙШАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Мы уже говорили о том, что периодическая система в строгом математическом смысле является упорядоченным множеством химических элементов. Его отличительная черта состоит в следующем: порядковый номер элемента в пределах упорядоченного множества является главной характеристикой этого элемента. Именно в этом смысле порядковый (атомный) номер, непосредственно определяющий положение химического элемента в периодической системе, представляет собой важнейшую характеристику, с которой так или иначе связана вся многоликая совокупность его свойств и свойств образуемых им соединений. В самом деле, атомный номер соответствует заряду ядра и суммарному числу электронов атома. Принцип построения электронной оболочки атома (распределение электронов по атомным орбиталям) позволяет определить вид валентной электронной структуры атома, исходя только из суммарного числа его электронов, т. е. на основе одного лишь порядкового номера элемента. В свою очередь на основе валентной электронной структуры атома можно предвидеть любые свойства химического элемента.

Таким образом, положение элемента в периодической системе отражает валентную электронную структуру его атомов, и именно по этой причине между свойствами химического элемента и его соединений и положением элемента в периодической системе существует прямая и строгая взаимосвязь.

Атомный номер определяет положение элемента в периоде, группе и подгруппе системы. Поэтому для выяснения принципиальных черт химического поведения элемента можно ориентироваться не только на его атомный номер, но и на положение в периоде, группе и подгруппе системы. Например, для выяснения типичных свойств селена, элемента № 34, можно исходить из суммарного числа (34) электронов в его атомах и, используя принцип построения электронных оболочек, установить электронную конфигурацию атома ($4s^2 4p^4$ сверх замкнутой оболочки $[Ar] 3d^{10}$) и далее на основе валентной электронной структуры атома очертить главные свойства селена, а также формы и свойства образуемых им соединений. Но можно просто учесть, что селен находится в IV периоде

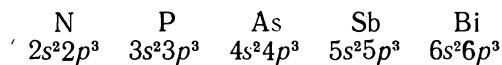
и в главной подгруппе VI группы системы, т. е. является аналогом серы и соседом мышьяка и брома в данном периоде. Это позволит сразу составить достаточно полное представление о химии селена. По сути дела эта схема лежит в основе предсказаний свойств элементов и их соединений в рамках периодического закона, предпринятых впервые и с большим успехом Д. И. Менделеевым.

Теоретический фундамент для предсказаний неизвестных свойств элементов и их соединений состоит в общности квантовомеханических принципов электронного строения атомов (и молекул). Разумеется, масштабность и точность таких предсказаний во многом зависят от того, насколько глубоко и полно установлен характер изменения различных свойств элементов и их соединений в периодах и группах системы. Последнее и составляет, собственно, предмет неорганической химии.

4. ВЕРТИКАЛЬНЫЕ, ГОРИЗОНТАЛЬНЫЕ И ДИАГОНАЛЬНЫЕ АНАЛОГИИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодичность электронных конфигураций свободных атомов порождает периодичность свойств химических элементов и приводит к появлению различных аналогий в системе элементов.

Наиболее ярко выражено, безусловно, сходство химических элементов, объединенных в одном вертикальном столбце — в подгруппе системы. С позиций теории электронной структуры атомов это объясняется одинаковым числом валентных электронов в атомах и одинаковым их распределением по атомным орбиталям. Примером могут служить валентные электронные конфигурации атомов элементов подгруппы азота и фосфора, отличающиеся друг от друга лишь последовательным возрастанием значений главного квантового числа:



Между тем всегда следует иметь в виду, что элементы, стоящие в одном и том же вертикальном столбце периодической системы, проявляют не только большое сходство, но и существенные различия. Сходство в поведении этих элементов часто оказывается лишь формальным (касающимся, например, сходных форм наиболее важных химических соединений — гидридов, оксидов, галогенидов и др.), не подкрепленным близостью конкретных химических характеристик. Иными словами, элементы одной и той же подгруппы могут не быть функциональными аналогами. Чтобы убедиться в этом, достаточно сравнить свойства родоначальника подгруппы и элемента, который ее завершает. Так, свойства аммиака (NH_3) несопоставимы со свойствами малостабильного висмута (BiH_3); основному оксиду Bi_2O_3 нет подобных среди оксидов азота; в химии трехвалентного висмута большое место занимают разнообразные соли, не имеющие прототипов в химии азота; висмут образует молекулярные структуры на основе высоких координационных чисел, тогда как для азота максимальная координация оказывается

лишь тетраэдрической и т. д. Принципиальные различия между элементами одной и той же подгруппы обусловлены рядом причин, среди которых ведущую роль играет последовательное появление занятых и (или) вакантных *d*- и *f*-электронных состояний в характеристике электронных конфигураций атомов по мере увеличения порядкового номера элементов в подгруппе (с. 230).

В горизонтальных строках — периодах системы — происходит последовательное увеличение числа наружных электронов в атомах и скачкообразное изменение типа атомных орбиталей, заселяющихся электронами. Это приводит, естественно, к различию в химическом поведении элементов одного и того же периода. И тем не менее эти элементы сохраняют известное сходство, особенно отчетливо проявляющееся в ряду однотипных (по электронному строению атомов) элементов. Показательными в этом отношении примерами являются особые свойства *s*- и *p*-элементов II периода (Li—F), не имеющие места в химии всех остальных элементов главных подгрупп, повышенная окислительная способность высших окисленных форм *p*-элементов IV периода по сравнению с элементами этих же подгрупп (Cl
I, S<Se>Te, P<As>Sb и т. д.), неустойчивость соединений *p*-элементов VI периода, включающих цент-

ральные атомы в степенях окисления, равных номеру группы (Tl,⁺³ Pb,⁺⁴ Bi,⁺⁵ Po,⁺⁶ At,⁺⁷), близкие координационные числа атомов однотипных элементов одного и того же периода в образуемых ими молекулярных структурах и т. д. (Все эти явления будут подробно рассмотрены в главе 8.)

Помимо сходства, проявляемого химическими элементами в вертикальных и горизонтальных столбцах периодической системы, существует аналогия в свойствах элементов, расположенных на ее диагональных сечениях:

							J ₁ ,эВ
			F				17,4
		O		Cl			13,3
	N		S		Br		12,2
	C	P		Se	I		10,5
B		Si	As		Te	At	8,9
Be	Al		Ge	Sb		Po	8,4
Li	Mg	Ga		Sn	Bi	(EkPo)	6,7
	Na	Ca	In		Pb	(EkBi)	6,1
		K	Sr	Tl		(EkPb)	5,4
			Rb	Ba		(EkTl)	4,7
			Cs	Ra			5,6
				Er			4,0

Элементы, находящиеся на одной и той же диагонали системы (например, O и Cl; Li, Mg, Ga, Sn и Bi), принадлежат, естественно, к различным группам и различным периодам; их атомы содержат неодинаковое число наружных электронов и на орбиталях, отличающихся значениями главного квантового числа. Поэтому в диагональной серии почти нет сходства форм соединений и идентичности наборов степеней окисления, но часто проявляется близость элементов по их химической функции. Диагональная аналогия — это прежде всего аналогия функциональная. Элементы одной и той же диагональной серии сходны по своему функциональному, качественному, химическому содержанию. При описании свойств элементов диагональной серии отчетливо проявляются общие характеристики, роднящие эти элементы функционально, несмотря на существенные различия в формах образуемых ими соединений и в особенностях их молекулярного строения. Приведем несколько примеров: элементы диагональной серии — углерод, фосфор, селен, иод — образуют высшие оксиды (CO_2 , P_2O_5 , SeO_3 , I_2O_7), которые являются исключительно кислотными; то же самое можно сказать и об азоте, сере и бrome. Элементы диагональной серии — бор, кремний, мышьяк, теллур, астат — образуют на своих высших ступенях окисления кислородсодержащие кислоты, являющиеся сравнительно слабыми электролитами. Оксиды элементов диагональной серии — бериллия, алюминия, германия, сурьмы, полоний — амфотерны; оксиды элементов диагональной серии — натрия, кальция, индия, свинца — проявляют основные свойства, так же как и оксиды калия, стронция, таллия. Не вызывает сомнений особая функциональная близость кислорода и хлора, обладающих в состоянии простых веществ практически одинаковой окислительной способностью и т. д. Основная причина проявления диагональных аналогий заключается в том, что атомы элементов одной и той же серии обладают очень близкими (иногда совпадающими) значениями первых потенциалов ионизации, средние значения которых для диагональных серий указаны в вышеприведенной схеме. В свою очередь примерное постоянство значений J_1 в пределах диагональной серии объясняется тем, что по подгруппе сверху вниз первый потенциал ионизации уменьшается, а по периоду системы слева направо — увеличивается. В результате взаимной компенсации этих двух тенденций значение первого потенциала ионизации остается примерно постоянным (точнее, мало изменяется) по направлению той или иной диагонали, проходящей в системе «слева — вниз — направо». Близость значений J_1 для атомов элементов одной и той же диагональной серии предопределяет их функциональное сходство.

Следовательно, наблюдаемые сходства и различия элементов в пределах вертикальных, горизонтальных или диагональных сечений периодической системы обязаны своим происхождением состоянию валентных электронов соответствующих атомов.

Мы кратко рассмотрели только некоторые, наиболее важные

аспекты принципа периодичности. Но даже из такого обзора можно сделать лишь один вывод: периодический закон и периодическая система химических элементов являются фундаментальным обобщением, не имеющим себе равных в современной науке. Н. Бор писал, что периодическая система — это путеводная звезда для исследователей в области химии, физики, минералогии, техники, а также биологии. Периодическая система элементов пролила яркий свет на огромное число экспериментальных фактов, она указала единый путь, объединяющий химию и физику, который проходит через принцип Паули и квантовомеханическую теорию электронных оболочек атомов и молекул, являющихся в свою очередь теоретическим обоснованием периодической системы. Периодический закон — это квинтэссенция химической науки, это основа, позволяющая осмыслить необозримый фактический материал и открывающая истоки новых открытий и обобщений.

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛ

1. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ

Химическую связь определяют как взаимодействие двух или нескольких атомов, обуславливающее образование устойчивой многоатомной системы (молекула, радикал, молекулярный ион, комплекс, кристалл и т. д.). Существенная особенность такого взаимодействия состоит в том, что оно приводит к перестройке электронных оболочек связывающихся атомов. Для этой перестройки характерно прежде всего обобществление валентных электронов, а также (в случае различных атомов) перенос валентного электронного заряда от одних атомов к другим. Сразу же отметим, что обобществление валентных электронов связывающихся атомов является самой общей чертой химической связи. При взаимодействии одинаковых атомов это обобществление не сопровождается переносом заряда¹. Перенос же электронов без хотя бы частичного их обобществления (случай предельно ионных соединений) в природе никогда не реализуется.

Электронный характер химической связи неизбежно приводит к выводу о ее квантовомеханической природе. Так же как и теория электронного строения атомов, теория химической связи учитывает корпускулярно-волновой дуализм электронов и базируется на квантовой механике. Современная теория химической связи представляет собой одновременно и теорию электронного строения молекул и кристаллов. В этой книге мы не будем обсуждать специфику химической связи в твердых телах с присущими им кооперативными эффектами и ограничимся лишь свободными или квазиизолированными молекулярными системами, включающими сравнительно небольшое число атомов (например, молекула H_2O , катион $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе, анион $[\text{BF}_4]^-$ в кристаллической структуре KBF_4 и т. д.).

Для развития представлений о природе химических соединений и их реакционной способности используется физическая теория электронной структуры молекулы. Несмотря на всю свою математическую сложность, эта теория необходима при решении многочисленных проблем молекулярной физики, химии, биологии. Последние полтора-два десятилетия ознаменовались появлением и широким применением новых физических методов исследования химических соединений. Здесь имеются в виду резонансные методы,

¹ Исключением является, например, образование молекулы озона O_3 .

включающие спектроскопию электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, ядерного гамма-резонанса, методы рентгеновской, фотоселекционной и рентгеноэлектронной спектроскопии и др. Эти методы позволяют экспериментально изучать тончайшие особенности молекулярной структуры. Интерпретация полученных этими методами результатов требует от теории химической связи объяснений физической природы электронных взаимодействий в молекулярных системах с учетом индивидуальных особенностей их электронной структуры.

Несмотря на все многообразие химических связей, их можно (и должно) описывать с позиций единой квантовомеханической теории. Это единство принципов теории электронного строения молекулярных систем обнаруживается уже при выяснении важнейшего вопроса о причинах возникновения химических связей.

Вопрос о том, почему образуются молекулы, очень сложен. Попытаемся осветить его лишь в общих чертах. Бесспорно, что главной причиной возникновения химических связей между атомами и тем самым причиной образования молекулы является понижение полной энергии системы при переходе от свободных, не взаимодействующих атомов к молекуле. В соответствии с *теоремой вириала* изменение полной энергии (ΔE) всегда складывается из изменения потенциальной (ΔV) и кинетической (ΔT) энергии:

$$\Delta E = \Delta V + \Delta T,$$

причем изменение кинетической энергии всегда противоположно по знаку и составляет половину изменения потенциальной энергии:

$$\Delta T = -\frac{1}{2} \Delta V$$

Это означает, что

$$\Delta E = \frac{1}{2} \Delta V,$$

т. е. изменение полной энергии одинаково по знаку и равно половине изменения потенциальной энергии. Все это позволяет сделать следующий общий вывод: 1) при сближении атомов их валентные электронные облака взаимно проникают друг в друга, перекрываются (образуется область перекрывания, или область связывания); 2) при таком сближении атомов суммарная потенциальная энергия электронов и ядер понижается; 3) это вызывает сопутствующее понижение полной энергии, обеспечивающее экзотергетическое образование химических связей между атомами и возникновение молекулы в целом. Очень важный момент в явлении химической связи состоит в том, что обобществление (в результате перекрывания) валентных электронов взаимодействующих атомов вызывает новый эффект — интерференцию электронной плотности на валентных орбиталях, вызванную их перекрыванием. Понижение энер-

гии при интерференции валентных электронов представляет собой физическую первопричину возникновения химической связи в молекуле. Интерференционный эффект обеспечивает перенос зарядовой плотности поделенных (между взаимодействующими атомами) валентных электронов из области атомов в область связи, и энергия интерференции обеспечивает образование связи между ними.

Еще раз подчеркнем, что причина возникновения химических связей в любых молекулах всегда одна и та же, вне всякой зависимости от того, каким образом эти связи образуются и какова их электронная структура.

В самом общем подходе к описанию структуры молекулы она представляется как совокупность ядер и электронов¹. Состояние каждого электрона в ней определяется положением всех ядер и состояниями всех остальных электронов. Другими словами, квантовомеханическая теория молекулы может обойтись без представлений об атомах, составляющих молекулу. Но понятие об атомах, составляющих молекулу, применяется в химии со столь большим успехом, что отказаться от этого следовало бы только в том случае, если бы несостоятельность такого понятия была убедительно продемонстрирована. Традиция — представлять молекулу на основе понятий атомов и связей между ними — хотя и произвольна по своей сути, но отвечает требованиям наглядной и вместе с тем надежной интерпретации электронной структуры молекулы.

В теории электронного строения молекул с успехом используется так называемое валентное приближение. Оно предполагает, что при образовании молекулы существенному изменению подвергаются лишь состояния валентных электронов взаимодействующих атомов, тогда как состояния их внутренних (остовных) электронов при этом не изменяются. На самом деле это не так. Но так как решающего влияния на свойства образующихся связей остовные электроны непосредственно не оказывают, в первом приближении их можно не учитывать.

В квантовомеханической теории молекулы одно из центральных мест занимает вопрос о локализации химических связей. Наиболее общими и физически обоснованными являются представления о полностью делокализованных химических связях, т. е. о таких связях, когда каждая пара связевых электронов охватывает в принципе все ядра (атомные остовы) молекулы. В двухатомных молекулах химические связи охватывают только два ядра и являются, естественно, полностью локализованными двухцентровыми связями (другими они просто не могут быть). В многоатомных молекулах в принципе делокализованные химические связи лишь с той или иной степенью точности можно считать локализованными. Локализация

¹ Ядра составляющих молекулу атомов не являются неподвижными в пределах молекулы. Они совершают колебательные движения относительно своих равновесных положений. В дальнейшем мы будем использовать представления о равновесной ядерной конфигурации молекул, не учитывая колебательные движения ядер.

двух электронов связи в поле только двух ядер (из большого их числа в многоатомной молекуле) отвечает двухцентровому взаимодействию между двумя конкретными атомами в этой сложной молекуле.

Одной из актуальных проблем теории химической связи остается решение вопроса о том, насколько возможна двухцентровая локализация каждой двухэлектронной химической связи в многоэлектронной и многоцентральной молекуле, насколько истинны удобные и традиционные для химии представления о локализованных двухцентровых двухэлектронных связях в сложной молекуле. Общий вывод в этом отношении таков: локализация двухатомных связей характерна и для многоатомных молекул. Например, в молекуле $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ одна пара электронов локализована в основном в двухцентральной связи $\text{H}-\text{C}$, а три другие электронные пары — в двух-

центральной связи $\text{C}\equiv\text{N}$. В молекуле $\text{F}-\text{N}\equiv\text{O}$ одна пара электронов локализована почти полностью в двухцентровом взаимодействии $\text{F}-\text{N}$, а две (или три) другие электронные пары — в двухцентровом взаимодействии $\text{N}\equiv\text{O}$. В октаэдрической молекуле CrF_6 все шесть связевых электронных пар полностью делокализованы в поле всех семи невалентных атомных остовов, и лишь условно можно говорить о том, что каждая двухцентровая связь $\text{Cr}-\text{F}$ обеспечивается своей электронной парой.

Общим здесь является следующее: чем менее симметрична молекула и чем сильнее различаются составляющие ее атомы по значениям орбитальных энергий своих валентных электронов, тем отчетливее выражается локализация связевых электронных пар в двухцентровых фрагментах молекулы; в электронной же структуре молекулы с высокой симметрией и одинаковыми лигандами локализация почти не имеет места.

Итак, делокализованный характер химических связей в многоатомных молекулах является общей отличительной чертой их электронной структуры. Ассоциация единичной связи и двухцентрового взаимодействия возможна лишь в некоторых (хотя и не таких редких) случаях, когда связевая электронная пара целиком или преимущественно локализована в пределах соответствующего двухцентрового фрагмента молекулы. Такая ассоциация тем не менее всегда приближенна, и выяснить, насколько это приближение удовлетворительно, можно лишь при детальном исследовании электронной структуры молекулы.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

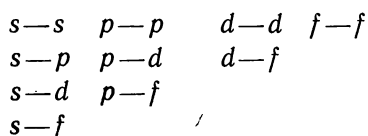
Классификация химических связей непростая и неоднозначная. Строго обоснованная классификация химических связей исходит из их электронной структуры¹. По электронному строению и свой-

¹ См.: Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л., 1976, с. 8.

ствам химические связи можно разделить на три категории, хотя резких границ между этими типами химических связей, разумеется, нет. Первые две категории включают делокализованные химические связи и отличаются друг от друга особенностями делокализации связевой электронной плотности; это *орбитальные* (например, NO, $B_3N_3H_6$) и *координационные связи* (например, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[CuCl_4]^{2-}$). Третья категория включает *валентные связи*, которые имеют локализованный двухцентровой характер; каждая такая связь соединяет в молекуле (например, NH_3 , CF_4) только два атома, и ее электронная плотность, как считают, не распространяется на взаимодействия между другими атомами. По своему происхождению валентные связи неодинаковы. Одиночная валентная связь представляет собой двухэлектронное взаимодействие и образуется за счет двух спаренных электронов при их обобществлении двумя атомами. Поэтому очевидно, что возможны три механизма возникновения такой связи: ковалентный (1 : 1), при котором каждый из двух атомов предоставляет по одному неспаренному электрону на образование связи, донорно-акцепторный (0 : 2), при котором связь образуется в результате взаимодействия вакантной валентной орбитали центрального атома и электронной пары лиганда, и дативный (2 : 0), отвечающий образованию связи при взаимодействии электронной пары центрального атома и вакантной валентной орбитали лиганда. Типичными примерами являются ковалентная связь в молекуле F_2 , донорно-акцепторная связь между атомом В (вакантная орбиталь) и анионом F^- (электронная пара) в молекуле BF_4^- и дативная связь между атомом N (электронная пара) и катионом H^+ (вакантная орбиталь) в ионе NH_4^+ .

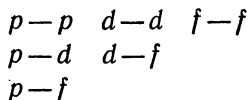
Двухэлектронная двухцентровая связь чаще всего образуется в результате ковалентного взаимодействия и значительно реже в результате донорно-акцепторного или дативного взаимодействия. При прочих равных условиях ковалентная связь значительно прочнее донорно-акцепторной или дативной.

Одиночные валентные связи отличаются друг от друга по типу пространственного распределения связевой электронной плотности между двумя атомами. Валентные атомные орбитали имеют различную форму, и поэтому их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания различают σ -, π и δ -связи. Электронная плотность σ -связи имеет аксиальную симметрию относительно линии связи; она образуется при взаимодействии любых атомных орбиталей:

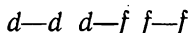


Наибольшая электронная плотность σ -связи находится на линии связи.

Электронная плотность π -связи распределяется симметрично по обе стороны от линии связи; она образуется при взаимодействии атомных p -, d - и f -орбиталей и никогда не включает s -орбитали:



Электронная плотность δ -связи распределяется симметрично в четырех областях пространства вне линии связи; она образуется очень редко и при взаимодействии только d - или f -орбиталей атомов:



Электронная плотность и π -, и δ -связи равна нулю на линии, соединяющей центры двух взаимодействующих атомов.

В соответствии с запретом Паули между двумя атомами максимально может образоваться только одна связь σ -типа, две связи π -типа и одна связь δ -типа. Это означает, что в принципе между двумя конкретными атомами в молекуле могут возникать двухцентровые связи различной кратности: ординарные, образованные одной электронной парой, двойные — двумя электронными парами, тройные — тремя электронными парами и, наконец, четверные — четырьмя электронными парами. Ординарная связь, как правило, является σ -взаимодействием, двойная — $(\sigma + \pi)$ -взаимодействием, тройная — $(\sigma + \pi_1 + \pi_2)$ -взаимодействием и четверная — $(\sigma + \pi_1 + \pi_2 + \delta)$ -взаимодействием. Кратность является важной характеристикой двухцентральной связи, отвечающей эффективному числу участвующих в этой связи валентных электронов. Указанные характеристики полезны не только при описании электронной структуры локализованных между двумя центрами (валентных) связей, но и при описании природы и особенностей делокализованных связей.

Кратность двухцентральной связи часто оказывается нецелочисленной, когда в молекуле электронная пара соединяет не два, а несколько атомов одновременно и тем самым вносит дробный (меньше единичного) вклад в каждое двухцентровое взаимодействие из числа тех, которые она реализует.

3. СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

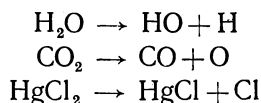
В этом разделе мы рассмотрим главные свойства двухцентровых связей в молекулах, не вдаваясь в подробности локализованного или делокализованного распределения валентной электронной плотности.

Энергия связи. Самой важной характеристикой химической связи является ее энергия¹. Энергия связи (ординарной или крат-

¹ Энергии связи обычно не приписывают никакого знака; под энергией связи понимают как эндоэнергетический эффект ее разрыва, так и экзоэнергетический эффект ее образования.

ной) в двухатомной молекуле равна энергии диссоциации этой молекулы на два свободных невозбужденных атома, или, что то же самое, энергии образования молекулы из двух свободных невозбужденных атомов. Для многоатомной молекулы следует строго разграничивать две разные характеристики: среднюю энергию некоторой двухцентральной связи в молекуле и реальную энергию разрыва этой связи. Средняя энергия двухцентральной связи $A-B$ в молекуле AB_k определяется как частное от деления энергии образования молекулы из изолированных невозбужденных атомов (суммарной энергии всех связей в молекуле) на число k существующих в ней одинаковых двухцентровых связей. Например, исходя из экспериментально определенных значений суммарной энергии всех связей в молекулах H_2O (928,2 кДж), CO_2 (1608,6 кДж), $HgCl_2$ (445,2 кДж), нетрудно определить значение средней энергии двухцентральной связи $O-H$ (464,1 кДж), $C-O$ (804,3 кДж), $Hg-Cl$ (222,6 кДж).

Реальная энергия разрыва двухцентральной связи равна, очевидно, энергетическому эффекту соответствующего процесса, например:



В общем случае реальная энергия разрыва двухцентральной связи не равна ее среднему значению в молекуле. Так, энергия разрыва одной связи $O-H$ в молекуле H_2O равна 493,5 кДж, а энергия разрыва связи $O-H$ в остающемся радикале OH равна 434,7 кДж. Обе эти цифры отличны от среднего значения (464,1 кДж), но их сумма в точности равна, естественно, удвоенному среднему значению. Аналогично для молекулы $HgCl_2$ энергии последовательного разрыва обеих связей $Hg-Cl$ составляют 340,2 и 109,2 кДж и значительно отличаются от среднего значения 222,6 кДж, а энергии последовательного разрыва обеих связей $C-O$ в молекуле CO_2 составляют 533,4 и 1075,2 кДж и сильно отличаются от среднего значения 804,3 кДж.

Причина отличия реальной энергии разрыва двухцентральной связи от среднего значения состоит в том, что после разрушения первой связи электронная структура остающегося изолированного фрагмента перестраивается по-другому по сравнению с электронной структурой этого же фрагмента в составе молекулы (конкретных причин такой перестройки может быть несколько). Причем, чем значительнее такая перестройка, тем сильнее отличается реальная энергия разрыва двухцентральной связи от среднего значения.

В тех случаях, когда в молекуле AB_k двухцентровые связи $A-B$ неодинаковы (так, в PF_5 три экваториальные связи $P-F$ не эквивалентны двум лежащим выше и ниже этой плоскости апикальным $P-F$ -связям), определить указанным способом среднюю энергию связи каждого типа становится невозможным, и для решения такой задачи требуются дополнительные предположения. Ситуа-

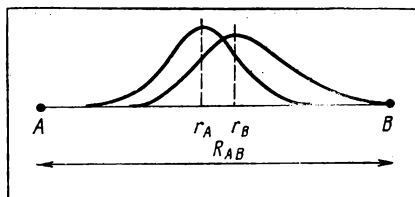
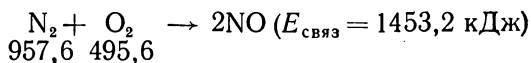


Рис. 11. Схема перекрытия валентных орбиталей атомов А и В при образовании двухцентральной связи А—В.

ция становится еще более сложной для молекул, включающих двухцентровые связи разных видов (например, связи Н—С и С—N в молекуле HCN или связи Р—О и Р—Cl в молекуле POCl_3 и т. д.).

Энергии связей в молекулах определяют не только их устойчивость, но и реакционную способность. Суммарная энергия свя-

зей в реагирующих молекулах оказывает непосредственное влияние на энергию активации реакции. Протекание реакции вовсе не требует полного разрушения всех исходных молекул на свободные атомы (в состоянии активированного комплекса новые связи образуются задолго до разрушения всех исходных связей), поэтому значение энергии активации реакции, как правило, намного меньше суммарной энергии связей в реагирующих молекулах. Но между этими двумя величинами существует отчетливая зависимость, а именно: величина $E_{\text{акт}}$ всегда симбатна величине $E_{\text{связ}}$ (существуют даже приближенные эмпирические правила). Например, при прочих равных условиях величина $E_{\text{акт}}$ для реакции



намного меньше величины $E_{\text{акт}}$ для реакции:



Длина связи. Длины связей, т. е. межъядерные расстояния в молекулах, находятся в строгом соответствии с эффективными размерами входящих свободных атомов, точнее, с пространственными характеристиками взаимодействующих валентных атомных орбиталей. При образовании молекулы атомы сближаются друг с другом на столь малые расстояния, что их валентные электронные облака (орбитали) взаимно проникают друг в друга, перекрываются. Энергии образующихся в молекуле связей тем выше и сама молекула в целом тем прочнее, чем сильнее перекрываются валентные орбитали взаимодействующих атомов¹. Именно поэтому длина двухцентральной связи непосредственно определяется пространственными характеристиками взаимодействующих валентных орбиталей. На рисунке 11 схематически показано перекрытие валентной орбитали атома А с валентной орбиталью атома В при образовании двухцентральной связи А—В с межъядерным расстоянием R_{AB} . Как правило, длина связи А—В близка сумме условных орбиталь-

¹ При образовании молекулы сближение атомов ограничено возрастанием межэлектронного и межъядерного отталкивания.

ных радиусов (с. 77) взаимодействующих валентных атомных орбиталей:

$$R_{AB} \approx r_A + r_B$$

Причем длина связи А—В может быть как несколько больше этой суммы, так и меньше ее, например:

	R_{AB} , нм	$r_A + r_B$, нм	
H ₂	0,074	0,106	(1sH = 0,053; 1sH = 0,053)
N ₂	0,110	0,098	(2pN = 0,049; 2pN = 0,049)
Li ₂ (газ)	0,268	0,318	(2sLi = 0,159; 2sLi = 0,159)
CO	0,113	0,101	(2pC = 0,060; 2pO = 0,041)
BF	0,126	0,114	(2pB = 0,078; 2pF = 0,036)

Длины двухцентровых связей с невысокими степенями ионности и непременно с одинаковой кратностью подчиняются правилу аддитивности:

$$R_{AB} = \frac{1}{2} (R_{AA} + R_{BB})$$

В частности, длина ординарной связи C—Cl (0,176 нм) равна полусумме длин ординарных связей C—C (0,154 нм) и Cl—Cl (0,198 нм); длина двойной связи N=O (0,121 нм) приблизительно равна полусумме длин двойных связей N=N (0,119 нм) и O=O (0,121 нм); длина тройной связи C≡N (0,116 нм) — полусумме длин тройных связей C≡C (0,120 нм) и N≡N (0,110 нм). На основе этого приближенного правила было сформулировано понятие ковалентного радиуса атома для случая ординарных связей (табл. 6). Пользуясь значениями атомных ковалентных радиусов, можно оценивать длины двухцентровых связей, обладающих сравнительно невысокой степенью ионности. При этом длина ординарной связи может быть приравнена сумме ковалентных радиусов двух соответствующих атомов; для оценки же длины двойной или тройной связи эта сумма должна быть уменьшена примерно на 0,015—0,020 нм или на 0,030—0,035 нм соответственно. Для оценки длин двухцентровых связей с высокой степенью ионности необходимо вводить дополнительные поправки, определяемые разностью электроотрицательностей взаимодействующих атомов, поскольку возрастание степени ионности связей вызывает, как правило, укорочение межъядерного расстояния по сравнению со значением, ожидаемым на основе ковалентных атомных радиусов. Ковалентные радиусы следует строго отличать от ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, которые имеют значительно большие значения и отражают природу межмолекулярных взаимодействий.

Силовая постоянная связи. Ядра атомов в молекулярной системе не находятся в покое по отношению друг к другу, а колеблются (с определенной частотой) относительно своих равновесных позиций. Это можно обнаружить по инфракрасным спектрам или спект-

Таблица 6

Ковалентные радиусы атомов

Атом	R, нм	Атом	R, нм
C	0,077	Ge	0,122
N	0,070	As	0,121
O	0,066	Se	0,117
F	0,064	Br	0,114
Si	0,117	Sn	0,140
P	0,110	Sb	0,141
S	0,104	Te	0,137
Cl	0,099	I	0,133

рам комбинационного рассеяния. Существуют два вида колебаний: деформационные, сопровождающиеся изменением геометрии молекулы, и валентные, при которых ядра совершают колебательные движения по линиям двухцентровых связей, сближаясь и отдаляясь друг от друга. Валентные колебания прямо отражают электронную структуру и прочность связей между атомами в молекуле и характеризуются силовой постоянной k , которая связана с частотой валентных колебаний ν следующей зависимостью: $\nu \sim \sqrt{k}^1$.

Все три упомянутых свойства двухцентрорвой связи связаны друг с другом и с кратностью связи. При увеличении кратности связи ее энергия и силовая постоянная увеличиваются, а длина уменьшается. Увеличение длины связи всегда служит указанием на уменьшение ее кратности, энергии и силовой постоянной. Увеличение энергии или силовой постоянной связи симбатны друг другу и одновременно указывают на возрастание кратности связи и ее укорочение. Для иллюстрации этих положений в таблице 7 приведены некоторые типичные примеры.

Ни одно из этих соотношений по большей части не является линейным. В частности, увеличение кратности связи вдвое или втрое вовсе не вызывает увеличения ее энергии ровно в два или три раза: энергия связи одного и того же вида растет медленнее, чем ее кратность, по причине возрастающего дестабилизирующего влияния межэлектронного отталкивания. В общем случае зависимости между свойствами двухцентровых связей носят нелинейный характер.

Степень ионности и дипольный момент связи. Связь между двумя разными атомами (гетероатомная, или гетероядерная) в отличие от связи между одинаковыми атомами (гомоатомной, или гомоядерной) характеризуется неравномерностью пространственного распределения электронной плотности между взаимодействующими центрами. В теории химической связи это находит свое

¹ \sim — математический знак пропорциональности.

Таблица 7

Длины, энергии, силовые постоянные
и кратности некоторых двухцентровых связей

Связь	Кратность	E , кДж	R_{AB} , нм	k , Н/нм
B—H	1	331,8	0,124	$2,8 \cdot 10^{-9}$
C—H	1	415,8	0,112	$4,1 \cdot 10^{-9}$
N—H	1	390,6	0,105	$6,0 \cdot 10^{-9}$
O—H	1	466,2	0,097	$7,1 \cdot 10^{-9}$
F—H	1	567	0,092	$8,8 \cdot 10^{-9}$
C—O	1	378	0,140	$4,9 \cdot 10^{-9}$
C=O	2	777	0,119	$12,3 \cdot 10^{-9}$
C≡O	3	1075,2	0,113	$18,6 \cdot 10^{-9}$
F—F	1	155,4	0,144	$4,5 \cdot 10^{-9}$
O=O	2	495,6	0,121	$11,4 \cdot 10^{-9}$
N≡N	3	957,6	0,110	$22,4 \cdot 10^{-9}$
O=O	2	495,6	0,121	$11,4 \cdot 10^{-9}$
N≡O	2,5	480,4	0,115	$15,5 \cdot 10^{-9}$
C≡O	3	1075,2	0,113	$18,6 \cdot 10^{-9}$
B=N	2	655,2	0,128	$8,1 \cdot 10^{-9}$
C≡N	2,5	789,6	0,118	$15,8 \cdot 10^{-9}$
N≡N	3	957,6	0,110	$22,4 \cdot 10^{-9}$

отражение в степени ионности двухцентральной связи, равной нулю для гомоатомного взаимодействия и отличной от нуля для гетероатомного.

Степень ионности связей в молекулах оказывает существенное влияние на природу химических соединений. Молекулы CO и N₂ обладают сходной электронной структурой, что проявляется в небольших различиях в кратности, энергии и длине существующих в них двухцентровых связей. Но отличная от нуля степень ионности связи в гетероатомной CO в противоположность гомоатомной N₂ делает свойства оксида углерода (II) и молекулярного азота несколько разными. Необходимо количественно характеризовать степень ионности двухцентральной связи как самый важный признак распределения электронного заряда связи в пространстве между двумя взаимодействующими центрами. Это нужно для понимания энергетических характеристик и реакционной способности молекул.

Для определения степени ионности связи используются различные эмпирические соотношения, среди которых главное место занимает предложенная Л. Полингом концепция электроотрицательности (с. 11). В соответствии с этой концепцией существует при-

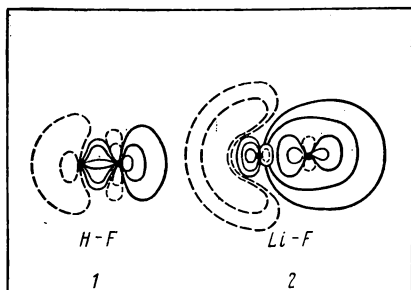


Рис. 12. Распределение электронной плотности в молекулах HF—1 и LiF—2; сплошные линии — накопление электронного заряда, пунктирные линии — убыль электронного заряда.

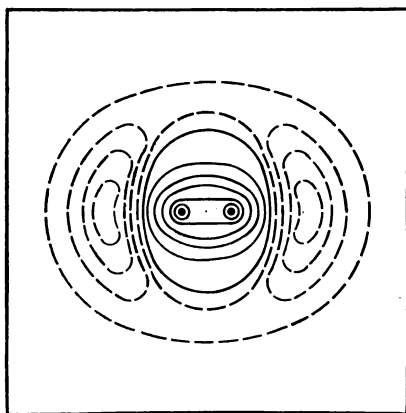


Рис. 13. Распределение электронной плотности в молекуле H_2 .

атомных молекулах HF и LiF, причем для большей наглядности показано изменение распределения электронной плотности в каждой молекуле по сравнению с соответствующими двумя (H и F или Li и F) свободными атомами. Хорошо видно, что смещение валентного электронного заряда в сторону более электроотрицательного атома F значительно сильнее выражено в молекуле LiF по сравнению с молекулой HF. В гомоатомных же молекулах с нулевой степенью ионности связей такое смещение вообще не происходит (H_2 , рис. 13).

Наиболее точной физической характеристикой связи, отражающей ее степень ионности, является дипольный момент связи. Дипольный момент μ_{AB} связи A—B можно определить как произведе-

ближенная зависимость между степенью ионности связи A—B и разностью электроотрицательностей атомов A и B. Оно выражается в том, что степень ионности изменяется симбатно с разностью ($\chi_A - \chi_B$): чем больше эта разность, тем выше степень ионности, и наоборот. Для гомоатомной связи степень ионности одновременно с разностью электроотрицательностей превращается в нуль. Рассмотрим в качестве примера две молекулы HF и LiF. Первый потенциал ионизации, энергия сродства к электрону и электроотрицательность наибольшие для атома F, наименьшие для атома Li и промежуточные для атома H:

J_1 , эВ	ϵ	χ
Li 5,39	0,54	0,97
H 13,60	0,75	2,20
F 17,42	3,45	4,10

Различие в этих характеристиках для пары Li—F значительно больше, чем для пары H—F. Поэтому степень ионности связи Li—F существенно выше, чем для связи H—F. На рисунке 12 представлены контурные диаграммы распределения электронной плотности в двух

ние эффективного заряда $\delta_{A, B}$ атома А или В¹ в единицах заряда электрона ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл) на межъядерное расстояние R_{AB} :

$$\mu_{AB} = 4,8 \cdot \delta_{A, B} \cdot R_{AB} \text{ (в единицах Дебая)}$$

Поэтому измерение дипольного момента связи дает количественную информацию о распределении ее электронного заряда.

Вновь обратимся к молекулам HF и Li F:

	$(\chi_A - \chi_B)$	μ_{AB}, D	$R_{AB}, \text{нм}$	$\delta_{A, B}$
HF	1,90	1,9	0,092	0,43
LiF	3,13	6,3	0,156	0,84

Дипольный момент связи Li—F намного выше по сравнению с H—F; эффективные заряды на атомах Li (+0,84) и F (—0,84) в LiF почти вдвое больше, чем на атомах H (+0,43) и F (—0,43) в HF. Это означает, что степень ионности связи Li—F (0,84, или 84%) значительно выше степени ионности связи H—F (0,43, или 43%), что хорошо согласуется с резким увеличением разности электроотрицательностей при переходе от HF (1,90) к LiF (3,13).

В физическом эксперименте измеряется дипольный момент не двухцентральной связи, а молекулы в целом. Ясно, что в случае двухатомной молекулы ее дипольный момент отражает момент существующей в ней связи. Дипольный момент многоатомной молекулы равен векторной сумме моментов всех ее двухцентральных связей. Поэтому измеренный дипольный момент многоатомной молекулы не всегда позволяет определить моменты двухцентральных связей. Например, молекулярный дипольный момент CO₂ равен нулю. Но это вовсе не означает, что дипольный момент каждой двухцентральной связи C=O тоже равен нулю и что нулю равна ее степень ионности. В линейной молекуле CO₂ дипольные моменты обеих двухцентральных связей полностью компенсируют друг друга:



Суммарный молекулярный дипольный момент оказывается равным нулю.

Еще большие трудности возникают в интерпретации дипольного момента многоатомных молекул с валентными неподеленными электронными парами. Так, две изоструктурные тригонально-пирамидальные молекулы NH₃ и NF₃ (рис. 14) имеют дипольные моменты, равные 1,5 D и 0,2 D соответственно. Вычисленные отсюда дипольные моменты двухцентральных связей N—H (1,33 D) и N—F

¹ В изолированной двухцентральной связи А—В эффективные заряды на атомах А и В одинаковы по абсолютному значению. Дипольный момент — величина векторная; условно за направление вектора дипольного момента связи принимают направление от атома с положительным эффективным зарядом к атому с отрицательным зарядом (вектор направлен в сторону отрицательного конца диполя).

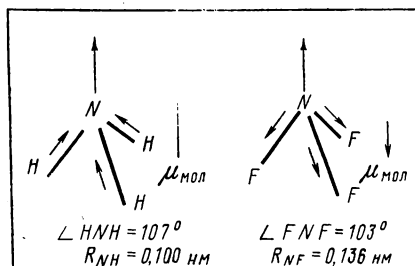


Рис. 14. Диаграмма, представляющая молекулярный дипольный момент NH_3 и NF_3 в виде векторной суммы моментов трех двухцентровых связей и момента неподеленной электронной пары.

ние суммарного момента NH_3 . В молекуле же NF_3 дипольный момент каждой двухцентровой связи N—F направлен к более электроотрицательному атому F и тем самым «противоположен» моменту неподеленной электронной пары; происходящая компенсация объясняет невысокое значение суммарного момента NF_3 , который, таким образом, не соответствует большой степени ионности двухцентровых связей N—F .

В реальных молекулах и кристаллах даже при сравнительно высокой степени ионности двухцентровых связей эффективные заряды на атомах весьма невелики. Молекулы и кристаллы с предельно ионным характером межатомных связей полностью отсутствуют. Поэтому выражение «ионная связь» следует понимать просто как лаконичное описание связей с высокой степенью ионности (например, в щелочно-галогидных кристаллах). Принцип электронейт-

(0,15 D), а также вывод о большей степени ионности связи N—H по сравнению со связью N—F совершенно неверны. В молекулах NH_3 и NF_3 на атоме N локализована валентная неподеленная электронная пара, вносящая большой вклад в суммарный молекулярный дипольный момент. Причем в молекуле NH_3 дипольный момент каждой двухцентровой связи N—H направлен к более электроотрицательному атому N и тем самым «одинаков по знаку» с моментом неподеленной электронной пары; это объясняет большое значение

Таблица 8

Длины и энергии двухцентровых связей

Молекула или ион	$R_{\text{N—H}}$, нм	$E_{\text{N—H}}$, кДж
NH_3	0,101	394,8
NH_4^+	0,103	—
N_2H_4	0,102	415,8
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	0,107	—
NH	0,104	411,6
NH_2	0,103	411,6
HNCS	0,101	—
HNCO	0,100	—
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,104	—
HN_3	0,102	415,8

Таблица 9

Молекула	R , нм	E , кДж
XeF ₂	0,198	134,4
XeF ₄	0,194	130,2
XeF ₆	0,191	126

ральности Л. Полинга гласит: устойчивые молекулы и кристаллы имеют такое электронное строение, при котором эффективный заряд каждого атома невелик и чаще всего лежит в интервале между -1 и $+1$. Это, разумеется, не исключает существования многоатомных молекулярных систем с большими электростатическими зарядами (PO_4^{-3} , $\text{P}_2\text{O}_7^{-4}$, $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{+6}$ и т. д.), поскольку в молекулярных анионах и катионах суммарный электростатический заряд распределен одновременно на нескольких атомах, так что состояние каждого из них подчиняется принципу электронейтральности.

Одной из важных особенностей двухцентровых химических связей является их характеристичность¹. Связь между двумя задан-

Таблица 10

Средние значения длин и энергий
некоторых двухцентровых связей

Связь	R , нм	E , кДж
H—C	0,110	415,8
H—N	0,100	390,6
H—O	0,097	466,2
C—C	0,154	348,6
C=C	0,134	613,2
C≡C	0,120	840
C—N	0,177	306,6
C=N	0,129	617,4
C≡N	0,116	894,6
C—O	0,140	378
C=O	0,119	777
C—F	0,135	487,2
C—Cl	0,176	340,2
N—O	0,136	222,6
N=O	0,121	609
N—F	0,136	273
N—Cl	0,175	193,2
Xe—O	0,176	113,4
Xe—F	0,195	130,2
N—N	0,147	159,6
O—O	0,148	138,6

¹ *Характеристичность* — близость свойств конкретной химической связи в различных соединениях.

ными атомами А и В обладает, как правило, близкими значениями межъядерного расстояния и энергии независимо от индивидуальной природы соединения, в котором она образуется. Разумеется, речь идет о двухцентровой связи А—В, образованной при участии одного и того же эффективного числа электронов, т. е. о примерном постоянстве свойств связи А—В с фиксированной кратностью. В таблице 8 приведены длины и энергии ординарных двухцентровых связей N—N, из которых видно, что их значения примерно одни и те же в самых разных молекулах.

Близки друг к другу свойства двухцентровых связей Хе—F с пониженной (по сравнению с единичной) кратностью в молекулах фторидов ксенона (табл. 9).

Мало отличаются друг от друга энергии тройной двухцентровой связи $C\equiv N$ в молекулах и ионах HCN (882 кДж), CN^- (903 кДж), FCN (840 кДж), BrCN (856,8 кДж) и др.

Отмеченная характеристичность позволяет во многих случаях говорить о средних значениях длины и энергии конкретной двухцентровой связи А—В при обязательном условии сохранения неизменной ее кратности (табл. 10).

4. ДВА ОСНОВНЫХ МЕТОДА ТЕСРИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В современной теории химической связи используются два различных подхода, отвечающие двум разным способам описания электронного строения молекул: посредством двухцентровых локализованных связей или на основе представлений о многоцентровых делокализованных связях.

Метод валентных связей (метод ВС). Метод ВС исходит из того, что в многоатомной молекуле каждая единичная химическая связь может быть приближенно представлена как простое двухэлектронное взаимодействие двух соседних (контактирующих) атомов, а электронная структура многоатомной молекулы в целом может быть описана как совокупность таких двухцентровых связей с учетом неподеленных электронных пар (если таковые имеются) в валентной структуре атомов. Например, электронное строение молекулы $H-C\equiv N$ в методе ВС передается совокупностью четырех двухэлектронных двухцентровых связей: 1) σ -связь H—C; 2) σ -связь C—N; 3) две эквивалентные π -связи C—N, которые вместе с σ -связью C—N отвечают тройной связи $C\equiv N$; 4) одна неподеленная электронная пара, локализованная на атоме N. Каждая единичная связь описывается как ковалентное, донорно-акцепторное или дативное взаимодействие двух валентных орбиталей двух соседних атомов, соединенных этой связью. В соответствии с принципом Паули в таком валентном взаимодействии участвуют два спаренных электрона.

Центральное место в методе ВС занимает концепция гибридиза-

ции валентных атомных орбиталей ¹. Она была разработана Л. Полингом для ответа на вопрос, почему при наличии у центрального атома разных (*s*, *p*, *d*) валентных орбиталей образованные им связи в многоатомных молекулах с одинаковыми лигандами оказываются эквивалентными по своим характеристикам. Так, у атома бериллия ($2s^1 2p^1$), бора ($2s^1 2p^2$) или углерода ($2s^1 2p^2$) в образовании связей с лигандами одновременно участвуют как *s*-, так и *p*-электроны, но, несмотря на различия в свойствах (формах и энергиях) *s*- и *p*-электронных облаков одного и того же центрального атома, образованные им связи с лигандами (BeF_2 , BF_3 , CF_4) оказываются равноценными и расположенными симметрично.

Как же происходит гибридизация валентных орбиталей? В свободном атоме каждый электрон движется в поле, которое приближенно является центрально-симметричным. В соответствии с этим значением орбитального квантового числа *l* (0, 1, 2, 3) в изолированном атоме различают *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали. В поле лигандов центральная (сферическая) симметрия нарушается, меняются условия квантования орбитального момента количества движения каждого электрона центрального атома и разделение одноэлектронных состояний на *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали, строго говоря, теряет смысл — эти состояния смешиваются. В этом случае вместо «чистых» атомных орбиталей *s*-, *p*-, *d*- и *f*-типа появляются «смешанные» (гибридные) орбитали. При такой гибридизации первоначальные формы и энергии валентных орбиталей (электронных облаков) изменяются и образуются новые, гибридные орбитали, но уже одинаковой формы и одинаковой энергии. Последнее объясняет, почему при гибридизации своих валентных орбиталей центральный атом образует равноценные связи с одинаковыми лигандами. Разумеется, при гибридизации не изменяется ни число валентных орбиталей центрального атома (число гибридных равно числу исходных), ни тем более число его валентных электронов.

Значение энергии гибридных орбиталей является, как правило, промежуточным между значениями энергии исходных орбиталей. Формы гибридных орбиталей разнообразны и зависят от характера гибридизации (*sp*, *sp*², *sp*²*d* и т. д.), но в общем гибридная орбиталь всегда имеет такую форму, при которой соответствующее электронное облако имеет значительно большую долю своего заряда по одну сторону от центра атома, чем по другую (рис. 15, 1).

Типичными случаями гибридизации являются:

sp — образование двух равноценных орбиталей из одной *s*- и одной *p*-орбитали (BeF_2 , CO_2 , NO_2^+);

*sp*² — образование трех равноценных орбиталей из одной *s*- и двух *p*-орбиталей (BF_3 , CO_3^{2-} , NO_3^-);

*sp*³ или *sd*³ — образование четырех равноценных орбиталей из

¹ Гибридизация валентных атомных орбиталей не является реальным физическим процессом, а только гипотезой, позволяющей разобраться в электронном строении молекул.

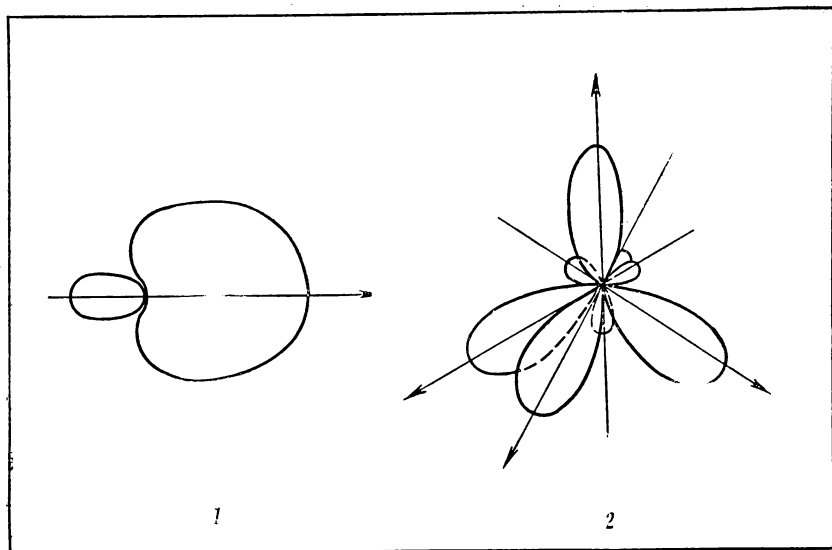


Рис. 15. Форма гибридной sp^3 -орбитали (1) и пространственная ориентация валентных орбиталей при sp^3 -гибридизации (2).

одной s - и трех p - или d -орбиталей (BeF_4^{2-} , BF_4^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-);

sp^2d — образование четырех равноценных орбиталей из одной s -, двух p - и одной d -орбитали (BrF_4^+ , XeF_4);

sp^3d — образование пяти равноценных орбиталей из одной s -, трех p - и одной d -орбитали (PF_5 , AsF_5);

sp^3d^2 — образование шести равноценных орбиталей из одной s -, трех p -, двух d -орбиталей (PF_6^- , SF_6 , ClF_6^+ , TeO_6^{4-} , IO_6^{5-} , XeO_6^{4-}) и т. д.

Каждому типу гибридизации соответствует строго определенная пространственная ориентация гибридных валентных орбиталей центрального атома (рис. 15,2), и это служит основой так называемой теории направленных валентностей (с. 108). Во многих случаях с каждым типом гибридизации можно сопоставить определенную координацию лигандов (по их числу и геометрическому расположению) вокруг центрального атома. Необходимыми условиями гибридизации являются энергетическая близость и достаточная плотность (ограниченная диффузность) «смешивающихся» орбиталей атома, а также достаточная степень перекрывания возникающих гибридных орбиталей с валентными орбиталями лигандов при образовании связей.

Рассмотрим в качестве примеров три молекулы — CH_4 , NH_3 и H_2O . В каждой из них центральный атом (C, N или O) обладает четырьмя валентными орбиталями ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), занятыми

соответственно четырьмя, пятью или шестью электронами. При образовании CH_4 , NH_3 или H_2O центральный атом претерпевает sp^3 -гибридизацию своих валентных орбиталей, в результате которой возникают четыре равноценные гибридные орбитали, направленные к вершинам тетраэдра (рис. 15,2). В атоме углерода эти четыре sp^3 -орбитали заняты неспаренным электроном каждая; образуются четыре σ -связи C—H в молекуле CH_4 , имеющей правильное тетраэдрическое строение (валентные углы H—C—H равны $109,5^\circ$). В атоме азота только три sp^3 -орбитали заняты неспаренными электронами, а четвертая — электронной парой; это определяет образование трех σ -связей N—H в молекуле NH_3 , имеющей немного искаженную тетраэдрическую структуру (валентные углы H—N—H равны $107,3^\circ$), где одна из четырех тетраэдрических позиций занята не лигандом (атомом H), а неподеленной электронной парой. Поэтому геометрия молекулы NH_3 представляется тригонально-пирамидальной с атомом азота в вершине. В атоме кислорода лишь две sp^3 -орбитали заняты неспаренными электронами, а две другие — электронными парами; образуются две σ -связи O—H в молекуле H_2O , которая также имеет заметно искаженную тетраэдрическую структуру (валентный угол H—O—H равен $104,5^\circ$), где две из четырех тетраэдрических позиций заняты неподеленными электронными парами. По этой причине молекула H_2O представляется угловой с атомом кислорода в вершине. Пониженные значения валентных углов в молекулах NH_3 ($107,3^\circ$) и H_2O ($104,5^\circ$) по сравнению с правильным тетраэдрическим углом в молекуле CH_4 ($109,5^\circ$) объясняются повышенным отталкиванием, производимым одной (NH_3) или двумя (H_2O) неподеленными электронными парами.

Но гибридизация валентных орбиталей центрального атома не обязательна. Например, в молекулах SbH_3 и TeH_2 s^2 -электроны центрального атома участия в гибридизации не принимают и практически не участвуют в химических связях с лигандами; эти связи образуются за счет «чистых» p -электронов атомов сурьмы или теллура, и валентные углы H—Sb—H (91°) и H—Te—H (90°) оказываются почти прямыми и далеки от тетраэдрического значения. Электронное строение и геометрия молекул PH_3 , AsH_3 и SH_2 , SeH_2 подобны в этом отношении структуре молекул SbH_3 и TeH_2 , а не молекул NH_3 и H_2O . Кстати, отмеченное уменьшение роли гибридизации в рядах $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3$ и $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SH}_2 \rightarrow \text{TeH}_2$ объясняется тем, что в них по мере увеличения размеров центрального атома возрастает диффузность валентных s - и p -орбиталей, и гибридизация для них становится все менее характерной или вовсе исчезает.

Электронное строение некоторых молекул с позиций метода валентных связей можно описать, исходя из представлений о вовлечении в гибридизацию не всех, а только части валентных орбиталей центрального атома. Например, структуру молекулы CO_2 или катиона NO_2^+ можно представить следующим образом. Из четырех валентных орбиталей центрального атома ($2s$, $2p_x$, $2p_y$,

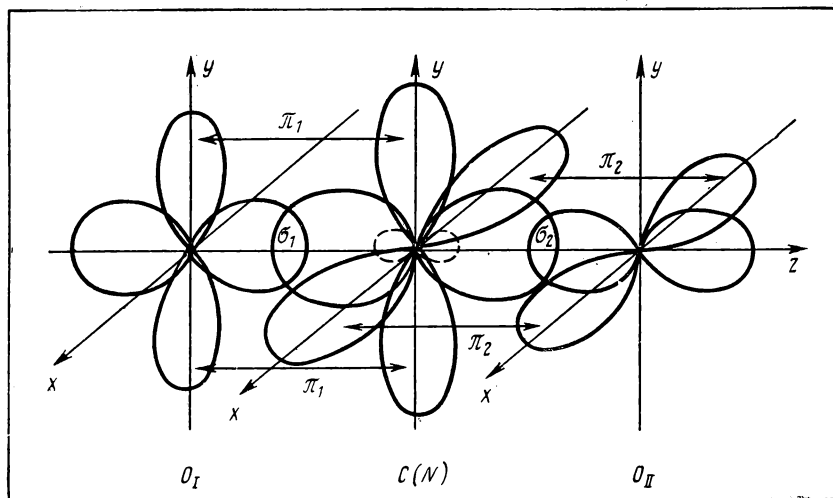
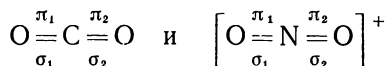


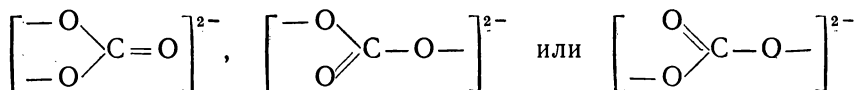
Рис. 16. Образование двухцентровых связей в молекулах CO_2 или NO_2^+ (для упрощения рисунка не приведены занятые неподеленными электронными парами валентные орбитали лигандов: $2s^2$ или $2p_x^2$ для O_I и $2s^2$ и $2p_y^2$ для O_{II}).

$2p_z$) две орбитали ($2s$, $2p_z$, если ось z есть главная ось линейной трехатомной молекулы CO_2 или NO_2^+) вовлекаются в sp -гибридизацию, а две другие ($2p_x$, $2p_y$) не меняют своего состояния. Две гибридные sp -орбитали центрального атома, заселенные неспаренным электроном каждая, образуют две равноценные ковалентные σ -связи с лигандами, а две его «чистые» p -орбитали ($2p_x$, $2p_y$), также заселенные неспаренными электронами, образуют с лигандами две одинаковые ковалентные π -связи (рис. 16). Таким образом, в каждой молекуле, имеющей по причине sp -гибридизации линейную геометрию, возникают две эквивалентные двойные ($\sigma + \pi$)-связи:

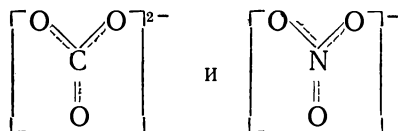


К сожалению, метод ВС далеко не всегда позволяет однозначно охарактеризовать электронное строение многоатомной молекулы, включающей кратные связи. Типичным примером служат анионы CO_3^{2-} и NO_3^- , имеющие плоскую треугольную структуру с тремя равноценными связями C—O или N—O . Здесь центральный атом — углерод или азот — образует три одинаковые σ -связи с тремя кислородными атомами за счет своих валентных неспаренных электронов на гибридных sp^2 -орбиталях. За счет четвертого неспаренного электрона на своей «чистой» p -орбитали центральный атом образует с лигандами одну π -связь. Но она не может быть отнесена ни к одному из трех кислородных атомов, так как эта локализация π -связи

приводила бы к противоречащей эксперименту неравноценности связей:

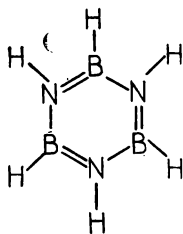


В этом проявляется ограниченность метода ВС, в рамках которого далеко не всегда удастся установить схему валентных связей (схему спаривания). В приведенном примере для отображения равноценности всех связей следует учитывать делокализацию π -связи по всем трем направлениям, т. е. делокализацию двухэлектронного π -облака по всем трем связям одновременно:

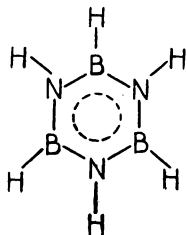


В таком случае кратность каждой двухцентральной связи должна быть принята равной $1\frac{1}{3}$, а сама связь признана промежуточной между ординарной и двойной связью. Действительно, длины связей $\text{C}\cdots\text{O}$ (0,129 нм) в CO_3^{2-} и $\text{N}\cdots\text{O}$ (0,121 нм) в NO_3^- являются промежуточными между длинами ординарных (0,143 нм для $\text{C}-\text{O}$ и 0,141 нм для $\text{N}-\text{O}$) и длинами двойных связей (0,122 нм для $\text{C}=\text{O}$ и 0,119 нм для $\text{N}=\text{O}$).

Трудности возникают при попытке описать в методе ВС электронную структуру молекул с сопряженными связями, например молекулы боразола $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, которая имеет равноценные связи $\text{B}-\text{N}$ и поэтому не может быть представлена валентной схемой:



В структуре этой молекулы делокализованы π -связи по всему шестичленному кольцу:



Вот почему боразол по некоторым своим свойствам похож на бензол, и его иногда называют неорганическим бензолом.

Метод ВС наиболее эффективен для молекулярных систем с локализацией двухэлектронных взаимодействий. Большое достоинство метода ВС заключается в его наглядности. Однако представления этого метода недостаточны для характеристики таких физико-химических свойств, как прочность связей, магнитное поведение, стереохимия. Кроме того, этот метод не может быть использован для интерпретации спектроскопических данных. В целом представления о локализованных (двухэлектронных двухцентровых) связях оказываются ограниченными для объяснения многих свойств химических соединений. Наконец, метод ВС несостоятелен для описания электронной структуры молекул с нечетным числом электронов, молекул с сопряженными связями, электронодефицитных или электроноизбыточных молекул, разнообразных комплексов и т. д. Поэтому в настоящее время метод ВС все более оттесняется на задний план методом молекулярных орбиталей.

Метод молекулярных орбиталей (метод МО). Метод МО является основным методом современной теории электронного строения молекул. Это объясняется тем, что, во-первых, лежащие в его основе идеи отвечают строгим квантовомеханическим представлениям о состоянии электронов в поле нескольких ядер и, во-вторых, получаемые с его помощью результаты не противоречат экспериментальным данным. В отличие от метода ВС, опирающегося на двухцентровую локализацию каждой единичной двухэлектронной связи, теория молекулярных орбиталей исходит из принципиально иных представлений: молекула рассматривается с той же точки зрения, что и атом. В атоме каждый электрон считается движущимся в некотором эффективном поле, создаваемом ядром и всеми остальными электронами (сложность здесь состоит в том, что это эффективное поле зависит от состояния всех остальных электронов). Теория молекулярных орбиталей подходит к молекуле с тех же позиций: в молекуле каждый электрон считается движущимся независимо в эффективном поле, создаваемом всеми ядрами и электронами.

Теория МО исходит из представлений о наличии в молекуле отдельных одноэлектронных молекулярных орбиталей (МО), имеющих многоцентровый (по числу ядер в молекуле) характер, в отличие от соответствующих одноэлектронных атомных орбиталей (АО), являющихся, естественно, одноцентровыми. Каждая МО, как и АО, характеризуется своим набором четырех квантовых чисел, отражающих свойства электрона в данном состоянии. Все электроны в молекуле, как и в атоме, распределяются по соответствующим орбиталям в полном согласии с фундаментальным принципом минимума энергии, откуда вытекает принцип построения: в невозбужденной молекуле электроны заселяют молекулярные орбитали в последовательности повышения их энергии. Существование электронов в молекуле, как и в атоме, подчиняется запрету Паули: каждая МО может быть заселена не более чем двумя элект-

ронами, спиновые моменты которых ориентированы в противоположных направлениях, т. е. два электрона на одной МО, как и на одной АО, находятся непременно в спаренном состоянии.

В методе МО определяют пространственные и энергетические характеристики молекулярных орбиталей и выясняют характер распределения электронов по МО в порядке возрастания их энергии. Пространственные характеристики (форма) молекулярных орбиталей из-за их многоцентровости сложнее, чем у одноцентровых АО (на этом подробно остановимся ниже). В одних молекулах энергии всех МО отличны друг от друга (невыврожденные МО), в других одинаковы энергии одновременно двух, трех и т. д. МО (двухкратно, и т. д. вырожденные МО). От чего это зависит? Теория молекулярных орбиталей исходит из того, что в одной молекуле электроны на разных МО сравнительно слабо взаимодействуют друг с другом. Вместе с тем ясно, что взаимное экранирование электронов и другие взаимодействия между ними (в целом все эффекты межэлектронных взаимодействий) оказывают большое влияние на относительные энергии и пространственные характеристики различных молекулярных орбиталей.

Общепринятым способом нахождения молекулярных орбиталей является составление линейных комбинаций атомных орбиталей (МО-ЛКАО). При этом число образующихся в молекуле МО равно суммарному числу взаимодействующих АО. При образовании каждой МО участвовать в линейной комбинации (т. е. взаимодействовать друг с другом) могут только такие атомные орбитали, которые: 1) имеют не сильно отличающиеся энергии; 2) характеризуются значительным перекрытием своих электронных облаков; 3) обладают одинаковыми свойствами симметрии (это требование особенно важно, так как оно отражает очень большую роль симметрии в электронном строении молекул).

При детальном описании электронной структуры молекулы желателен учет всех (как валентных, так и внутренних) электронов всех ее атомов. Но чаще всего внутренние (остовные) электроны атомов, которые предполагаются локализованными вблизи своих ядер и непосредственно не участвуют в образовании МО, не учитывают и считают, что МО образуются при взаимодействии лишь валентных (занятых электронами и вакантных) орбиталей всех составляющих молекулу атомов. Следовательно, в теории молекулярных орбиталей пренебрегают какими-либо изменениями состояния внутренних электронов атома при его вступлении в химическую связь. В этом приближении число образующихся в молекуле МО равно суммарному числу всех валентных орбиталей составляющих ее атомов. Число электронов, заселяющих МО в молекуле, равно суммарному числу валентных электронов всех атомов с учетом общего электростатического заряда молекулы, например: $9\bar{e}$ в CN, $10\bar{e}$ в CN^- , $11\bar{e}$ в NO, $10\bar{e}$ в NO^+ и т. д.

Пожалуй, самым важным общим свойством молекулярных орбиталей является их связывающий или разрыхляющий (антисвя-

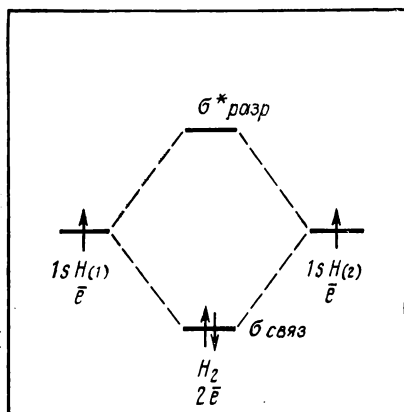


Рис. 17. Молекулярные орбитали H_2 .

ду ядрами и энергетически более выгодна, чем исходные атомные орбитали. Электронная плотность разрыхляющей МО концентрируется за ядрами и резко понижена в пространстве между ними, такая МО энергетически менее выгодна, чем исходные атомные орбитали.

Иногда в молекулах возникают несвязывающие молекулярные орбитали. Одни из них являются несвязывающими потому, что заселение их электронами не приводит к значительному изменению энергии связей, а другие потому, что представляют собой состояния центральных атомов или лигандов и возникают в электронной структуре молекулы в тех случаях, когда с одной или несколькими валентными орбиталями центрального атома не может взаимодействовать ни одна валентная орбиталь лигандов или, наоборот, когда каким-то АО лигандов не соответствует ни одна АО центрального атома. Поясним все это на конкретных примерах и начнем с простейшей молекулы — молекулы H_2 .

Образование молекулярных орбиталей изображают в виде энергетической диаграммы. Такая диаграмма для молекулы H_2 представлена на рисунке 17. Электронная структура этой молекулы описывается одной связывающей ($\sigma_{\text{связ}}$) и одной разрыхляющей ($\sigma_{\text{разр}}^*$) молекулярными орбиталями, возникающими при взаимодействии двух валентных $1s$ -орбиталей атомов водорода. Молекулярные орбитали в соответствии со своей симметрией обозначаются символами теории групп, например: σ , π , a , a_x , t_1 , t_2 и т. д.; разрыхляющие МО обычно помечаются звездочками. Для того чтобы выяснить влияние электронной заселенности связывающих и разрыхляющих МО на структуру молекулы, сравним характеристики молекулы H_2 , молекулярного катиона H_2^+ , у которого по сравнению с H_2 отсутствует один электрон на связывающей МО, и молекулярного аниона H_2^- , у которого имеется один лишний электрон на разрыхляющей МО (рис. 17, табл. 11).

зывающий) характер. Относительная заселенность связывающих и разрыхляющих МО определяется суммарным числом валентных электронов в молекуле. Занятые электронами связывающие МО способствуют понижению полной энергии молекулы и увеличению энергии (упрочнению) связей между атомами; занятые разрыхляющие МО приводят к повышению полной энергии молекулы и дестабилизации связей между атомами. Связывающая МО характеризуется повышенной электронной плотностью в пространстве между

Молекулярные орбитали в молекулах водорода и гелия

Характеристика	H_2^+	H_2	H_2^-	He_2^+	(He_2)
Электронная конфигурация	$(\sigma_{связ})^1 \times (\sigma_{разр}^*)^0$	$(\sigma_{связ})^2 \times (\sigma_{разр}^*)^0$	$(\sigma_{связ})^2 \times (\sigma_{разр}^*)^1$	$(\sigma_{связ})^2 \times (\sigma_{разр}^*)^1$	$(\sigma_{связ})^2 \times (\sigma_{разр}^*)^2$
$E_{связ}$ (кДж/моль)	273	436,8	~168	231	—
R (нм)	0,106	0,074	0,150	0,108	—
Число связывающих электронов	1	2	2	2	2
Число разрыхляющих электронов	0	0	1	1	2
Эффективное число электронов связи	1	2	1	1	0
Кратность связи	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0

Отчетливо видно, что уменьшение электронной заселенности связывающей $\sigma_{связ}$ -МО ($H_2 \rightarrow H_2^+$) или увеличение электронной заселенности разрыхляющей $\sigma_{разр}^*$ -МО ($H_2 \rightarrow H_2^-$) приводит к дестабилизации молекулы: к уменьшению энергии связи и увеличению межъядерного расстояния. В теории МО важной характеристикой молекулы является кратность двухцентровой связи, которую определяют как разность между числом электронных пар на связывающих МО и числом электронных пар на разрыхляющих МО или как половину эффективного числа электронов связи, представляющего собой разность между числом связывающих и числом разрыхляющих электронов. При наличии в молекуле занятых несвязывающих МО их электронная заселенность не учитывается. Значения кратностей связей в H_2^+ , H_2^- и H_2 приведены в таблице 11. При переходе от H_2 к H_2^+ или к H_2^- кратность связи уменьшается вдвое. Но это не означает, что стабильность молекулы H_2 при этом уменьшается в равной мере. Объясняется это просто. В процессе $H_2 \rightarrow H_2^+$ уменьшение электронной заселенности $\sigma_{связ}$ -МО сопровождается частично компенсирующим эту дестабилизацию уменьшением (здесь полным исчезновением) межэлектронного отталкивания, что и «замедляет» дестабилизацию молекулярной системы. В процессе же $H_2 \rightarrow H_2^-$ на увеличение электронной заселенности $\sigma_{разр}^*$ -МО накладывается резко повышающее эту дестабилизацию увеличение межэлектронного отталкивания, что и «ускоряет» дестабилизацию молекулярной системы.

На рисунке 18 и в таблице 11 представлены молекулярные орбитали в молекуле He_2 , которая ни при каких условиях не может существовать по причине равной электронной заселенности связывающей и разрыхляющей МО. Эта причина может рассматриваться как некий фундаментальный принцип теории МО. По этой же

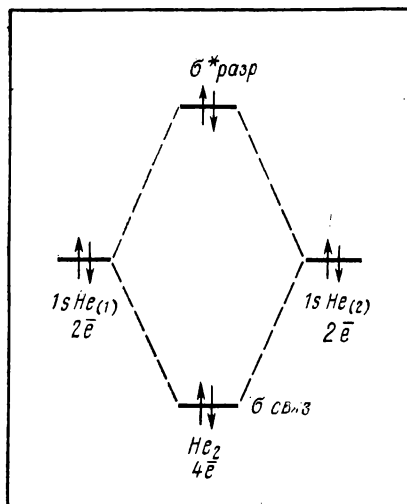


Рис. 18. Молекулярные орбитали He_2 .

причине не существует молекула H_2 с двумя неспаренными электронами, которые должны в соответствии с принципом Паули заселять по одиночке связывающую и разрыхляющую МО: $(\sigma_{\text{связ}})^1 (\sigma_{\text{разр}}^*)^1$. Существует устойчивый молекулярный катион He_2^+ , подобный по своей электронной структуре молекулярному аниону H_2^- (табл. 11), но обладающий большей энергией связи и меньшим (несмотря на то что атомы He больше атомов H) межъядерным расстоянием. Большая стабильность He_2^+ по сравнению с H_2^- объясняется тем, что в He_2^+ три валентных электрона существуют в поле двух ядер с зарядом $+2$, тогда как в H_2^- те же три валентных

электрона существуют в поле ядер с зарядом всего лишь $+1$.

Перейдем к более сложным двухатомным молекулам. Для некоторых из них (N_2 , BeO , F_2 и др.) метод МО приводит к тем же ре-

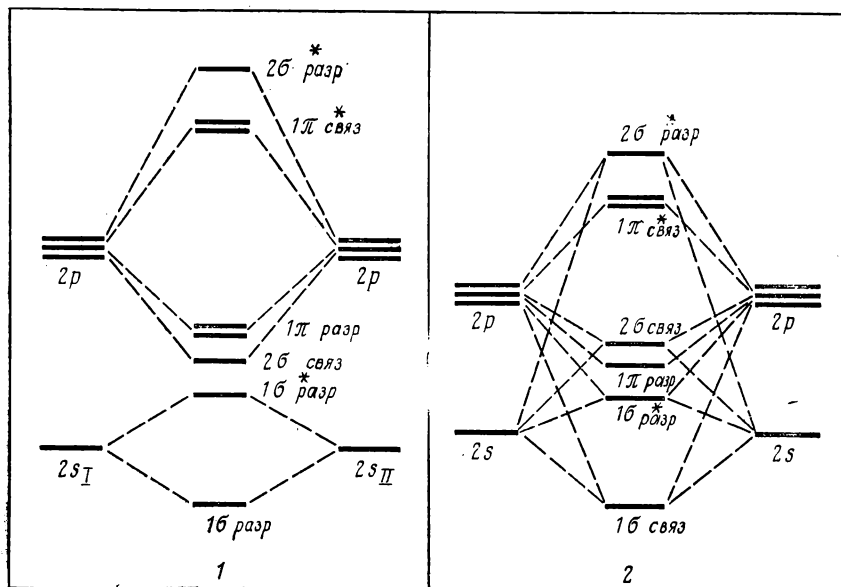


Рис. 19. Диаграммы молекулярных орбиталей двухатомных молекул.

зультатам, что и метод ВС, в рамках которого описание локализованных двухцентровых связей в двухъядерных молекулах, естественно, не нуждается (в отличие от многоатомных молекул) в представлениях о гибридизации валентных атомных орбиталей.

На рисунке 19 приведены диаграммы МО двухатомных молекул, атомы которых включают по четыре валентные орбитали ($2s$; $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). При взаимодействии таких двух атомов (I и II) возникают восемь молекулярных орбиталей:

1) $1\sigma_{\text{связ}}$ и $1\sigma_{\text{разр}}^*$ (главным образом при взаимодействии АО $2s_I$ и $2s_{II}$);

2) $2\sigma_{\text{связ}}$ и $2\sigma_{\text{разр}}^*$ (главным образом при взаимодействии АО $2p_{z_I}$ и $2p_{z_{II}}$, если ось z совпадает с осью молекулы);

3) дважды вырожденные $1\pi_{\text{связ}}$ и $1\pi_{\text{разр}}^*$ (при взаимодействии АО $2p_{x_I}$ и $2p_{y_I}$, $2p_{x_{II}}$ и $2p_{y_{II}}$).

Если в исходных атомах энергии валентных АО $2s$ и $2p$ сильно отличаются друг от друга, то вклады АО $2s_I$ и $2s_{II}$ в МО $2\sigma_{\text{связ}}$ и $2\sigma_{\text{разр}}^*$, а также вклады АО $2p_{z_I}$ и $2p_{z_{II}}$ в МО $1\sigma_{\text{связ}}$ и $1\sigma_{\text{разр}}^*$ весьма невелики и поэтому энергетическая последовательность МО имеет вид (рис. 19, 1):

$$1\sigma_{\text{связ}} < 1\sigma_{\text{разр}}^* < 2\sigma_{\text{связ}} < 1\pi_{\text{связ}} < 1\pi_{\text{разр}}^* < 2\sigma_{\text{разр}}^*$$

Если же в исходных атомах энергии валентных АО $2s$ и $2p$ близки друг другу, то указанные вклады значительны и поэтому энергетическая последовательность МО выглядит несколько иначе (инвертируют МО $2\sigma_{\text{связ}}$ и $1\pi_{\text{связ}}$, рис. 19, 2):

$$1\sigma_{\text{связ}} < 1\sigma_{\text{разр}}^* < 1\pi_{\text{связ}} < 2\sigma_{\text{связ}} < 1\pi_{\text{разр}}^* < 2\sigma_{\text{разр}}^*$$

Но эти тонкости не имеют (за редкими исключениями) принципиального значения, и в дальнейшем мы не будем принимать их во внимание.

Приведенные на рисунке диаграммы МО описывают (в качественной форме) электронную структуру любой двухатомной молекулы, составленной из атомов типических¹ элементов. Различия между диаграммами МО конкретных молекул заключаются в основном в том, что каждая из них обладает индивидуальными значениями энергий исходных АО и образующихся при их взаимодействии МО. На основе этих диаграмм можно определять самые важные характеристики рассматриваемых молекул: электронную заселенность МО, кратность двухцентровой связи и ее характер, энергию связи, межъядерное расстояние и др. (табл. 12). Эти диаграммы объясняют, почему не существуют гомоядерные молекулы Be_2 и Ne_2 (из-за равной заселенности связывающих и разрыхляющих МО), почему в ряду гомоядерных молекул при переходе от B_2 к F_2 молекулы сначала упрочняются (увеличивается энергия связи и

¹ Типические элементы — литий, бериллий, бор, углерод, азот, кислород, фтор, неон (по терминологии Д. И. Менделеева).

Характеристика двухатомных молекул типических элементов

Молекулы	Число валентных электронов	Электронная конфигурация	Эффективное число электронов связи	Кратность связи и ее характер	R_e , нм	$E_{связ}$, кДж/моль
Гомоядерные						
Li_2	2	$(1\sigma_{связ})^2$	2	1 (σ)		109,2
$(Be)_2$	4	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2$	0	0		—
B_2	6	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^2$	2	1 (σ)		277,2
C_2	8	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4$	4	2 ($\sigma + \pi$)		604,8
N_2	10	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2$	6	3 ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$)		957,6
O_2	12	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2 (1\pi^*_{связ})^2$	4	2 ($\sigma + \pi$)		495,6
F_2	14	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2 (1\pi^*_{связ})^4$	2	1 (σ)		155,4
$(Ne)_2$	16	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2 (1\pi^*_{связ})^4 (1\sigma^*_{разр})^2$	0	0		—
Гетероядерные						
CN	9	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^1$	5	$2\frac{1}{2} (\sigma + \pi_1 + \frac{1}{2}\pi_2)$	1,18	789,6
NO	11	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2 (1\pi^*_{разр})^1$	5	$2\frac{1}{2} (\sigma + \pi_1 + \frac{1}{2}\pi_2)$	1,15	680,4
CN $^-$	10	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2$	6	3 ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$)	1,14	945
NO $^+$	10	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2$	6	3 ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$)	1,07	1054,2
BF	10	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2$	6	3 ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$)	1,26	760,2
CO	10	$(1\sigma_{связ})^2 (1\sigma^*_{разр})^2 (1\pi_{связ})^4 (2\sigma_{связ})^2$	6	3 ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$)	1,13	1075,2

сокращается межъядерное расстояние), а после молекулы N_2 резко дестабилизируются, почему молекулярный катион NO^+ прочнее нейтральной молекулы NO , а молекулярный анион CN^- — молекулы CN и т. д.

В ряду гомоядерных молекул наибольшей стабильностью обладает молекула N_2 . Это молекула с тройной ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$) связью, наибольшей энергией связи и кратчайшим межъядерным расстоянием. Объясняются все эти характеристики молекулы N_2 ее *оптимальной* электронной заселенностью¹: заняты электронами, и при этом полностью, только связывающие МО ($2\sigma_{\text{связ}}$, $1\pi_{\text{связ}}$) и вакантны все разрыхляющие МО ($1\pi_{\text{разр}}^*$, $2\sigma_{\text{разр}}^*$). Естественно, что такая ситуация всегда наиболее выгодна для энергетической стабилизации молекулы.

Среди приведенных в таблице 12 молекул особое место занимают N_2 , CO , BF , CN^- и NO^+ . Они включают тройные связи с очень высокими энергиями и короткими межъядерными расстояниями. Эти молекулы являются изоэлектронными, т. е. содержащими одинаковое число валентных электронов (в данном случае — по $10e$) и обладающими однотипным электронным строением:

$$(1\sigma_{\text{связ}})^2 (1\sigma_{\text{разр}}^*)^2 (1\pi_{\text{связ}})^4 (2\sigma_{\text{связ}})^2$$

Одинаковый характер распределения валентных электронов по молекулярным орбиталям обуславливает сходство многих свойств изоэлектронных молекул, в том числе спектральных, магнитных, энергетических характеристик, реакционной способности и т. д.

Общее сходство в природе молекул с одинаковой стереохимией и одинаковым числом валентных электронов находит свое отражение в принципе изоэлектронности, который широко используется в современной неорганической химии. Конечно, изоэлектронные молекулы обладают сходными, но отнюдь не одинаковыми свойствами. Различия в их свойствах зависят от различий ядерных зарядов атомов, межъядерных расстояний и т. д. Одним из главных в этом отношении факторов является степень ионности связи: в рядах изоэлектронных молекул относительно большие различия отвечают молекулам с максимально различающейся степенью ионности связи (в нашем примере: N_2 и BF).

На примере двухатомных молекул N_2 и CO рассмотрим формы связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей σ - и π -типа. На рисунке 20 схематически приведены контурные диаграммы распределения электронной плотности по таким МО (сплошными линиями показаны области накопления электронной плотности, пунктирными — области ее уменьшения). Хорошо видно, что электронная плотность σ -связывающих МО (I) в основном локализована в области между двумя ядрами, причем преимущественно на ли-

¹ Можно не учитывать заселенные парами электронов МО $1\sigma_{\text{разр}}^*$ и МО $1\sigma_{\text{связ}}$, полагая, что их роли в электронной структуре молекул практически скомпенсированы.

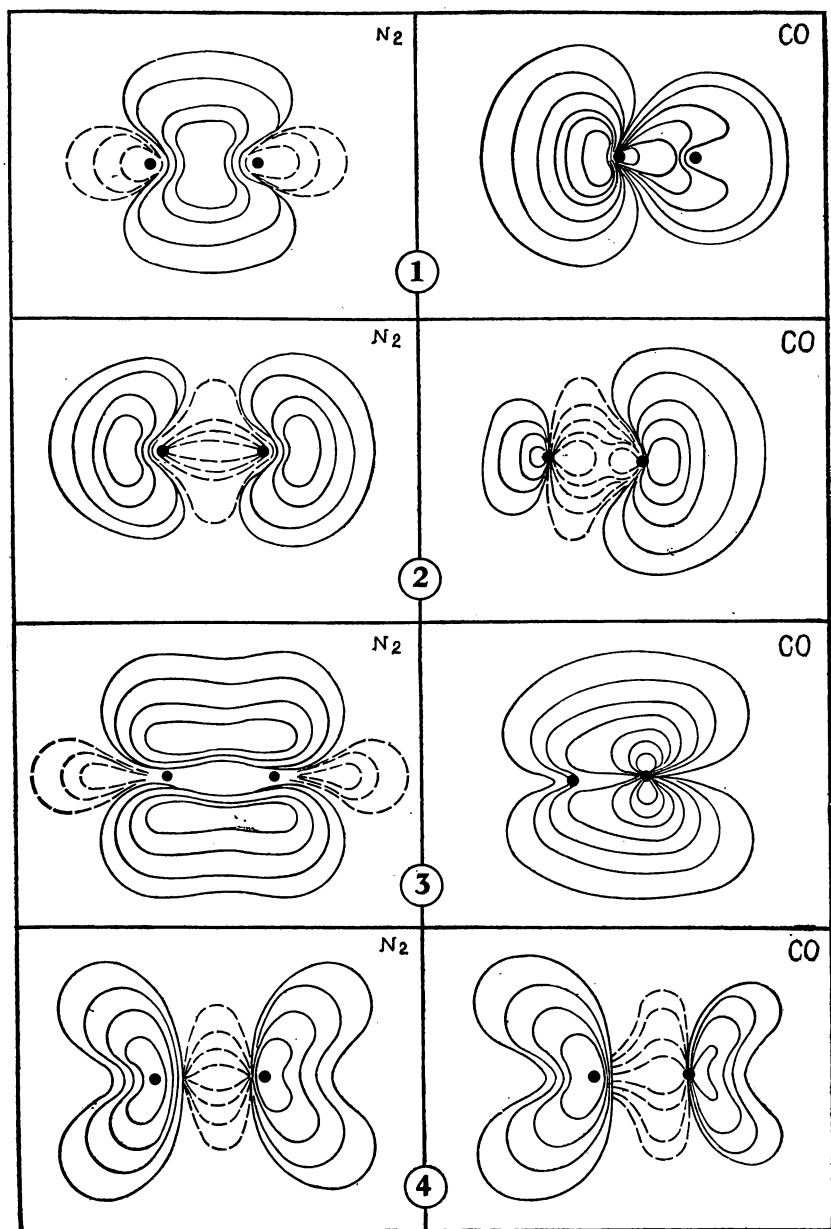


Рис. 20. Контурные диаграммы электронной плотности связывающей σ -МО (1), разрыхляющей σ^* -МО (2), связывающей π -МО (3) и разрыхляющей π^* -МО (4) в молекулах N_2 и CO.

нии связи. Электронная плотность π -связывающих МО (3) локализована по обе стороны от линии связи (имеет бананообразную форму) и по-прежнему «стягивает» оба ядра. Электронная плотность разрыхляющих МО σ^* - и π^* -типа (2, 4) в основном локализована в областях, располагающихся за ядрами, а межъядерные области существенно обеднены ею. Различия в распределении электронной плотности по соответствующим МО в молекулах N_2 и CO определяются прежде всего тем, что в молекуле N_2 степени ионности σ - и двух π -связей равны нулю и формы всех МО симметричны относительно центра молекулы.

В молекуле же CO степени ионности σ -связи и двух π -связей отличны от нуля, поэтому распределение электронной плотности оказывается неравномерным: электронная плотность σ -связывающей МО смещена в сторону атома углерода, а обеих π -связывающих МО — в сторону атома кислорода; распределение электронной плотности σ^* -разрыхляющей МО и обеих π^* -разрыхляющих МО смещены в противоположных (соответственно) направлениях.

Перейдем теперь к многоатомным молекулам. Для них общие принципы построения схемы МО те же самые, что и для простых двухатомных молекул, и лишь все более сложными, многоцентровыми становятся формы связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей.

На рисунке 21 приведена диаграмма МО тетраэдрической молекулы CH_4 . В ее электронной структуре полностью заселены электронами все четыре σ -связывающие МО (a_1, t_2) и вакантны все σ -разрыхляющие МО (t_1^*, a_2^*). Молекула CH_4 стабильна, суммарная энергия σ -связей в ней составляет 1663,2 кДж. Какова же реальная природа связей в молекуле CH_4 ? В методе ВС электронная структура CH_4 описывается совокупностью четырех равноценных двухэлектронных двухцентровых связей C—H в результате sp^3 -гибридизации валентных орбиталей центрального атома углерода. Метод МО показывает, что восемь связывающих электронов CH_4 неодинаковы по своим энергиям: два электрона (a_1) имеют намного более низкую орбитальную энергию, чем шесть остальных (t_2). Эксперимент полностью это подтверждает, показывая, что два электрона имеют энергию —22,4 эВ, тогда как шесть других электронов имеют энергию —13,2 эВ. Вместе с тем все четыре связи C—H в CH_4 абсолютно

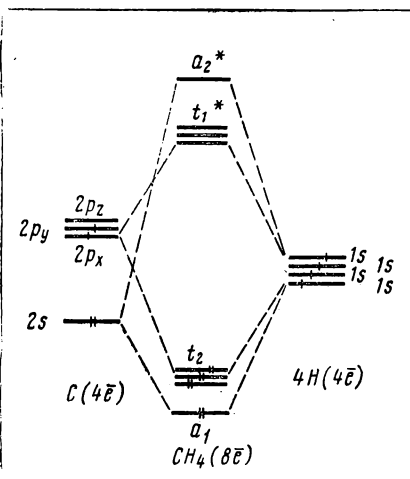


Рис. 21. Молекулярные орбитали CH_4 .

равноценны, и объяснение тому следующее. Каждая связывающая электронная пара (одна на a_1 -МО и три на t_2 -МО) вносит одинаковый вклад в каждую из четырех двухцентровых связей С—Н, и поэтому все четыре связи С—Н оказываются совершенно одинаковыми, несмотря на то что связывающие электроны в CH_4 имеют отличающиеся орбитальные энергии. Валентная $2s$ -орбиталь атома углерода вносит равные вклады (по $1/4$ s -состояния) в каждое из четырех двухцентровых взаимодействий С—Н; три валентные $2p$ -орбитали атома углерода вносят также равные вклады (по $3/4$ p -состояния) в каждое из четырех двухцентровых взаимодействий С—Н. Это отвечает приближенным представлениям метода ВС об sp^3 -гибридизации валентных орбиталей центрального атома углерода в молекуле CH_4 . Пример этой молекулы отчетливо подтверждает уже высказанный ранее тезис о том, что в многоатомных молекулах химические связи носят делокализованный характер. Единичная химическая связь, приближенно отождествляемая со связывающей электронной парой (электронной парой на связывающей молекулярной орбитали), является в общем случае многоцентральной связью. И лишь при определенных условиях (с. 103) занятая двумя электронами связывающая МО может быть сопоставлена с локализованной двухцентральной связью. Это справедливо в тех случаях, когда молекулярная орбиталь преимущественно локализована в пределах соответствующего двухцентрального фрагмента молекулы и почти не распространяется на остальные ее центры. Существуют как экспериментальные, так и теоретические критерии локализации молекулярных орбиталей в многоатомных молекулах, но их обсуждение выходит за пределы этой книги.

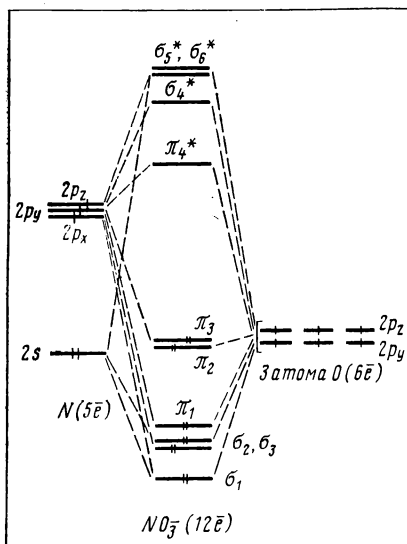
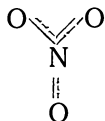


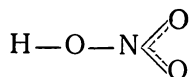
Рис. 22. Молекулярные орбитали NO_3^- (во избежание усложнений не приведены занятые неподеленными электронными парами $2s^2$ - и $2p_x^2$ -орбитали каждого кислородного атома; ось z перпендикулярна плоскости молекулы NO_3^- , $2p_y$ -орбиталь каждого атома кислорода направлена к центральному атому азота).

Кратность двухцентрального взаимодействия в многоатомной молекуле с равноценными связями по методу МО можно найти как частное от деления числа связывающих электронных пар (т. е. половины разности между числом электронов на связывающих МО и числом электронов на разрыхляющих МО) на число двухцентровых связей. Так, в молекуле CH_4 все связи С—Н ординарные (рис.

21), а в молекулярном анионе NO_3^- , в электронной структуре которого существуют три σ -связывающие электронные пары и одна π -связывающая (рис. 22), кратность каждой связи N—O равна $1\frac{1}{3}$ ($\sigma + \frac{1}{3}\pi$); формально это означает, что между атомом азота и каждым атомом кислорода образуется двухэлектронная σ -связь и еще одна двухэлектронная π -связь делокализована по всем трем связям N—O одновременно:



Несколько сложнее у многоатомных молекул с неравноценными связями. Но и здесь детальное выяснение состава каждой занятой молекулярной орбитали (из каких исходных АО она образуется) приводит к достаточно надежному описанию кратностей двухцентровых взаимодействий. Например, в молекуле HNO_3 четыре электронные пары на σ -связывающих МО отвечают четырем ординарным σ -связям между атомами H, N и O. Еще одна электронная пара на π -связывающей МО, образованной из валентных орбиталей атома азота и двух концевых, но не мостикового, атомов кислорода, отвечает двухэлектронной π -связи, делокализованной одновременно по обеим связям атома азота с двумя концевыми атомами кислорода:



Поэтому в молекуле HNO_3 между атомом азота и мостиковым атомом кислорода формально существует ординарная σ -связь, тогда как кратность связи между атомом азота и каждым концевым атомом кислорода равна $1\frac{1}{2}$ ($\sigma + \frac{1}{2}\pi$).

Итак, при описании электронной структуры многоатомной молекулы в методе МО можно основываться как на представлениях о делокализованных многоцентровых связях, так и на приближенных представлениях о локализованных двухцентровых взаимодействиях. В химии переходных металлов чаще всего необходим многоцентровый подход. В химии же непереходных элементов наряду с многоцентровым подходом часто используют идеи локализации. При этом в большинстве случаев электронные взаимодействия в многоатомных молекулах можно свести к двух- и трехцентровым. В терминах локализованных орбиталей, использующих только s - и p -валентные электроны центрального атома, различают следующие взаимодействия:

1) ковалентные (CV) двухэлектронные двухцентровые связи, в каждой из которых занятая неспаренным электроном валентная p -орбиталь центрального атома А взаимодействует с занятой неспаренным электроном валентной орбиталью лиганда L; молекулярно-орбитальное описание такого взаимодействия в двухцентро-

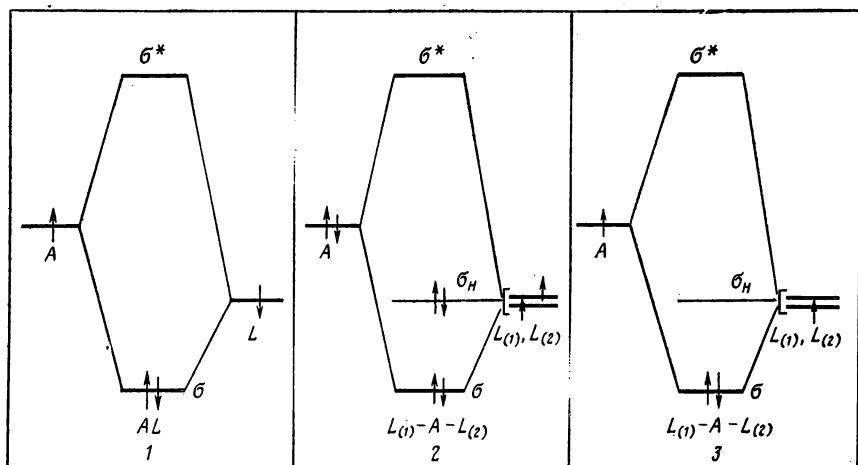


Рис. 23. Образование молекулярных орбиталей при двухэлектронном двухцентровом (1), четырехэлектронном трехцентровом (2) и двухэлектронном трехцентровом (3) взаимодействиях.

вом фрагменте AL включает одну занятую связывающую (σ) и одну вакантную разрыхляющую (σ^*) молекулярные орбитали (рис. 23, 1); связи CV имеют большую энергию. Примерами являются связи в молекулах ClF , SF_2 , PF_3 и др.;

2) гипервалентные (HV) четырехэлектронные трехцентровые связи, в каждой из которых занятая неподеленной электронной парой валентная s - или p -орбиталь центрального атома A взаимодействует одновременно с двумя валентными орбиталями (занятыми одним неспаренным электроном каждая) двух лигандов $L_{(1)}$ и $L_{(2)}$; молекулярно-орбитальное описание такого взаимодействия в трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ включает одну занятую связывающую (σ), одну занятую несвязывающую (σ_H) и одну вакантную разрыхляющую (σ^*) молекулярные орбитали (рис. 23, 2); поскольку во фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ четыре валентных электрона могут разместиться на связывающей и несвязывающей молекулярных орбиталях, не затрагивая разрыхляющей МО, то связи HV в целом обладают достаточной энергией, хотя они значительно менее прочны, чем связи CV ; в зависимости от того, участвует ли в образовании связей HV p -орбиталь атома A или его s -орбиталь, различают соответственно гипервалентные-1 (HV-1: XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , ClF_2^- , BrF_4^- , IF_6^-) и гипервалентные-2 (HV-2: PF_5 , SF_6 , IF_7) связи; последние характерны только для соединений непереходных элементов, где центральный атом находится на высшей, равной номеру менделеевской группы ступени окисления и предоставляет на образование связей с лигандами не только все три свои валентные p -орбитали, но и занятую неподеленной электронной парой валентную s -орбиталь;

3) орбитально-избыточные (OS) двухэлектронные трехцентровые связи, в каждой из которых занятая неспаренным электроном валентная орбиталь центрального атома А взаимодействует одновременно с двумя валентными орбиталями, занятыми единственным неспаренным электроном, двух лигандов $L_{(1)}$ и $L_{(2)}$; молекулярно-орбитальное описание такого взаимодействия в трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ включает одну занятую связывающую (σ), одну вакантную несвязывающую (σ_H) и одну вакантную разрыхляющую (σ^*) молекулярные орбитали (рис. 23, 3); связи OS обладают значительно меньшей энергией, чем связи CV; классическим примером являются связи в молекулах многочисленных борводородов и их производных, в которых основным структурным фрагментом является трехцентровая группировка B—H—B (в нашем условном обозначении центральным является атом водорода, а лигандами — атомы бора).

Двухцентровые ковалентные взаимодействия (CV) являются ординарными (два связывающих электрона в двухцентровом фрагменте A—L). Двухцентровые гипервалентные (HV), или орбитально-избыточные (OS), взаимодействия имеют формально половинную кратность, поскольку здесь два связывающих электрона обеспечивают стабилизацию трехцентрового фрагмента $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, т. е. двух двухцентровых связей A — L одновременно. Это объясняет, почему энергия двухцентрового взаимодействия A—L при образовании CV-связей всегда намного больше, чем при образовании HV- или OS-связей. Относительную прочность HV- и OS-связей оценить трудно. Предположение о том, что связи OS прочнее связей HV из-за присутствия в последних двух несвязывающих электронов и сопутствующего увеличения межэлектронного отталкивания, нельзя считать достаточно обоснованным.

До сих пор были обсуждены особенности CV-, HV- и OS-связей только σ -типа. В принципе те же самые представления справедливы и по отношению к взаимодействиям π -типа, но при этом необходимо учитывать специфику, вносимую в электронную структуру молекулы возникновением в ней кратных связей A—L.

Особое место в ряду рассмотренных связей занимают четырехэлектронные трехцентровые связи. Особенностью этих гипервалентных связей является то, что для них характерно заселение электронами не только связывающих молекулярных орбиталей, что типично для обычных невалентных связей, но и соответствующих несвязывающих МО (рис. 23, 2). При возникновении четырехэлектронных HV-связей в линейном трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ одна электронная пара занимает несвязывающую молекулярную орбиталь σ_H (в исходном состоянии это были два неспаренных электрона — по одному на двух лигандах), в образовании которой валентная орбиталь центрального атома участия не принимает и электронный заряд которой остается тем самым локализованным на лигандах. Другая электронная пара занимает

связывающую молекулярную орбиталь σ ; она делокализована между всеми тремя атомами фрагмента (в исходном состоянии эта электронная пара целиком принадлежала центральному атому). Таким образом, при заселении электронами молекулярных орбиталей σ и σ_H в линейном фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ происходит перетекание валентной электронной плотности от центрального атома на лиганды (иначе говоря, образуются гипервалентные связи по механизму дативного взаимодействия $L_{(1)} \leftarrow A \rightarrow L_{(2)}$, где донором является неподеленная электронная пара центрального атома A , а акцептором — вакантная групповая орбиталь лигандов). Поэтому последние могут быть только сильно электроотрицательными атомами (F, O и т. д.). Поскольку центральный атом выступает в роли донора электронов, постольку прочность гипервалентных связей должна в общем случае уменьшаться по мере увеличения потенциала ионизации центрального атома (в периодической системе — по мере уменьшения номера периода в той или иной группе непереходных элементов). Это, кстати, объясняет большое число (около 200 соединений) устойчивых фторидов, оксогалогенидов, оксидов ксенона, ксенатов, перксенатов, тогда как для криптона известно лишь несколько фторидов (KrF_2 , $[KrF]^+$ и т. д.), да и то на грани устойчивости, а для аргона, неона и гелия до сих пор неизвестны устойчивые химические соединения.

Гипервалентные связи являются орбитально-дефицитными. В электронной структуре молекул с такими связями валентные электроны вынуждены занимать высоколежащие по энергии несвязывающие орбитали, локализованные исключительно на лигандах. Именно по этой причине взаимодействие $A-L$ в молекулах с HV-связями (PF_5 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 , BrF_5 , IF_7) слабее, чем в молекулах с более низкими степенями окисления центрального атома и исключительно CV-связями (PF_3 , SF_2 , ClF).

Для образования гипервалентных связей необходимы следующие условия:

1) центральный атом A должен взаимодействовать одновременно с двумя лигандами и трехцентровый фрагмент $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ должен быть линейным (тогда как орбитально-избыточные связи всегда стабилизируют трехцентровый фрагмент $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ в уголковогой форме);

2) лиганды должны иметь высокую электроотрицательность;

3) орбитальные энергии (потенциалы ионизации) валентных s - или p -электронов центрального атома должны быть небольшими; вместе с требованием пункта 2 это означает, что необходима значительная разница в электроотрицательностях центрального атома и лигандов.

В качестве примеров обсудим фториды элементов главных подгрупп. Валентную структуру атомов непереходных элементов V—VII групп можно схематически представить в таком виде:

ns^2 np^3	ns^2 np^4	ns^2 np^5	ns^2 np^6
$\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c c } \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$
V	VI	VII	VIII
AF	AF	AF	\overline{AF}_2
AF ₂	AF ₂	\overline{AF}_3	AF ₄
AF ₃	\overline{AF}_4	AF ₅	AF ₆
\overline{AF}_5^*	AF ₆ [*]	AF ₇ [*]	(AF ₈) [*]

В этой схеме до горизонтальной черты в каждой группе располагаются фториды, в молекулярных структурах которых существуют только обычные ковалентные (двухцентровые двухэлектронные) связи A—F, а ниже фториды с гипервалентными связями; звездочками отмечены высшие фториды с гипервалентными-2 связями (т. е. с участием валентных *ns*-электронов центрального атома); соединение AF₈ заключено в скобки, так как такая форма фторидов благородных газов пока неизвестна. Остановимся конкретно на гипервалентных структурах фторидов подгрупп фосфора, серы, хлора и благородных газов.

Во фторидах AF₂, AF₄, AF₆ благородных газов все связи между центральным атомом и лигандами возникают в результате трехцентровых четырехэлектронных взаимодействий и являются гипервалентными-1 связями. Во фторанионах галогенов AF₂⁻, AF₄⁻, AF₆⁻, изоэлектронных соответствующим фторидам благородных газов, картина аналогична.

В нейтральных молекулах фторидов галогенов AF₃, AF₅ одна связь A—F всегда ковалентная двухэлектронная двухцентровая связь, остальные — трехцентровые четырехэлектронные гипервалентные-1 связи в линейных фрагментах F₍₁₎—A—F₍₂₎ за счет одной или двух неподеленных электронных пар на валентных *np*-орбиталях центрального атома. Аналогично построены и молекулярные фторанионы SF₃⁻, SeF₃⁻, TeF₃⁻, SF₅⁻, TeF₅⁻ и фторкатионы типа XeF₃⁺, XeF₅⁺, изоэлектронные нейтральным молекулам фторидов галогенов.

В молекулах тетрафторидов халькогенов SF₄, SeF₄, TeF₄ и в изоэлектронных им фторидных ионах ClF₄⁺, BrF₄⁺, IF₄⁺, PF₄⁺, AsF₄⁺, SbF₄⁺ две связи A—F являются обычными ковалентными связями, тогда как две другие возникают в результате образования гипервалентной-1 связи в линейном фрагменте F₍₁₎—A—F₍₂₎ за счет единственной неподеленной электронной пары на валентных *np*-орбиталях центрального атома.

В молекулах непереходных элементов с высшей формальной валентностью центрального атома (XeF₈, IF₇, SF₆, PF₅) возникают

гипервалентные- π связи, на образование которых центральные атомы поставляют свои занятые двумя электронами валентные ns^2 -орбитали.

5. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ (введение в неорганическую стереохимию)

Среди основных характеристик химических связей в молекулах одно из главных мест занимает их направленность, определяющая стереохимию молекул. Основная проблема стереохимии состоит в нахождении зависимости между формой молекулы, под которой понимают пространственную равновесную конфигурацию ее ядер, и ее атомным составом. При решении различных стереохимических задач необходимо строго учитывать, во-первых, индивидуальность составляющих молекулу атомов. Она проявляется прежде всего в их электронной структуре. Типичным примером сильного влияния индивидуальности центрального атома на стереохимию молекул, имеющих однотипную стехиометрию и включающих одни и те же лиганды, служат молекулы трифторидов бора, азота и хлора. Молекула BF_3 плоскотреугольная с атомом бора в центре, молекула NF_3 тригонально-пирамидальная с атомом азота в вершине, молекула ClF_3 Т-образная с атомом хлора в «перекрестье». Во-вторых, необходимо учитывать, что молекула часто изменяет свою форму при изменении суммарного числа электронов, т. е. формы нейтральной молекулы и соответствующего молекулярного иона (катиона или аниона) во многих случаях неодинаковы. Так, молекулярный анион ClF_4^- имеет, как и XeF_4 , плоскоквадратную форму, в то время как молекулярный катион ClF_4^+ , подобно нейтральной молекуле SF_4 , имеет качелеобразную форму.

Теория стереохимии должна также предвидеть и объяснять специфические особенности геометрической структуры молекул, выражающиеся в искажении координационных полиэдров, а именно: отклонения валентных углов от тривиальных значений и неэквивалентность связей одного и того же вида в молекуле. Например, каждый валентный угол HNH в молекуле NH_3 несколько меньше тетраэдрического; в молекулах SF_4 и ClF_3 соответственно две или одна экваториальные связи $A-F$ короче двух остальных, апикальных связей $A-F$ того же вида. Теория стереохимии должна давать надежную интерпретацию этим моментам с указанием определяющих их факторов.

Геометрия молекулы определяется ее электронным строением. Стереохимические задачи решают на основе представлений теории делокализованных молекулярных орбиталей. Такой подход является наиболее общим, но вместе с тем и наиболее сложным, требующим учета даже электронно-ядерных (вибронных) взаимодействий. Поэтому в целях установления простых приближенных

соотношений между атомным составом молекулы (стехиометрией) и ее геометрической конфигурацией естественно использовать модели, которые в той или иной форме исходят из представлений о локализации валентной электронной плотности по связям и центрам (атомам) в молекулярной системе¹.

Среди моделей наибольшего внимания заслуживают три: модель локализованных электронных пар (ЛЭП), модель максимального перекрывания (МП) и модель орбитально-дефицитных связей (ОДС). Эти модели (особенно первые две) неуниверсальны, и каждая из них в отдельности не может учесть одновременно все стереохимические факторы. К тому же они применимы лишь к одноядерным молекулам, имеющим только один центральный атом (AL_m), и не распространяются на полиядерные комплексы, включающие одновременно два или несколько центральных атомов (A_iL_m). Но они пригодны для решения многих и разнохарактерных задач стереохимии неорганических молекул.

Из самых общих принципов теории молекулы следует, что для наиболее устойчивых по энергии геометрической конфигурации молекул характерны минимальное отталкивание и максимальное притяжение. В модели локализованных электронных пар основное внимание уделяется эффектам отталкивания, и поэтому модель несостоятельна в тех случаях, когда при относительно небольшом различии в эффектах отталкивания для двух (или большего числа) различных геометрических конфигураций молекулы решающим оказывается различие в эффектах притяжения. Наоборот, в модели максимального перекрывания главное место отводится эффектам притяжения, и модель не работает в тех случаях, когда решающими в геометрии молекулы оказываются эффекты отталкивания. Обе эти модели исходят из представлений о локализованных двухэлектронных двухцентровых связях. В модели орбитально-дефицитных связей наряду с двухцентровыми связями учитываются и трехцентровые взаимодействия.

Модель локализованных электронных пар (ЛЭП). Решающим фактором, определяющим стереохимию молекул, является межэлектронное взаимодействие. Модель ЛЭП учитывает эффекты отталкивания электронов, которые или входят в состав неподеленных электронных пар, или образуют двухцентровые связи. Электронные пары располагаются на валентной орбитали центрального атома в максимальном удалении друг от друга, т. е. поведение электронных пар диктуется их взаимным отталкиванием. Исходный принцип модели ЛЭП как раз и состоит в том, что пространственное расположение химических связей (координированных лигандов) вокруг центрального атома определяется суммарным числом его валентных электронных пар; причем при равных условиях предпочтительно распределение валентных электронных пар в коорди-

¹ В этой книге рассматриваются только стереохимические модели.

**Конфигурация локализованных электронных пар
в зависимости от их числа, q**

Конфигурация	q	Конфигурация	q
Линейная	2	Квадратная антипризма	8
Равносторонний треугольник	3	Тригональная призма с тремя дополнительными вершинами (трипирамида)	9
Тетраэдр	4		
Тригональная бипирамида	5	Квадратная антипризма с двумя дополнительными вершинами	10
Октаэдр: а) октаэдр с дополнительной вершиной; б) пентагональная бипирамида; в) тригональная призма с дополнительной вершиной	6	Икосаэдр без одной вершины	11
		Икосаэдр	12

национной сфере центрального атома согласно их максимальной удаленности. При этом поделенные электронные пары должны учитываться наряду со связывающими. Если мы представим себе, что каждая электронная пара (химической связи или неподеленная) занимает некоторую локализованную молекулярную орбиталь, то геометрическая конфигурация молекулы будет зависеть от числа таких МО, их формы и относительных размеров: наиболее устойчивая конфигурация соответствует минимуму энергии межорбитального отталкивания.

Исходя из требования максимальной удаленности локализованных валентных электронных пар центрального атома друг от друга и предполагая, что его остов сферически симметричен, можно найти конфигурацию электронных пар в координационной сфере центрального атома для любого заданного их числа (табл. 13).

Еще одно упрощение состоит в том, что все электронные пары, входящие в валентную электронную оболочку центрального атома, считаются расположенными на одинаковом расстоянии от его ядра.

Например, представим любую молекулу без кратных связей в виде AX_q , где А — центральный атом; Х — локализованная валентная электронная пара центрального атома, остающаяся в молекуле неподеленной парой или реализующая химическую связь с лигандом; q — суммарное число локализованных валентных электронных пар атома А. Рассмотрим графическое изображение молекул AL_mE_n , где L — лиганд; m — число лигандов; E — неподеленная электронная пара атома А; n — число таких

Таблица 14

Пространственные конфигурации молекул

Суммарное число электронных пар (q)	Число неподеленных электронных пар (n)	Число связей А—L (m)	Тип молекулы	Геометрическая форма молекулы	Примеры
2	0	2	AL_2	Линейная	BcF_2 , $MgCl_2$
3	0	3	AL_3	Треугольная	BF_3
	1	2	AL_2E	V-образная	$SnCl_2$
4	0	4	AL_4	Тетраэдр	CF_4 , SiF_4
	1	3	AL_3E	Тригональная пирамида	NF_3
	2	2	AL_2E_2	V-образная	OF_2 , H_2O
5	0	5	AL_5	Тригональная бипирамида	PF_5 , PCl_5
	1	4	AL_4E	Качелеобразная	SF_4 , SeF_4
	2	3	AL_3E_2	T-образная	ClF_3
	3	2	AL_2E_3	Линейная	XeF_2
6	0	6	AL_6	Октаэдр	SF_6
	1	5	AL_5E	Тетрагональная пирамида	BrF_5
	2	4	AL_4E_2	Квадрат	XeF_4
7	0	7	AL_7	Пентагональная бипирамида	IF_7
	1	6	AL_6E	Искаженный октаэдр	XeF_6
8	0	8	AL_8	Квадратная антипризма	$[Ba(H_2O)_8]^{2+}$, $[TaF_8]^{3-}$
9	0	9	AL_9	Тригональная призма с тремя дополнительными вершинами (трипирамида)	$[ReH_9]^{2-}$, $[OsF_9]^-$

пар (естественно, что при этом $m+n=q$). Геометрическая конфигурация молекул AL_m с ординарными связями А—L для любого заданного числа лигандов (m) и неподеленных электронных пар центрального атома (n) отражена в таблице 14 и на рисунке 24.

Модель локализованных электронных пар может быть значительно расширена, если ввести некоторые предположения, касающиеся относительных размеров электронных облаков, связывающих и неподеленных пар, кратных связей, электроотрицательности лигандов и др.:

1) электронная пара химической связи (L) занимает меньшую часть сферической поверхности атома, чем неподеленная (несвязывающая) пара электронов (E); отталкивание между электронными парами увеличивается в следующем порядке: $L-L < L-E < E-E$;

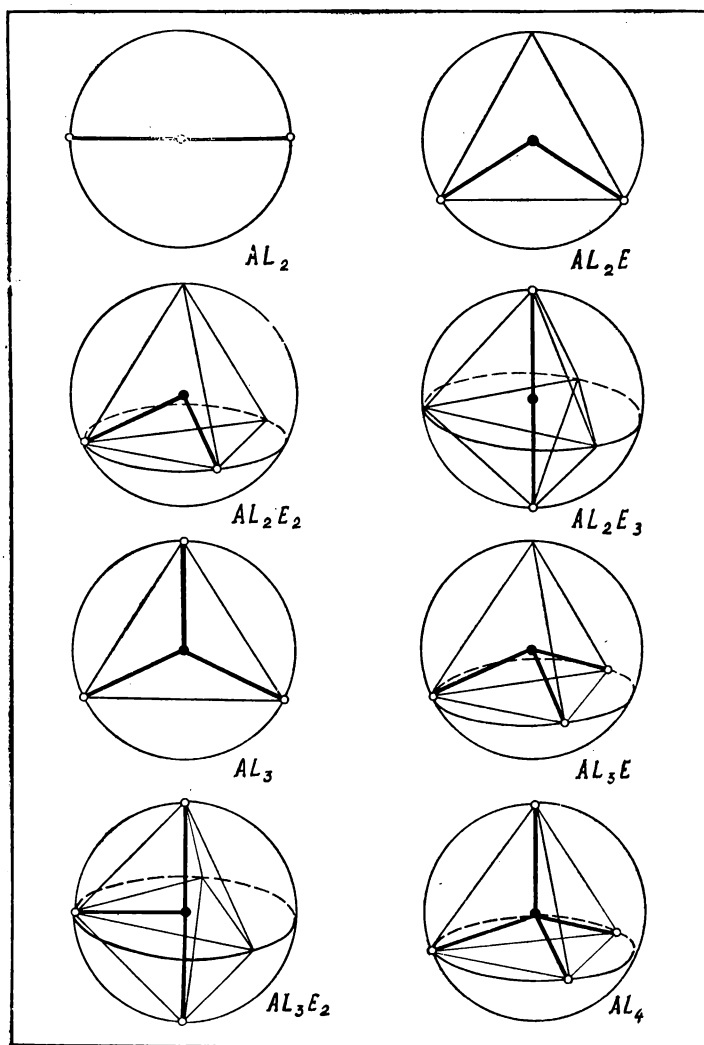
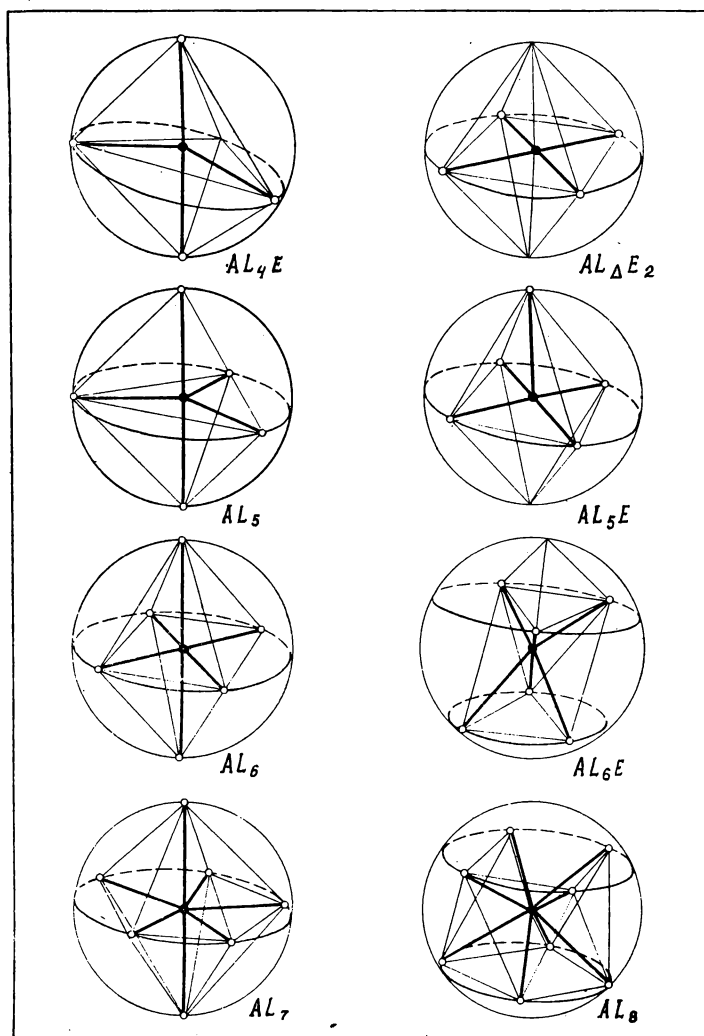


Рис. 24. Пространственные конфигурации молекул Al_mE_n .

2) размеры связывающей электронной пары и вызываемое ею отталкивание уменьшаются при увеличении относительной электроотрицательности лиганда;

3) орбиталь кратной связи считается единичной независимо от того, содержит ли она две или даже три электронные пары (электронные пары кратной связи вынуждены держаться вместе в про-

странстве и, несмотря на взаимное отталкивание, не способны разойтись на максимально возможное расстояние, как в случае электронных пар ординарных σ -связей); две электронные пары двойной связи и тем более три электронные пары тройной связи занимают в пространстве меньше места и вызывают меньшее отталкивание, чем соответственно две или три ординарные связи, но



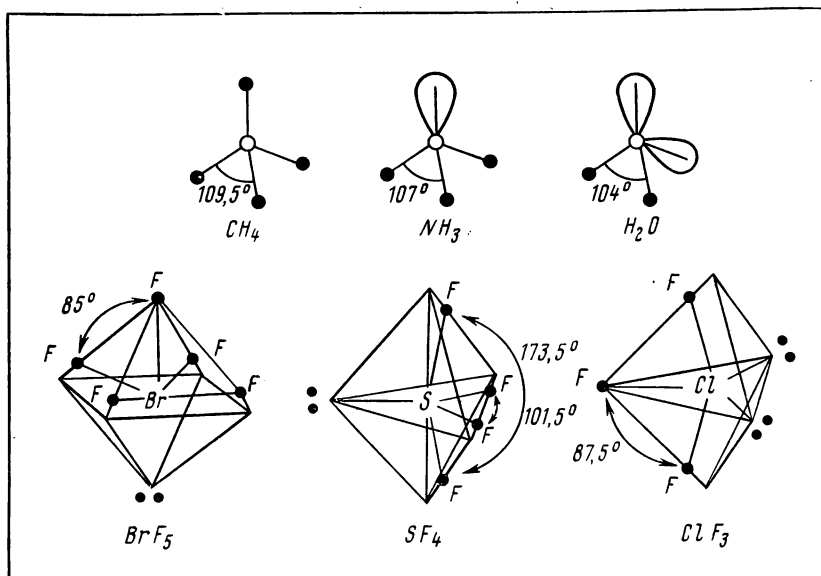


Рис. 25. Влияние неподеленных электронных пар на значения валентных углов

две электронные пары двойной связи и тем более три электронные пары тройной связи занимают в пространстве больше места и вызывают большее отталкивание, чем одна электронная пара ординарной связи;

4) если центральный атом в молекуле содержит пять или семь валентных электронных пар и эти электронные пары не могут иметь одинаковое число ближайших соседей, то те из них, у которых это число наибольшее, располагаются на большем расстоянии от ядра центрального атома (это относится к молекулам AL_5 , AL_4E , AL_3E_2 , AL_7 , AL_6E , рис. 24).

Из этих представлений вытекает большое число различных стереохимических следствий. Так, можно объяснить, почему BF_3 — плоский треугольник, NF_3 — тригональная пирамида, ClF_3 — Т-образная структура, почему CF_4 — тетраэдр, SF_4 — качелеобразная структура (условно — бисфеноид), XeF_4 — плоский квадрат, почему BrF_5 — тетрагональная пирамида, тогда как PF_5 — тригональная бипирамида и т. д. Можно объяснить, почему в молекулярных структурах BrF_5 , SF_4 и ClF_3 валентные углы $F_{\text{аппик}}-A-F_{\text{экв}}$ меньше 90° , а в молекуле SF_4 валентный угол между двумя экваториальными атомами фтора меньше 120° (рис. 25); можно предсказать уменьшение валентного угла в ряду CH_4 , NH_3 , H_2O ($q=4$), поскольку в этом ряду растет число неподеленных электронных пар центрального атома и уменьшается число связывающих электронных пар (рис. 25). Более того, можно предвидеть

различия в неэквивалентных позициях координационных полиэдров AL_m (например, в апикальных и экваториальных связях тригонально-бипирамидальной молекулы AL_5) и многие другие эффекты.

Модель локализованных электронных пар на общей основе позволяет предвидеть не только типические конфигурации молекул, но и отклонения валентных углов от тривиальных значений, относительную прочность связей для неэквивалентных позиций координационного полиэдра и др. Разумеется, как и во всякой модели, у нее есть ограничения и несоответствия. К ним относятся прежде всего следующие:

1) предположение о сферически симметричных атомных остовах и валентных электронных парах исключает из рассмотрения все парамагнитные молекулы с неспаренными электронами, и в частности соединения переходных металлов с незаполненными электронными оболочками;

2) чем больше эффективный размер лигандов, тем менее адекватна для описания их взаимодействия модель локализованных электронных пар (молекулы AL_6E не должны быть правильными октаэдрами, и этот модельный вывод справедлив для XeF_6 , где лиганды малы по сравнению с центральным атомом, но он неверен для октаэдрических молекул $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$, SbF_6^{3-} , где относительные размеры лигандов увеличены по сравнению с XeF_6);

3) использование локализованных МО происходит без учета того момента, на каких именно орбиталях центрального атома находятся валентные электроны; различия же в энергиях, форме, протяженности разных по своему характеру атомных орбиталей иногда оказываются решающими для всей картины (согласно модели локализованных электронных пар все молекулы галогенидов щелочноземельных металлов AL_2 должны быть линейными; в действительности половина из них имеет нелинейную конфигурацию, и причина здесь состоит скорее всего в изменении эффективной гибридизации от линейной sp к нелинейной (изогнутой) sd , определяемой природой центрального атома и степенью ионности связей $A-L$).

Модель максимального перекрывания. В основе модели МП лежит впервые высказанная Л. Полингом и развитая Р. Маллиkenом идея о том, что химические связи в молекуле образуются в направлении максимального перекрывания валентных электронных облаков взаимодействующих атомов. Следовательно, геометрическая конфигурация молекулы рассматривается с точки зрения направленности валентных орбиталей центрального атома или полученных на их основе гибридных орбиталей. В модели МП характер гибридизации атомных орбиталей служит отправным моментом.

В рамках модели МП форма молекул AL_m , включающих связи $A-L$ одного и того же вида, сопоставляется с типом гибридизации орбиталей центрального атома. Как правило, гибридизация sp -

типа характерна для линейной структуры AL_2 , sp^2 — для плоской треугольной структуры AL_3 , sp^3 или sd^3 — для тетраэдрической структуры AL_4 , sp^2d — для плоскочадратной структуры AL_4 , sp^3d или spd^3 — для тригонально-бипирамидальной структуры AL_5 , sp^3d или sd^4 — для тетрагонально-пирамидальной структуры AL_5 , sp^3d^2 — для октаэдрической структуры AL_6 , sp^3d^3 — для пентагонально-бипирамидальной структуры AL_7 , sp^3d^4 — для структуры квадратной антипризмы AL_8 , sp^3d^5 — для трипирамидальной структуры AL_9 и т. д. К сожалению, одна и та же геометрическая конфигурация может быть получена при разных типах гибридизации валентных орбиталей центрального атома.

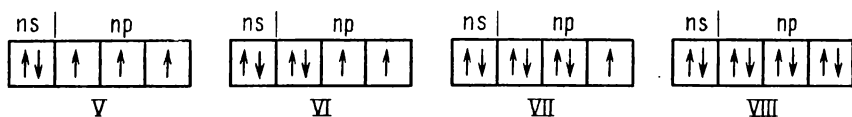
Модель МП лучше всего применима к молекулам AL_m с ординарными ковалентными равноценными σ -связями $A-L$. Ситуация становится более сложной в случае молекул AL_m с одинаковыми лигандами, но с неэквивалентными связями $A-L$, имеющими разную прочность и разные межъядерные расстояния, как это наблюдается, в частности, в тригонально-бипирамидальной PF_5 , тетрагонально-пирамидальной ClF_5 и в других молекулах. Модели МП наименее удовлетворительны для молекул с донорно-акцепторными или дативными связями, поскольку энергии заселенной двумя электронами валентной орбитали атома-донора и вакантной валентной орбитали атома-акцептора обычно сильно различаются. Кроме того, модели МП неприменимы для молекул с кратными связями, избытком или дефицитом валентных электронов. Стереохимия всех таких молекул требует большего уточнения.

Модель орбитально-дефицитных связей (ОДС) удобно использовать в основном при обсуждении стереохимических особенностей соединений непреходных элементов V, VI, VII и VIII групп периодической системы. Кроме того, в модели ОДС находят свое объяснение «линейные искажения», отражающие различия в длинах связей $A-L$ в одной и той же молекуле AL_m . Интерпретация «угловых искажений», проявляющихся в отклонениях валентных углов в AL_m от тривиальных значений, свойственных правильному координационному полиэдру, требует учета факторов, выходящих за рамки модели ОДС.

В основе модели ОДС лежит представление о том, что атом непреходного элемента образует связи с лигандами за счет своих валентных np -электронов и только лишь высшие соединения образуются при участии в связях с лигандами еще одной валентной орбитали центрального атома (ns), занятой электронной парой. При этом неспаренные np -электроны центрального атома ответственны за образование обычных ковалентных (двухцентровых двух-электронных) связей $A-L$, взаимное пространственное расположение которых определяется направлением np -электронных облаков вдоль прямоугольных координат. Каждая электронная пара на np -орбиталях центрального атома образует гипервалентные-1 связи одновременно с двумя лигандами в *линейном* трехцентровом фрагменте $L_{(1)}-A-L_{(2)}$. В координационных соединениях с высшей

степенью окисления непереходного элемента, где в связях центрального атома с лигандами участвует его ns -электронная пара, образуются гипервалентные-2 связи, и стереохимия молекулы AL_m определяется из условия минимума энергии межлигандного отталкивания при допущении равноценности всех существующих в ней связей $A-L$; это означает, что в молекуле AL_m лиганды в координационной сфере центрального атома максимально удалены друг от друга.

Обратимся к наглядной схеме распределения электронов в валентных оболочках атомов непереходных элементов V—VIII групп периодической системы:



В качестве примеров в первую очередь остановимся на тех соединениях непереходных элементов, где отсутствуют кратные связи $A-L$, т. е. связи $A-L$ носят преимущественный σ -характер без заметного π -вклада. Это молекулы с такими лигандами, как F, Cl, CH_3 , C_6H_5 , OH и т. д., а также молекулярные ионы с электростатическими зарядами, не превышающими ± 1 .

Молекулы, включающие только обычные ковалентные связи $A-L$, имеют угловую структуру (формальная электронная конфигурация центрального атома p^4 : ClF_2^+ , SF_2) или тригонально-пирамидальную (p^3 : SF_3^+ , PF_3). Молекулы, содержащие наряду с ковалентными двухцентровыми связями $A-L$ также и гипервалентные-1 трехцентровые связи $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, имеют более сложную и разнообразную стереохимию. При формальной электронной конфигурации центрального атома p^4 молекулы AL_4 включают две CV-связи и одну HV-связь и обладают качелеобразной структурой (SF_4 , PF_4^- , ClF_4^+ , рис. 25), где две экваториальные (CV) связи $A-L$ короче и прочнее двух апикальных. При конфигурации p^5 молекулы AL_5 включают одну CV-связь и две HV-связи и имеют структуру тетрагональной пирамиды (ClF_5 , SF_5^- , XeF_5^+), где апикальная (CV) связь $A-L$ короче и прочнее четырех экваториальных. При той же конфигурации p^5 молекулы AL_3 содержат одну CV-связь и одну HV-связь и имеют T-образную структуру (ClF_3 , SF_3^- , XeF_3^+), где экваториальная (CV) связь $A-L$ короче и прочнее двух апикальных. Наконец, при формальной электронной конфигурации центрального атома p^6 молекулы обязательно содержат четное число лигандов (AL_2 , AL_4 , AL_6), включают только HV-связи (причем все связи $A-L$ оказываются равноценными) и характеризуются линейной структурой (XeF_2 , ClF_2^- с одной HV-связью), плоскоквадратной (XeF_4 , ClF_4^- с двумя HV-связями) или октаэдрической (XeF_6 , ClF_6^- с тремя HV-связями).

Сtereoхимия молекул с высшей степенью окисления переходного элемента определяется тем, что в их структурах возникают гипервалентные-2 связи с участием ns^2 -электронной пары центрального атома во взаимодействиях с лигандами. Чаще всего пространственное расположение лигандов в координационной сфере центрального атома соответствует минимальной энергии межлигандного отталкивания, и тогда молекулы приобретают структуру тригональной бипирамиды (s^2p^3 : PF_5 , SF_5^+), октаэдра (s^2p^4 : SF_6 , PF_6^- , ClF_4^+) или пентагональной бипирамиды (s^2p^5 : IF_7 , TeF_7^- ; XeF_7^+). В таких молекулах связи A—L близки друг другу по своим характеристикам или просто эквивалентны (как в SF_6); известны и отклонения.

Модель орбитально-дефицитных связей значительно труднее использовать для решения стереохимических задач в случае молекул переходных элементов с кратными связями между центральным атомом и лигандами; и причина здесь та, что сама концепция гипервалентных связей недостаточно развита для описания особенностей электронной структуры кратных связей.

6. ВАЛЕНТНОСТЬ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

С момента возникновения теории химической связи многие ее понятия претерпели существенную эволюцию, продолжающуюся и сейчас.

В этом разделе мы изложим лишь одну из возможных систем представлений о валентности, кажущуюся наиболее логичной и обоснованной.

Под валентностью атома понимают количественную меру его способности к образованию химических связей. Это определение валентности в самой общей форме прямо связано с атомом в молекуле. Общеизвестно, что атом в молекуле находится в измененном (модифицированном) состоянии, т. е. предполагается, что при образовании молекулы атомы модифицируются так, чтобы были удовлетворены условия, необходимые для реализации свойств валентности. Состояние валентности атома, проявляемое им в конкретном окружении, никоим образом не является инвариантным и единственным и в общем случае при изменении окружения также изменяется; это объясняет, почему валентность атома является в общем случае переменной величиной.

Первоначально понятие валентности было введено в теорию химического строения для количественного описания способности атома соединяться со своими партнерами по молекуле. И нет нужды изменять содержание понятия валентности, необходимо только строго и точно его сформулировать. Проще всего начать с перечисления таких характеристик молекулярной системы, которые не отвечают валентности в наиболее полном и общем смысле этого понятия: это состояние или степень окисления элемента; эффек-

тивный заряд на атоме, координационное число атома, суммарное число валентных электронов изолированного атома, число неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии изолированного атома. Конечно, в наиболее простых случаях одна (или даже сразу несколько) из таких характеристик совпадает с валентностью, но это ни в коей мере не дает оснований для их отождествления с валентностью.

Особого обсуждения в этом перечне заслуживает, бесспорно, степень окисления. Степень окисления отвечает представлениям о том, что стехиометрия молекулы является отражением валентностей составляющих ее атомов. Во многих случаях степень окисления и валентность атома, по-видимому, близки друг к другу или даже просто совпадают¹. Например, трехвалентен атом азота и одновалентен каждый атом водорода в молекуле NH_3 , в которой и степени окисления описываются теми же самыми значениями. Но в молекуле N_2 каждый атом азота трехвалентен, тогда как степень окисления азота здесь приравнена к нулю. Отмеченная во многих случаях близость степени окисления и валентности послужила в свое время причиной появления понятия формальной валентности, приравниваемой (по модулю) степени окисления. Понятие формальной валентности широко используется и в будущем вряд ли будет упразднено, так как оно позволяет в лаконичной форме (хотя и не строго) описать очень важные черты молекулярной структуры. В этой книге мы также будем использовать понятие формальной валентности наряду с представлениями, вытекающими из особенностей электронного строения молекул.

В теории локализованных связей (ВС) валентность атома отождествляется с числом двухэлектронных двухцентровых связей, образуемых в молекуле этим атомом со своими партнерами. Поскольку для возникновения единичной химической связи безразлично, образуется ли связь при взаимодействии неспаренного электрона центрального атома и неспаренного электрона лиганда, или за счет неподеленной электронной пары центрального атома и вакантной орбитали лиганда, или при взаимодействии неподеленной электронной пары лиганда и вакантной орбитали центрального атома, постольку валентность приравнивается к числу использованных в связывании с лигандами валентных орбиталей атома независимо от их электронной заселенности. Например, валентность атомов бора в BF_4^- и азота в NH_4^+ равна четырем, так как каждый из этих атомов использует для образования четырех связей с лигандами четыре свои валентные орбитали (три из них первоначально были заселены тремя неспаренными электронами, а четвертая — неподеленной электронной парой в атоме азота или была вакантной в атоме бора).

¹ Следует учесть, что степени окисления всегда приписывается конкретный знак (+ или —), тогда как валентность никакого знака не имеет.

Но, к сожалению, представления теории локализованных связей о валентности атомов в молекулах очень часто оказываются несостоятельными при попытке охарактеризовать природу химических связей кластерных соединений, бороводородов и карборанов, π -комплексов, соединений благородных газов и многих других. Понятие формальной валентности ко всем этим соединениям и вообще неприменимо или применимо в наименьшей степени. В случае соединений благородных газов неприменимость обычных валентных представлений для описания их природы и особенностей электронного строения была названа «кошмаром фторидов ксенона». Если ко всему этому присовокупить несостоятельность представлений о пятивалентности азота, о постоянной двухвалентности кислорода или одновалентности фтора и т. д., то станет очевидно, что формальная валентность далеко не исчерпывает всех тонкостей электронного строения молекул.

Единственное, пожалуй, что в формальных представлениях о валентности полезно для углубленного понимания периодического закона, — это четко сформулированное понятие максимально возможной валентности атомов химического элемента, определяемой суммарным числом его валентных орбиталей, которые в изолированном атоме могут быть заняты неспаренными электронами, неподеленными электронными парами или оставаться вакантными. Так, максимальная валентность атомов водорода и гелия равна единице, типических элементов (от лития до неона) — четырем, непереходных элементов и всех переходных металлов вставных декад — девяти, максимальная валентность лантаноидов и актиноидов (с учетом f -орбиталей); видимо, еще выше. Хорошо известны случаи достижения атомами своей максимальной валентности. Достаточно вспомнить многочисленные соединения четырехвалентного бора, девятивалентных рутения и осмия и некоторые другие структуры.

В теории делокализованных молекулярных орбиталей (МО) трудности в определении валентности атома связаны с вовлечением атома в частичное связывание. В частности, в молекуле тригиалида бора BX_3 оценка валентности атомов бора и галогенов зависит от степени делокализации валентных π -электронов атомов галогенов по четырехцентровой молекулярной π -орбитали, в которой участвует незаселенная валентная π -орбиталь атома бора, т. е. от внутримолекулярных донорно-акцепторных π -связей $B \leftarrow X$. Бесспорно, что и в теории делокализованных молекулярных орбиталей характеристикой валентности атома должно служить реальное число образуемых им в молекуле связей; это отвечает самой сути понятия валентности. И трудности здесь состоят в том, что отождествление единичной связи с двухэлектронной молекулярной орбиталью возможно лишь в предельном случае, когда молекулярная орбиталь преимущественно локализована в пределах двухцентрового фрагмента молекулы.

Молекулярно-орбитальная концепция валентности атома ис-

ходит из кратности тех связей, которые рассматриваемый атом образует со своими партнерами в молекуле. Кратность связи должна удовлетворять некоторым условиям. Во-первых, кратность связи должна быть положительным числом; два атома считаются несвязанными, если кратность связи между ними равна нулю. Во-вторых, для гомонуклеарных двухъядерных молекул (N_2 , O_2 , F_2 и др.) кратность связи должна быть в точности равна половине разности между числом связывающих и разрыхляющих электронов. К молекулярно-орбитальному определению кратности связи предъявляются также и специфические квантовомеханические требования, которые вместе с двумя перечисленными выше позволяют в строгих молекулярно-орбитальных расчетах электронной структуры молекулы количественно вычислять кратности всех существующих в ней связей.

Вычисленные к настоящему времени кратности связей и валентности атомов для ряда простых молекул (табл. 15) очень близки значениям, отвечающим тем представлениям о кратностях связей и значениях валентности атомов, которые являются общепризнанными (в частности, для CH_4 , NH_3 , H_2O , HF , HCN и т. д.). Это означает, что в строгой по физическому смыслу и по использованным математическим методам теории делокализованных молекулярных орбиталей существует непредвзятый и надежный путь для количественного определения валентности атома, этой его фундаментальной характеристики, без которой любые, сколь угодно «математизированные» представления о природе молекулы никогда не будут полными.

Значения валентности атомов в молекуле в общем случае являются нецелочисленными. Очень ярким и характерным в этом отношении примером является молекула CO . Кратность двухцентровой связи $C-O$ равна в этой молекуле 2,67; валентность обоих атомов 2,67. В молекуле CO , безусловно, реализуется тройная ($\sigma+2\pi$)-связь, но кратность этой двухцентровой связи и валентность каждого атома немного меньше значения 3. Этот результат следует, очевидно, расценивать так: или электронные взаимодействия, отвечающие каждой из трех связей в молекуле CO , немного менее «эффективны», чем электронные взаимодействия, ответственные за образование истинно тройной ($\sigma+2\pi$)-связи в молекуле N_2 , в которой оба атома азота, вне всякого сомнения, трехвалентны, либо одна двухэлектронная связь (донорно-акцепторная π -типа) в молекуле CO обеспечивается меньшей делокализацией валентной электронной плотности, чем две другие (ковалентные σ и π). Для двухатомной молекулы BF , изоэлектронной молекулам CO и N_2 , следует ожидать еще меньших значений кратности связи и валентности обоих атомов. Здесь уже две компоненты тройной ($\sigma+2\pi$)-связи оказываются донорно-акцепторными (в молекуле CO — только одна) и в этих донорно-акцепторных взаимодействиях в роли донора выступает атом фтора — лиганд с очень высокой электроотрицательностью (в молекуле CO — атом кислорода), что, без-

Таблица 15

Кратности двухцентровых связей и валентности атомов в молекулах

Молекула	Кратность связей	Валентность атомов
HCN	HC=0,96; CN=2,99	H=0,99; C=3,96; N=3,01
NH ₃	NH=1,00	N=2,99; H=1,00
BH ₃	BH=0,99	B=2,98; H=1,00
H ₂ O	HO=1,00	H=1,00; O=1,99
CO	CO=2,67	C=2,67; O=2,67
BeH ₂	BeH=0,98	Be=1,96; H=0,99
LiH	LiH=0,97	Li=0,97; H=0,97
HF	HF=0,99	H=0,99; F=0,99
CH ₄	CH=0,99	C=3,95; H=1,00
C ₂ H ₆	CH=0,98; CC=1,02	C=3,97; H=1,00
C ₂ H ₄	CH=0,98; CC=2,03	C=3,99; H=1,00
C ₂ H ₂	CH=0,96; CC=2,99	C=3,96; H=0,98
BF ₃	B=1,03	B=3,10; F=1,10
BCl ₃	BCl=1,14	B=3,42; Cl=1,26
BH ₄ ⁻	BH=0,98	B=3,90; H=1,00
LiF	LiF=0,98	Li=0,98; F=0,98
LiF ₂ ⁻	LiF=0,80	Li=1,60; F=0,80
LiF ₃ ²⁻	LiF=1,83	Li=1,83; F=0,61
Be ₂ Cl ₄	BeCl (мост.)=0,71; BeCl (концев.)=1,16	Be=2,66; Cl (мост.)=1,42; Cl (концев.)=1,16
BeO	BeO=2,41	Be=2,41; O=2,41
BF ₄ ⁻	BF=0,79	B=3,17; F=0,79
BF ₃ ·NH ₃	BN=0,52	B=3,17; N=3,35
BH ₃ ·CO	BC=1,00; CO=2,38	B=3,76; C=3,53; O=2,55
CN ⁻	CN=2,94	C=2,94; N=2,94
NH ₄ ⁺	NH=0,90	N=3,60; H=0,90
NO ⁺	NO=2,84	N=2,84; O=2,84
C ₆ H ₆	CC=1,44; CH=1,00	C=4,00; H=1,00
O ₃	O ₍₁₎ —O ₍₂₎ =1,26 O ₍₂₎ —O ₍₃₎ =1,26 O ₍₁₎ —O ₍₃₎ =0,17	O ₍₂₎ =2,52 O ₍₁₎ =1,43 O ₍₃₎ =1,43

условно, «сдерживает» делокализацию валентной электронной плотности по соответствующим молекулярным орбиталим двухцентровых π -связей и не позволяет им стать столь же эффективными, как в гомоатомной молекуле N₂. С понижением валентности атомов в ряду N₂>CO>BF возрастает реакционная способность молекул, в то время как суммарные энергии связей в них (957,6; 1075,2 и 798 кДж соответственно) не отражают очевидным образом это возрастание реакционной способности.

Для всех молекул углеводородов и их производных рассчитанные значения валентностей атомов углерода, водорода и кислорода равны или близки значениям 4, 1 и 2 соответственно, что полностью отвечает химической интуиции и классическим представлениям.

Столь же близкими, традиционными оказываются и кратности ординарной, двойной и тройной связей между атомами углерода, двойной связи углерод — кислород в альдегидной группе, ординарной связи с участием атома водорода и т. д.

Интересные результаты получены для бороводородов и их хлорпроизводных. В моноборане BH_3 валентности атомов бора и водорода равны 3 и 1, кратность каждой связи $\text{B} - \text{H}$ равна 1, что соответствует классической валентности. Анионы кластерных бороводородов или их хлорсодержащих аналогов обладают рядом особенностей. Во всех случаях валентность атомов бора значительно больше трех, в то время как валентность концевых лигандов (атомов H или Cl) близка к единице. Таким образом, в этих молекулярных системах электроноакцепторные свойства атомов бора реализованы за счет «внутренних ресурсов» — за счет гомеоатомных связей между атомами бора, делокализованных в состоящем из атомов бора каркасе (кластере). Это отвечает общей тенденции бора наращивать валентность своих атомов до четырех. Отмеченные особенности объясняют большую стабильность этих анионов и их пониженную реакционную способность.

При переходе от моноборана BH_3 с его трехвалентным бором и одновалентными лигандами (атомами H) к трихлориду бора BCl_3 валентности центрального атома и лигандов значительно возрастают. В молекуле BCl_3 связи $\text{B} - \text{Cl}$ имеют кратность заметно больше 1. Это результат довольно сильного донорно-акцепторного π -взаимодействия валентной незаселенной $2p_\pi$ -орбитали атома бора с $3p_\pi$ -электронными парами одновременно трех атомов хлора. Это взаимодействие дополняет ординарные ковалентные σ -связи $\text{B} - \text{Cl}$ в молекуле BCl_3 и повышает валентность центрального атома почти до значения 3,5. Все это согласуется с большей стабильностью и меньшей реакционной способностью трихлорида бора в сравнении с монобораном, в частности с неспособностью BCl_3 к димеризации в противоположность BH_3 ¹, который практически мгновенно превращается в диборан B_2H_6 с явно повышенной (сверх значения 3) валентностью атомов бора.

Молекула трифторида бора BF_3 занимает промежуточное между BH_3 и BCl_3 положение: в BF_3 валентности атомов бора и фтора и кратность связей $\text{B} - \text{F}$ больше, чем в BH_3 , но меньше, чем в BCl_3 . И это вполне понятно, поскольку обсуждаемое донорно-акцепторное π -взаимодействие $\text{B} - \text{X}$ ¹, приводящее к увеличению кратности связей $\text{B} - \text{X}$ и к возрастанию валентностей атомов бора и галогена, ослабевает при переходе от BCl_3 к BF_3 ; причина этого ослабления заключается в том, что в π -взаимодействиях $\text{B} - \text{X}$ в качестве донора электронной плотности выступают лиганды, и ясно, что эффективность такого взаимодействия должна существенно падать в случае F -лигандов с их очень высокой электроотрицательностью.

На основании вышеизложенного легко понять высокую устой-

¹ X — условное обозначение атома галогена.

чивость аниона BH_4^- , где, кстати, валентность атома бора почти достигает предельного значения 4, а также объяснить большую стабильность тетрафторборатного аниона BF_4^- , тем более на фоне заметно пониженной способности бора образовывать тетрагало-боратный анион BCl_4^- и аналогичные системы с еще более тяжелыми галогенами — бромом и иодом.

Вычисленные валентности атомов в молекулах высших фторидов AF_n и гидридов AH_n элементов II периода очень близки классическим целочисленным значениям. Для лития, бериллия и бора соединениями LiH , LiF , BeH_2 и BH_3 практически исчерпываются молекулярные системы, в которых валентности этих атомов равны единице, двум и трем соответственно. В остальных изученных молекулах этих элементов валентности их атомов оказываются заметно большими. И особенно значительно возрастает валентность этих атомов при образовании комплексов, достигая при этом высоких значений, приближающихся к четырем для атомов бора ($\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$), к трем для атомов бериллия (Be_2Cl_4) и к двум для атомов лития (LiF_2^- , LiF_3^{2-}). Сравнительно небольшая предельная валентность атомов лития отражает наименьшую (во II периоде) электроноакцепторную способность этих атомов, за счет которой они только и могут развивать свою валентность выше значения, равного 1. Интересно также отметить, что при комплексообразовании валентность центрального атома возрастает в малой степени, если образующийся комплекс характеризуется высокой степенью ионности связи (BF_4^- , $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$).

Валентность атомов углерода в большинстве его соединений приближается к четырем. Заметные исключения составляют изоэлектронные двухатомные молекулы CN^- (2,9) и CO (2,7). Эти два значения четко отражают донорные свойства систем и их способность образовывать комплексы (и прежде всего с переходными металлами). Обращают на себя внимание высокие валентности атомов азота (2,9) и кислорода (2,7) в этих двух молекулах, и поэтому неудивителен тот способ, которым лиганды CN^- и CO пользуются при связывании с атомами металла в цианидных или карбонильных комплексах (через атомы C, а не через более электроотрицательные N или O). Молекула CO является сильным π -акцепторным лигандом, и в полном соответствии с ее природой меняются характеристики фрагмента CO в процессе комплексообразования. Например, в единственном пока теоретически изученном комплексе $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ валентность атома кислорода (2,55) и кратность связи $\text{C}=\text{O}$ (2,38) во фрагменте CO заметно меньше соответствующих значений (2,67 и 2,67), присущих свободной молекуле CO . Понижение валентности атома кислорода и уменьшение кратности связи $\text{C}=\text{O}$ указывает на дестабилизацию связи $\text{C}=\text{O}$ (это подтверждается колебательными спектрами), происходящую по причине уменьшения валентной электронной плотности на σ -связывающей молекулярной орбитали CO -группы за счет образования донорно-акцепторной σ -связи $\text{B} \leftarrow \text{C}$ (в комплексе $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$) с

участием вакантной $2p_{\sigma}$ -орбитали атома бора. Повышенная валентность атома углерода (3,53) в этом комплексе по сравнению с его валентностью в свободной молекуле CO (2,67) объясняется тем, что повышение валентности атома углерода (как и кислорода) при дестабилизации связи C—O с избытком компенсируется сопутствующим возрастанием этой величины за счет образования связи между атомами углерода и бора при возникновении комплекса.

Атомы азота в большинстве соединений имеют валентность около трех, и отклонения от трехвалентности резче всего проявляются в комплексах (например, в NH_4^+ , $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$), где валентность атомов азота значительно больше трех. Интересен молекулярный катион NO^+ , изоэлектронный CO и CN^- . Валентность атома кислорода (2,84) относительно высока, тогда как то же самое значение для валентности атома азота заставляет полагать «валентную ненасыщенность» этого атома и тем самым предвидеть высокую способность лигандов NO^+ к образованию комплексов с переходными металлами и именно тем же способом (через атомы азота, а не через более электроотрицательный кислород), как это присуще карбонильной и цианидной группам. Действительно, многочисленность нитрозильных комплексов и их природа подтверждают это. При «нейтрализации» нитрозильного катиона лишним электроном, т. е. при образовании незаряженной молекулы NO, валентность обоих атомов и кратность связи падают (от 2,84 до 2,54) из-за появления электрона на одной из ранее незаселенных разрыхляющих молекулярных π -орбиталей. Одновременно увеличивается межъядерное расстояние, уменьшается суммарная энергия связи и силовая постоянная валентных колебаний молекулы NO. Высшие оксиды азота, к сожалению, пока не изучены.

Во многих нейтральных молекулах атомы кислорода приблизительно двухвалентны или обладают значительно повышенной валентностью, если они образуют связи с сильными акцепторами электронов (NO, NO^+ , CO, BeO и др.). В оксоанионах XO_m^{n-} валентность атомов кислорода падает до 1,3—1,7; это снижение может, по-видимому, компенсироваться при образовании связей XO_m^{n-} с катионами. Подобная же картина характерна и для фтора, атомы которого во многих незаряженных молекулах практически одновалентны, но могут как повышать свою валентность (при взаимодействии с сильными акцепторами электронов), так и понижать ее, что характерно для многих фторанионов.

Остановимся несколько подробнее, чем это было сделано до сих пор, на значениях кратностей связей между атомами в молекулах. В таблице 15 приведены кратности связей только между ближайшими (контактирующими) атомами, и хотя валентность определяется с учетом всех атомов в молекуле, но значения кратностей связей между неконтактирующими атомами настолько малы в большинстве молекул, что ими можно пренебречь. Следует подчеркнуть, что кратности связей относятся только к «ковалентному»

(т. е. определяемому перекрыванием валентных атомных орбиталей) связыванию, и они несправедливы для описания химических связей, имеющих в большой степени ионную природу.

Выше мы уже отмечали, что вычисленные значения кратностей связей во многом соответствуют традиционным представлениям и в простых случаях не противоречат классической теории валентных связей, каждая из которых обеспечивается электронной парой.

В комплексах $\text{BH}_3 \cdot \text{CO}$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ важной особенностью электронной структуры является донорно-акцепторная связь $\text{B} \leftarrow \text{C}$ или $\text{B} \leftarrow \text{N}$. Рассчитанные кратности для этих связей оказываются весьма большими (1,0 и 0,5), что подтверждает делокализацию зарядовой плотности электронной пары донора на соответствующей молекулярной орбитали и указывает на донорно-акцепторное взаимодействие как на основную причину существования комплекса.

Все изложенное выше убеждает в высокой информативности этих двух вычисляемых в теории делокализованных молекулярных орбиталей характеристик молекулы — валентности атомов и кратности образуемых ими связей. Трактовка валентности в этой теории не только обнаруживает простые (традиционные) правила валентности, но и обосновывает те случаи, где эти правила не проявляются. Важно, что обе обсуждаемые характеристики молекулярной структуры обладают тем неоспоримым достоинством, что отвечают всем требованиям квантовой механики и потому не могут быть принципиально опровергнуты, что еще сравнительно недавно было уделом многих представлений учения о валентности в теоретической химии.

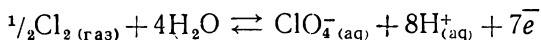
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

1. ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Состояние каждого элемента в химическом соединении характеризуется по давней традиции *степенью (или ступенью) окисления*. Степень окисления химического элемента в простом веществе принята равной нулю. В химических соединениях степени окисления элементов описываются положительными или отрицательными величинами в зависимости от природы соответствующих соединений. Так, степени окисления хлора в HClO_4 или ClO_4^- и азота в NH_3 или NH_4^+ равны +7 и —3 соответственно, что следует из постулата о постоянстве степеней окисления кислорода (—2) и водорода (+1).

Степень окисления элемента является формальной характеристикой, поскольку она не соответствует ни одной *реальной* характеристике атомов элемента в том или ином его химическом соединении. Прежде всего степень окисления не отражает распределения валентных электронов, образующих химические связи, по атомам в молекулярной структуре и не совпадает с эффективными электростатическими зарядами атомов. Например, степени окисления хлора +7 и кислорода —2 в перхлоратном анионе ClO_4^- очень далеки от эффективных зарядов на атомах хлора и кислорода, равных примерно +1,0 и —0,5 соответственно. Степень окисления не совпадает, как указывалось выше, с валентностью атомов. Так, степень окисления азота +3 в катионе аммония NH_4^+ не отражает явного четырехвалентного состояния атома азота. Разумеется, в относительно редких случаях степень окисления численно совпадает (или близка) с эффективными зарядами атомов или их валентностью. Классическими в этом отношении примерами являются NaCl (приближенный эффективный заряд на атомах натрия и его степень окисления равны +1), CO_2 (валентность атомов углерода и его степень окисления равны +4) и др. Но эти случаи не меняют общей картины.

Будучи формальной по своему характеру, степень окисления тем не менее основывается на реальных характеристиках химических реакций. Например, из гипотетического процесса



следует, что для выделения из кислого раствора перхлората $\frac{1}{2}$ моль газообразного хлора необходимо было бы пропустить через этот раствор постоянный ток в количестве, соответствующем семи

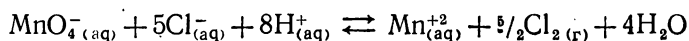
электрохимическим эквивалентам (система $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+$ в целом содержит на семь электронов меньше, чем система $\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$).

Это поясняет, почему именно число 7 описывает степень окисления хлора в перхлоратном анионе (вместе с тем это вовсе не означает, что атом хлора «потерял» семь валентных электронов при образовании перхлоратного аниона).

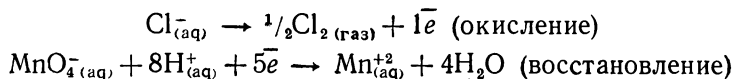
Реакции, которые происходят с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называются окислительно-восстановительными (или редокс) реакциями. Окислитель в ходе редокс-реакции уменьшает свою степень окисления и восстанавливается, восстановитель же увеличивает свою степень окисления и окисляется.

Предположение о том, что окислительно-восстановительные реакции протекают с присоединением электронов окислителем при его восстановлении и одновременной потерей электронов восстановителем при его окислении, не является строгим и чаще всего не соответствует реальному механизму реакции. Тем не менее окислительно-восстановительную реакцию очень удобно представлять в виде совокупности двух полуреакций: окисления и восстановления (хотя обе такие полуреакции, представляющие единую окислительно-восстановительную реакцию, отнюдь не отражают то, что фактически происходит при смешении исходных веществ).

В частности, окислительно-восстановительную реакцию

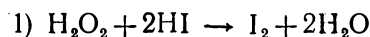


можно описать двумя полуреакциями:

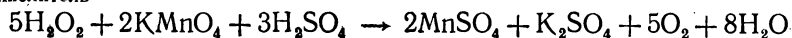


Такая модель переноса электронов очень удобна для определения изменения степеней окисления, для нахождения стехиометрических коэффициентов и, главное, для интерпретации природы окислительно-восстановительной реакции с позиций учения об окислительных потенциалах (с. 130).

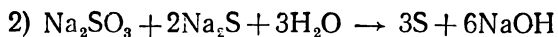
Понятия окислителя и восстановителя являются в общем случае относительными и отражают характеристику вещества лишь в конкретной химической системе и при конкретных условиях. Вещество, которое в одной реакции выступает в роли окислителя, в другой реакции часто выступает в роли восстановителя; справедливо и обратное утверждение. Несколько примеров:



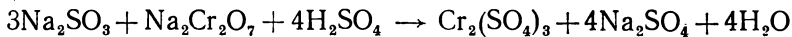
окислитель



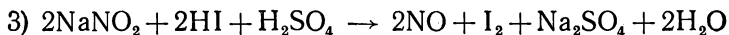
восстано-
витель



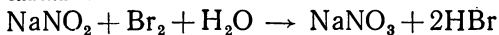
ОКИСЛИТЕЛЬ



ВОССТАНОВИТЕЛЬ

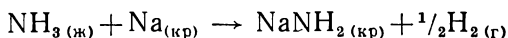


ОКИСЛИТЕЛЬ

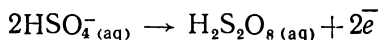


ВОССТАНОВИТЕЛЬ

Естественно, что вещества, включающие элементы с низшими степенями окисления (NH_3 , HCl , H_2S и др.), в редокс-реакциях являются исключительно восстановителями, вещества, включающие элементы с высшими степенями окисления (N_2O_5 , HNO_3 , SO_3 , H_2SO_4 и др.), выступают только в роли окислителей. Правда, и здесь есть свои особенности:



В этой реакции аммиак формально является окислителем металлического натрия. В действительности окисление натрия происходит за счет одного из водородных атомов в молекуле NH_3 , который при этом восстанавливается до молекулярного водорода. Другой пример:

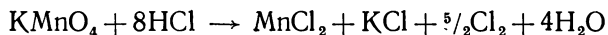


В анодном процессе гидросульфатные анионы формально являются восстановителем и окисляются до надсерной кислоты. В действительности на аноде происходит окисление двух кислородных атомов, которые в молекулярной структуре надсерной кислоты образуют пероксидный мостик —O—O— и приобретают формальную степень окисления —1 вместо —2 .

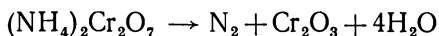
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

К окислительно-восстановительным процессам относятся:

1) межмолекулярные реакции:



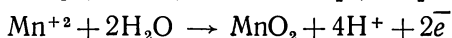
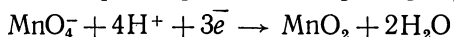
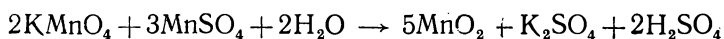
2) внутримолекулярные реакции ¹:



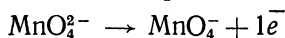
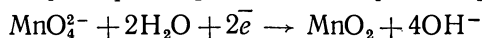
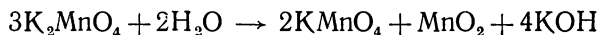
Особой разновидностью межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций являются так называемые процессы конпропорционирования (или конмутации), в которых носителем окис-

¹ Внутримолекулярные реакции идут обычно по сложному механизму, включающему межмолекулярные процессы.

лительных и восстановительных свойств является один и тот же элемент, входящий как в состав окислителя (на своей высокой ступени окисления), так и в состав восстановителя (на своей низкой ступени окисления). В результате редокс-процесса степень окисления этого элемента приобретает промежуточное (по сравнению с исходными) значение. Например, в кислом растворе перманганата калия и сульфата марганца происходит одновременное восстановление марганца (VII) из перманганата калия KMnO_4 и окисление марганца (II) в его сульфате MnSO_4 с образованием MnO_2 :



Особой разновидностью внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций являются так называемые процессы диспропорционирования (или дисмутации), в которых носителем окислительных и восстановительных свойств также является один и тот же элемент, но входящий на некоторой средней ступени окисления в состав одного и того же вещества. В результате редокс-процесса, в котором это вещество является одновременно окислителем и восстановителем, указанная средняя степень окисления элемента меняется одновременно на большее и меньшее значения. Например, в водном растворе манганата калия происходит одновременное восстановление марганца (VI) из K_2MnO_4 до марганца (IV) в MnO_2 и окисление того же самого марганца (VI) из K_2MnO_4 до марганца (VII) в KMnO_4 :



3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В учении об окислительно-восстановительных реакциях главными являются следующие вопросы:

1) возможен или невозможен тот или иной окислительно-восстановительный процесс в конкретной химической системе?

2) если такой процесс возможен, то насколько глубоко (обратимо или практически необратимо) он протекает, т. е. какова константа равновесия окислительно-восстановительной реакции? Несомненно, что к решению этих двух вопросов можно подходить на той же самой универсальной основе, на которой обычно обсуждается природа любой химической реакции в химической термодинамике: химическая реакция возможна, если свободная энергия Гиббса системы, отражающая энтальпийный и энтропийный фак-

торы химического процесса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), уменьшается, т. е. если $\Delta G < 0$; химическая реакция невозможна, если свободная энергия Гиббса системы повышается, т. е. если $\Delta G > 0$. В этом, как известно, состоит суть принципа химической термодинамики — принципа Гиббса. При этом глубина протекания химической реакции непосредственно определяется уменьшением свободной энергии (абсолютным значением ΔG). Константа равновесия реакции связана с этим уменьшением свободной энергии простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad \text{или} \quad \ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (K = e^{-\Delta G/RT}),$$

где R — универсальная газовая постоянная; K — константа равновесия; T — температура реакции. Это означает, что, чем больше падение свободной энергии в ходе реакции, тем больше константа равновесия, т. е. тем больше относительное содержание в системе продуктов реакции и тем меньше концентрация исходных веществ. При больших отрицательных величинах ΔG константа равновесия становится очень большой и реакция оказывается практически необратимой. Напротив, чем меньше падение свободной энергии в ходе реакции, тем меньше константа равновесия. При $\Delta G \approx 0$ константа равновесия близка к 1, что говорит о соизмеримости концентраций конечных и исходных веществ в системе и об обратимости реакции ¹.

Среди всех известных окислительно-восстановительных реакций наиболее важными и интересными представляются реакции, протекающие в водных растворах. На этих реакциях мы и остановимся.

Итак, для того чтобы разобраться в существе химической реакции, надо найти для нее изменение энтальпии ΔH (по значениям стандартных энтальпий образования участников реакции), изменение энтропии ΔS (по значениям их стандартных энтропий), задать температуру T и определить изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$). Затем по значению ΔG и по ее знаку можно сделать все необходимые выводы о возможности рассматриваемого процесса и о его константе равновесия при заданной температуре. В случае окислительно-восстановительных реакций в водных растворах эта процедура существенно упрощается. Вместо того чтобы для каждой такой реакции находить термодинамические характеристики ΔH , ΔS и ΔG , используют ставшую традиционной модифицированную схему, в основе которой лежит понятие *окислительного потенциала* (E).

¹ Если в ходе реакции свободная энергия возрастает ($\Delta G > 0$), константа равновесия оказывается меньше 1; при этом, чем больше повышение свободной энергии, тем меньше константа равновесия, и при больших положительных значениях ΔG константа равновесия становится чрезвычайно малой, стремящейся к нулю. Концентрация конечных веществ оказывается пренебрежимо малой на фоне практически неизрасходованных исходных веществ. С точки зрения химической термодинамики это и означает, что реакция не происходит.

В рамках представлений о едином окислительно-восстановительном процессе как о совокупности двух полуреакций — окисления и восстановления — изменение свободной энергии в окислительно-восстановительной реакции можно также представить в виде алгебраической суммы:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{окисл}} + \Delta G_{\text{восст}},$$

где $\Delta G_{\text{окисл}}$ и $\Delta G_{\text{восст}}$ отражают изменение свободной энергии в полуреакциях окисления и восстановления соответственно. Известно, что при окислении свободная энергия всегда повышается ($\Delta G_{\text{окисл}} > 0$), а при восстановлении — понижается ($\Delta G_{\text{восст}} < 0$). Поэтому в целом окислительно-восстановительная реакция будет иметь место лишь тогда, когда повышение свободной энергии при окислении будет меньше понижения свободной энергии при восстановлении, т. е. при условии $\Delta G_{\text{окисл}} < \Delta G_{\text{восст}}$ (для абсолютных значений). При рассмотрении окислительно-восстановительных реакций используют для каждой полуреакции не значения $\Delta G_{\text{окисл}}$ или $\Delta G_{\text{восст}}$, а окислительные потенциалы окислителя ($E_{\text{окисл}}$) и восстановителя ($E_{\text{восст}}$):

$$E_{\text{окисл}} = -\frac{\Delta G_{\text{окисл}}}{nF} \quad \text{и} \quad E_{\text{восст}} = -\frac{\Delta G_{\text{восст}}}{nF},$$

где F — константа Фарадея; n — число электронов, которыми окислитель и восстановитель «обмениваются» в ходе редокс-процесса; величина E измеряется в вольтах.

Изменение свободной энергии (ΔG) в окислительно-восстановительном процессе в целом может быть передано разностью окислительных потенциалов окислителя и восстановителя:

$$-\Delta G = nF \Delta E, \quad \Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$$

Таким образом, самые важные представления об окислительно-восстановительных реакциях теперь можно перевести с «языка» химической термодинамики с ее функциями состояния ΔH , ΔS и ΔG на «язык» окислительных потенциалов. Редокс-процесс возможен, если $\Delta E > 0$ ($\Delta G < 0$), и протекает тем глубже (с большей константой равновесия), чем больше по своему значению разность ΔE ; редокс-процесс невозможен при $\Delta E < 0$ ($\Delta G > 0$). Соотношение между ΔE и константой равновесия окислительно-восстановительной реакции вполне очевидно:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K, \quad \text{или} \quad \ln K = \frac{nF \Delta E}{RT} \quad (K = e^{nF \Delta E / RT})$$

Абсолютные значения E измерить невозможно, именно поэтому приходится пользоваться относительными окислительными потенциалами. Условно принимают равным нулю окислительный потенциал системы $1/2\text{H}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 1e^-$, представляющий собой платиновый электрод в растворе однонормальной серной кислоты

($c\text{H}_{(\text{aq})}^+ = 1$ моль/л, $\text{pH} = 0$) при температуре $T = 298\text{K}$ (25°C) и при парциальном давлении молекулярного водорода $10 \cdot 10^4$ Па. Такая условность фиксированного начала отсчета никоим образом не сказывается на получаемых при этом результатах, поскольку для описания окислительно-восстановительной реакции используются не абсолютные значения E , а их разность $\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}}$, которая не зависит от выбора начала отсчета.

В таблицах окислительных потенциалов полуреакций приведены их стандартные значения E° , полученные для единичных концентраций¹ (1 моль/л) всех участников полуреакции при температуре 298 К, парциальном давлении газообразных (если они входят в процесс) компонентов $10 \cdot 10^4$ Па, концентрации гидратированных ионов в растворе 1 моль/л ($\text{pH} = 0$). Наиболее удобна такая форма таблицы стандартных окислительных потенциалов полуреакций, в которой в схеме восстановленная форма всегда находится слева, а окисленная — справа. Это означает, что процесс окисления (восстановленная форма \rightarrow окисленная форма) идет всегда слева направо ($\Delta G > 0$), а процесс восстановления (восстановленная форма \leftarrow окисленная форма) — справа налево ($\Delta G < 0$). При этом возможна разная запись знаков стандартных окислительных потенциалов. Наиболее логична та последовательность значений E° , в которой окислительным потенциалам полуреакций, протекающих с меньшим повышением свободной энергии, чем окисление молекулярного водорода, приписываются отрицательные знаки, а окислительным потенциалам полуреакций, протекающих с большим повышением свободной энергии, чем окисление молекулярного водорода, приписываются положительные значения, например:

—2,71В	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + 1\bar{e}$
—2,37В	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\bar{e}$
—1,66В	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}_{(\text{aq})}^{3+} + 3\bar{e}$
0	$\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{газ})} \rightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 1\bar{e}$
+0,80В	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + 1\bar{e}$
+1,23В	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_{2(\text{г})} + \text{H}_{(\text{aq})}^+ + 1\bar{e}$
+1,33В	$2\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 14\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 6\bar{e}$
+1,36В	$2\text{Cl}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{газ})} + 2\bar{e}$
+1,52В	$\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^{-}_{(\text{aq})} + 8\text{H}_{(\text{aq})}^+ + 5\bar{e}$

¹ В строгих подходах следует пользоваться не концентрацией, а активностью компонентов.

Еще раз подчеркнем, что независимо от знака, приписанного стандартному окислительному потенциалу той или иной полуреакции, протекание процесса слева направо (окисление) непременно сопровождается повышением свободной энергии ($\Delta G > 0$), а справа налево (восстановление) — точно таким же понижением ($\Delta G < 0$).

Каковы же преимущества использования окислительных потенциалов? Окисление металлического натрия до состояния гидратированных катионов требует повышения свободной энергии системы на меньшее значение (ΔG_1), чем окисление молекулярного водорода до состояния гидратированных катионов (ΔG_2). Отсюда следует, что затрата свободной энергии на окисление металлического натрия до состояния гидратированных катионов (ΔG_1) меньше, чем понижение свободной энергии при восстановлении гидратированных катионов водорода до молекулярного водорода ($-\Delta G_2$). Следовательно, в объединенном процессе суммарное изменение свободной энергии $\Delta G < 0$, и такой процесс следует признать возможным (действительно, металлический натрий весьма энергично растворяется в кислых водных растворах с выделением водорода). К тому же самому выводу приводят окислительные потенциалы двух обсуждаемых полуреакций:

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}} = 0 - (-2,71) = +2,71(\text{В})$$

Полученное значение $\Delta E > 0$.

Окисление металлического серебра до состояния гидратированных катионов требует повышения свободной энергии системы на большую величину (ΔG_3), чем окисление молекулярного водорода до состояния гидратированных катионов (ΔG_2). Следовательно, затрата свободной энергии на окисление $\text{Ag}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ (ΔG_3) больше, чем понижение свободной энергии при восстановлении $\text{H}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{г})}$ ($-\Delta G_2$).

В объединенном процессе суммарное изменение свободной энергии $\Delta G > 0$, и такой процесс невозможен (действительно, металлическое серебро не растворяется в кислых растворах и не вытесняет из них водород). К такому же выводу приводят окислительные потенциалы обеих полуреакций:

$$\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}} = 0 - (+0,80) = -0,80(\text{В})$$

Полученное значение $\Delta E < 0$.

Изложенный подход к описанию окислительно-восстановительных реакций в водных растворах на основе окислительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления является общим по своей сути, поскольку разность ΔE отражает изменение свободной энергии (ΔG) в редокс-процессе. Ниже этот общий подход будет использоваться для выяснения любых частных моментов.

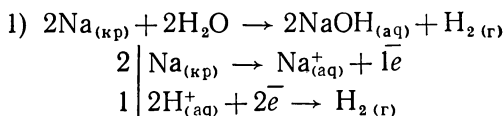
Обратимся теперь к константе равновесия окислительно-восстановительной реакции и постараемся выяснить, как разность ΔE и константа равновесия K отражают возможность протекания реакции.

Если ограничиться описанием окислительно-восстановительных процессов, протекающих в водных растворах при комнатной температуре (это наиболее типичная ситуация), то, исходя из вышеприведенного уравнения $\ln K = \frac{nF\Delta E}{RT}$, легко получить простое выражение:

$$\lg K = 16,8 \cdot n \cdot \Delta E$$

Оно удобно для расчетов констант равновесия любых окислительно-восстановительных реакций в водных растворах при комнатной температуре, но величину n следует в каждом случае находить из схемы единой окислительно-восстановительной реакции, включающей стехиометрические коэффициенты.

Поясним все это на нескольких примерах, включая уже рассмотренные выше:



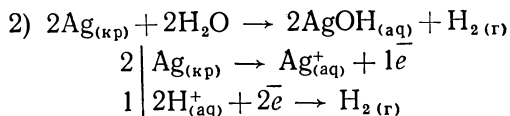
Гидратированные катионы водорода являются окислителем, а металлический натрий — восстановителем. Здесь $\Delta E = 2,7\text{В}$ и $n = 2$.

Следовательно,

$$\lg K = 92, \quad K = \frac{c_{\text{Na}_{(\text{aq})}^+}^2 \cdot p_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_{(\text{aq})}^+}^2} = 10^{92},$$

где c — концентрация; p — парциальное давление.

Так как значение константы равновесия очень большое, это означает, что взаимодействие металлического натрия с кислым водным раствором протекает практически необратимо, до полного растворения натрия и выделения эквивалентного количества газообразного водорода.

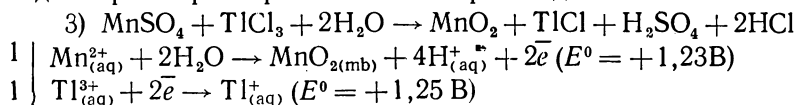


Гидратированные катионы водорода являются окислителем, а металлическое серебро — восстановителем. Здесь $\Delta E = -0,80\text{В}$ и $n = 2$.

Следовательно,

$$\lg K = -26, \quad K = \frac{c_{\text{Ag}_{(\text{aq})}^+}^2 \cdot p_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_{(\text{aq})}^+}^2} = 10^{-26}$$

Так как значение константы равновесия ничтожно мало, это означает, что взаимодействие металлического серебра с кислым водным раствором практически не происходит:

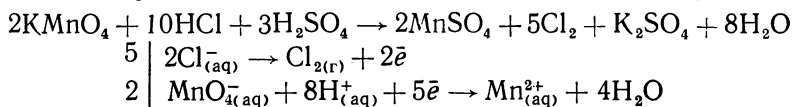


Гидратированные ионы $\text{Ti}_{(\text{aq})}^{3+}$ являются окислителем, а $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ — восстановителем. Здесь $\Delta E = +0,02\text{В}$ и $n=2$.

Так как значение константы равновесия несильно отличается от единицы, это означает, что реакция окисления двухвалентного марганца трехвалентным таллием в кислом растворе обратима.

Таким образом, если $\Delta E \gg 0$ (десять и целые единицы вольты), то константа равновесия окислительно-восстановительной реакции очень велика ($K \gg 1$), концентрации конечных веществ высокие, а концентрации исходных веществ пренебрежимо малы и реакция протекает необратимо, т. е. практически до конца. Если $\Delta E \ll 0$ (в тех же пределах), то константа равновесия окислительно-восстановительной реакции ничтожно мала ($K \ll 1$), концентрации исходных веществ почти не меняются, а концентрации конечных веществ пренебрежимо малы и реакция практически не протекает. Если же ΔE близка к нулю, то константа равновесия окислительно-восстановительной реакции близка к единице (при небольших положительных значениях ΔE значение K немного больше 1, при небольших отрицательных значениях ΔE немного меньше 1), концентрации исходных и конечных веществ приблизительно равны и реакция оказывается обратимой: в системе устанавливается химическое равновесие.

Использование окислительных потенциалов полуреакций не только позволяет судить о возможности той или иной окислительно-восстановительной реакции, но и позволяет делать выводы о направлении редокс-процесса. Последнее является, безусловно, своеобразным частным случаем общей проблемы о способности редокс-процесса к реальному протеканию. Поясним это на примере:



Гидратированные анионы $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$ являются окислителем, а $\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$ — восстановителем. Здесь $\Delta E = +0,16$ и $n=10$. Следовательно,

$$\lg K = 27, \quad K = \frac{c_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^5}{c_{\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}}^2 \cdot c_{\text{H}_{(\text{aq})}^{+}}^8 \cdot c_{\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}}^2} = 10^{27}$$

Константа равновесия весьма велика.

В обратной реакции окислителем является молекулярный хлор $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$, а восстановителем — гидратированные катионы двухвалентного марганца $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$. Здесь $\Delta E = -0,16\text{В}$ и $n=10$.

Следовательно,

$$\lg K = -27, K = \frac{c_{\text{MnO}_4^-}^2 \cdot c_{\text{H}^+}^8 \cdot c_{\text{Cl}^-}^2}{c_{\text{Mn}^{2+}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}} = 10^{-27}$$

Константа равновесия ничтожно мала. Все это, конечно, означает, что прямая реакция протекает необратимо. Иначе говоря, перманганатные анионы MnO_4^- являются энергичным окислителем по отношению к анионам хлора Cl^- , но молекулярный хлор $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$ не способен быть окислителем по отношению к катионам двухвалентного марганца Mn^{2+} . Поэтому в химической системе, содержащей одновременно MnO_4^- , Mn^{2+} , Cl^- и $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$, ионы MnO_4^- и Cl^- превращаются в ион Mn^{2+} и $\text{Cl}_{2(\text{газ})}$, и никакие другие реакции протекать не будут.

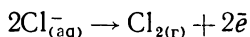
До сих пор мы использовали лишь стандартные окислительные потенциалы полуреакций, определенные для единичных концентраций всех компонентов полуреакции (они обозначаются E°). При отклонении этих концентраций от единичных значений окислительный потенциал полуреакции изменяется довольно сложным образом. Не вдаваясь в подробности этого явления, укажем, что концентрационная зависимость окислительного потенциала полуреакции (E) передается уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{окисл}}}{c_{\text{восст}}},$$

или (после подстановки значений постоянных R и F , $T=298\text{ K}$ и перехода от натуральных логарифмов к десятичным):

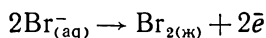
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{окисл}}}{c_{\text{восст}}},$$

где E° — стандартное значение окислительного потенциала полуреакции; n — число электронов, участвующих в переходе восстановленной формы в окисленную и обратно; $c_{\text{окисл}}$ — произведение концентраций компонентов окисленной формы в соответствующих стехиометрических степенях; $c_{\text{восст}}$ — произведение концентраций компонентов восстановленной формы также в соответствующих стехиометрических степенях, например:



$$E^\circ = +1,36\text{ В}$$

$$E = +1,36\text{ В} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{Cl}^-}^2}$$



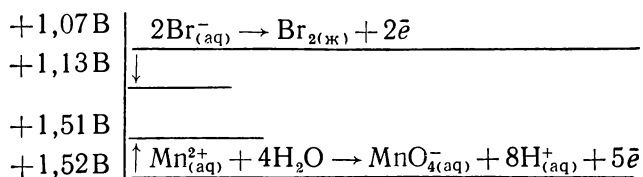
$$E^\circ = 1,07\text{ В}$$

$$E = 1,07 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{c_{\text{Br}^-}^2}$$

Анализ уравнения Нернста показывает, что уменьшение концентрации восстановленной формы и (или) увеличение концентрации окисленной формы приводит к увеличению E по сравнению с E° (дополнительный член больше 0), т. е. к смещению окислительного потенциала полуреакции вниз по шкале стандартных значений, в сторону более положительных значений. С другой стороны, увеличение концентрации восстановленной формы и (или) уменьшение концентрации окисленной формы приводит к уменьшению E по сравнению с E° (дополнительный член меньше 0), т. е. к смещению окислительного потенциала полуреакции вверх по шкале стандартных значений, в сторону более отрицательных значений.

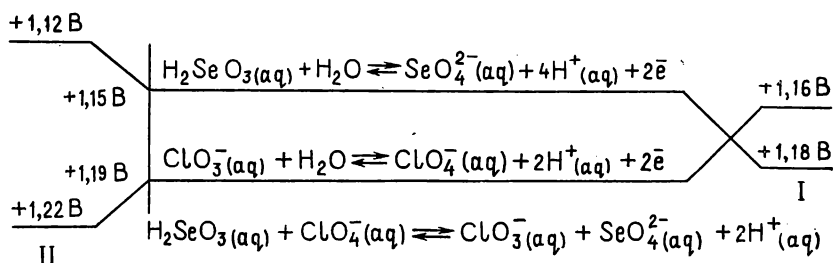
Обратим внимание на то, что в уравнении Нернста для концентрационной зависимости окислительного потенциала полуреакции дополнительный член, во-первых, включает очень маленький коэффициент и, во-вторых, содержит концентрации компонентов окисленной и восстановленной форм под знаком десятичного логарифма. Все это, вместе взятое, предопределяет сравнительно малую зависимость величины E от концентрации компонентов окисленной и восстановленной форм. Здесь имеется в виду следующее: даже при достаточно большом изменении (уменьшении или увеличении) концентраций компонентов по сравнению с единичными значениями дополнительный член будет весьма небольшим и новое значение E будет мало отличаться от стандартного значения E° .

Это приводит к важному следствию: если в окислительно-восстановительной реакции разность $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл}} - E^\circ_{\text{восст}}$ велика, то даже при больших изменениях концентраций окислителя и восстановителя их окислительные потенциалы $E_{\text{окисл}}$ и $E_{\text{восст}}$ будут мало отличаться от соответствующих стандартных значений и новая разность ΔE будет мало отличаться от исходной ΔE° , т. е. концентрационные эффекты практически не изменят природу окислительно-восстановительного процесса в целом. Напротив, если в окислительно-восстановительной реакции разность $\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{окисл}} - E^\circ_{\text{восст}}$ мала, то при больших изменениях концентраций окислителя и восстановителя новая разность ΔE будет относительно сильно (вплоть до перемены знака) отличаться от исходной ΔE° (несмотря на малые по-прежнему отличия окислительных потенциалов $E_{\text{окисл}}$ и $E_{\text{восст}}$ от соответствующих стандартных значений). Таким образом, в этом случае можно ожидать существенного влияния концентрационных эффектов на природу окислительно-восстановительного процесса в целом. Поясним это на примерах:



При стандартных условиях, включая единичные концентрации окислителя и восстановителя, анион MnO_4^- является энергичным окислителем аниона Br^- ($\Delta E^\circ = +0,45 \gg 0$), и эта реакция протекает необратимо (с другой стороны, молекулярный бром не способен окислить катион Mn^{2+} до MnO_4^- : $\Delta E = -0,45 \text{В} \ll 0$). При одновременном уменьшении концентрации Br^- и MnO_4^- в 10 раз, т. е. уменьшении восстановительной способности Br^- и окислительной способности MnO_4^- , их окислительные потенциалы изменяются в соответствии с уравнением Нернста (см. диаграмму), но незначительно. Также незначительно изменится разность $\Delta E = +0,38 \text{В} \gg 0$, по-прежнему указывающая на возможность полного окисления бром-аниона перманганатным и на запрещенность обратной реакции окисления катиона Mn^{2+} до MnO_4^- молекулярным бромом.

Рассмотрим пример иного рода.



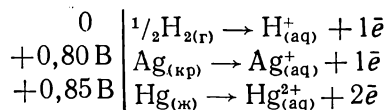
При стандартных условиях данная реакция существенно обратима (ΔE° близка 0 и составляет всего лишь $+0,04 \text{В}$), хотя ее равновесие несколько сдвинуто вправо и перхлоратный анион является более сильным окислителем по отношению к селенистой кислоте, чем анион $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq})$ по отношению к аниону $\text{ClO}_3^-(\text{aq})$.

1. Уменьшим одновременно концентрацию $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq})$ и $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$ в 10 раз, т. е. уменьшим восстановительную способность селенистой кислоты и окислительную способность перхлоратного аниона. Несмотря на то что их окислительные потенциалы при этом изменятся мало (см. схему I на диаграмме), разность ΔE_1 изменится по сравнению с ΔE° очень сильно — она даже изменит знак и станет равной $-0,02 \text{В}$. Равновесие реакции резко сместится влево, и уже анион $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq})$ станет более сильным окислителем по отношению к аниону $\text{ClO}_3^-(\text{aq})$, чем анион $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$ по отношению к селенистой кислоте. К тем же самым результатам приведет увеличение концентраций $\text{ClO}_3^-(\text{aq})$ и $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq})$, т. е. увеличение восстановительной способности первого аниона и окислительной способности второго аниона.

2. Теперь увеличим одновременно концентрацию $\text{H}_2\text{SeO}_3(\text{aq})$ и $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$ в 10 раз, т. е. увеличим восстановительную способность селенистой кислоты и окислительную способность перхлоратного аниона. Несмотря на то что при этом их окислительные потенциалы опять-таки изменятся мало (см. схему II на диаграмме), разность

ΔE_2 возрастет по сравнению с ΔE° почти втрое и станет равной $+0,10$ В. При этом константа равновесия возрастет почти в 10^3 раз по сравнению со стандартными условиями, и реакция окисления селенистой кислоты перхлоратными анионами станет практически необратимой; в этих условиях анион $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq})$ уже не сможет быть эффективным окислителем анионов $\text{ClO}_3^{-(\text{aq})}$. К аналогичным результатам приведет уменьшение концентрации $\text{ClO}_3^{-(\text{aq})}$ и $\text{SeO}_4^{2-}(\text{aq})$, т. е. соответственно их уменьшение восстановительной и окислительной способности.

Особенно ярко концентрационные эффекты проявляются в тех случаях, когда концентрация одного из участников окислительно-восстановительного процесса уменьшается на много порядков. К таким явлениям приводит образование малорастворимых соединений или устойчивых комплексных ионов. Так, при стандартных условиях ни серебро, ни ртуть не способны вытеснять из водной среды молекулярный водород, так как ΔE° для таких предполагаемых реакций значительно меньше нуля ($-0,80$ и $-0,85$ В соответственно):

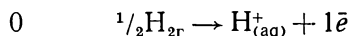
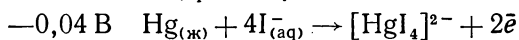
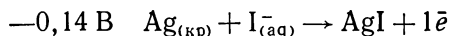


Если же в кислых растворах создать концентрацию анионов I^- , равную 1 моль/л, то из-за очень малого произведения растворимости AgI ($\text{ПР}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$) и очень малой константы нестойкости комплекса HgI_4^{2-} ($K_{\text{н}} = 10^{-30}$) предельно допустимые концентрации гидратированных катионов $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ и $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ станут в таких растворах равными 10^{-16} и 10^{-30} моль/л. Тогда новые значения окислительных потенциалов для систем Ag/Ag^+ и Hg/Hg^{2+} станут такими:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_0 + \frac{0,059}{1} \lg c_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}} = +0,80 - 0,94 = -0,14 \text{ (В)}$$

$$E_{\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}} = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}} = +0,85 - 0,89 = -0,04 \text{ (В)}$$

Новые значения окислительных потенциалов для систем Ag/Ag^+ и Hg/Hg^{2+} в однонормальных растворах иодидов становятся отрицательными (уровни этих окислительных потенциалов и уровень окислительного потенциала водорода инвертируются):



И как серебро, так и ртуть приобретают принципиальную возможность растворяться в таких растворах с выделением молекулярного водорода (значения ΔE для таких предполагаемых реакций больше нуля: $+0,14$ и $+0,04$ В соответственно).

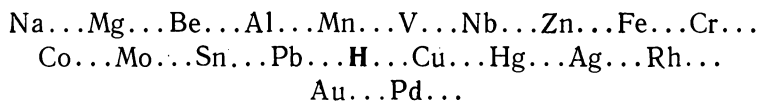
Ниже мы остановимся на многих важных моментах, составляющих учение об окислительно-восстановительных реакциях в водных растворах (условие устойчивости ионов в водных растворах, взаимодействие простых веществ с водными растворами и т. д.). Но уже перечень примеров, рассмотренных в этом разделе, показывает, насколько плодотворным и вместе с тем лаконичным является использование представлений об окислительных потенциалах полуреакций для решения самых разнообразных вопросов, касающихся природы редокс-процессов. Необходимо сделать лишь одно существенное замечание: все получаемые с использованием вышеизложенных представлений выводы основаны на термодинамическом подходе и поэтому указывают лишь на принципиальную осуществимость того или иного окислительно-восстановительного процесса. Реальность его будет определяться действием кинетических факторов. Безусловно, запрещенность редокс-процесса в термодинамическом аспекте безоговорочно означает его реальную неосуществимость. Но в тех случаях, когда редокс-процесс оказывается возможным с точки зрения окислительных потенциалов составляющих его полуреакций, вопрос о том, протекает ли такой процесс в действительности или не протекает, решают с учетом кинетических факторов: термодинамически разрешенный процесс часто не может быть реально осуществлен из-за высокой энергии активации.

Каков же физический смысл окислительных потенциалов? Помимо того, что разность окислительных потенциалов полуреакций окисления и восстановления ($\Delta E = E_{\text{окс}} - E_{\text{восст}}$) прямо и однозначно отражает изменение свободной энергии в редокс-процессе ($\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$), эта разность одновременно представляет собой электродвижущую силу гальванического элемента, в котором протекает соответствующий редокс-процесс (это и служит основой экспериментального измерения окислительных потенциалов). Далее, сам окислительный потенциал представляет собой ЭДС полуреакции, в которой протекает соответствующая полуреакция окисления или восстановления, и тем самым может быть отождествлен с электродным потенциалом. Можно показать, например, что окислительный потенциал системы $\text{Zn}_{(\text{кр})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\bar{e}$, равный $-0,76$ В, тождествен стандартному электродному потенциалу цинкового электрода, который по отношению к стандартному водородному электроду действительно равен $-0,76$ В. Можно также сказать, что более отрицательные окислительные потенциалы соответствуют лучшим восстановителям, а более положительные — лучшим окислителям. Это означает, что, чем выше в шкале окислительных потенциалов лежит значение E для некоторой полуреакции, тем более сильным и активным восстановителем является ее восстановленная форма и тем менее энергичным окислителем — ее окисленная форма (натрий обладает большими восстановительными способностями, чем магний, а гидратированный катион $\text{Na}_{(\text{aq})}^{+}$ — гораздо более слабый окислитель, чем $\text{Mg}_{(\text{aq})}^{2+}$). С дру-

гой стороны, чем ниже в шкале окислительных потенциалов лежит значение E для полуреакции, тем более эффективным окислителем является ее окисленная форма и тем более слабым восстановителем — ее восстановленная форма (гидратированный анион MnO_4^- (aq), обладает большими окислительными способностями, чем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (aq), а катион Mn^{2+} (aq) — значительно более слабый восстановитель, чем Cr^{3+} (aq)). В итоге можно заключить, что в таблице окислительных потенциалов восстановительная активность восстановленных форм растет сверху вниз.

Между окислительными потенциалами полуреакций, включающих элементы в форме простых веществ, и электроотрицательностями элементов существует взаимосвязь: с увеличением электроотрицательности элемента растет соответствующий окислительный потенциал. Действительно, наибольшим в этом отношении окислительным потенциалом ($E^\circ = +2,87$ В) обладает самый электроотрицательный элемент — фтор, наименьшим ($E^\circ = -3,08$ В) — один из наименее электроотрицательных элементов — цезий.

Расположив металлы в последовательности увеличения окислительных потенциалов полуреакций с их участием, получим так называемый ряд напряжения металлов, в котором каждый предыдущий металл активнее последующего и способен вытеснять его из растворов:



Можно показать, что с увеличением энергии атомизации металла, с увеличением суммарного потенциала ионизации его атомов и с уменьшением энергии гидратации его катионов (т. е. с увеличением энергетического эндозэффекта процесса превращения металла в состояние гидратированных катионов) его окислительный потенциал становится все большим, а сам металл — все менее активным (Au, Pd и др.). Значения окислительных потенциалов являются функцией многих переменных и поэтому обнаруживают сложную зависимость от положения металла в периодической системе. Тем не менее в самом общем виде ясно, что металлы, находящиеся в началах периодов, характеризуются меньшими значениями окислительных потенциалов и занимают места в левой части ряда напряжений. Металлы, расположенные ближе к серединам периодов, характеризуются большими значениями окислительных потенциалов и занимают места в правой части ряда напряжений. Элементы, замыкающие периоды (это уже типичные неметаллы), обладают самыми большими относительно других элементов окислительными потенциалами (F_2 , Cl_2 и др.) и являются ярко выраженными окислителями, причем их окислительная активность, как правило, тем больше, чем выше располагается элемент в своей группе периодической системы. В целом значения

стандартных окислительных потенциалов всех простых веществ выявляют периодичность свойств элементов, а их последовательность в зависимости от порядкового номера химического элемента есть не что иное, как проявление периодичности функции E° .

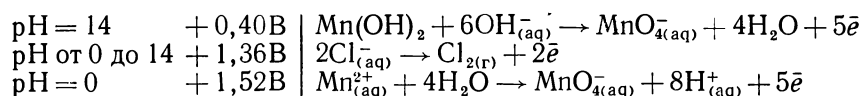
4. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

На окислительно-восстановительные реакции в водных растворах оказывают влияние многие факторы, и изменение этих факторов в той или иной мере отражается на протекании редокс-реакций. Влияние температуры на природу этих реакций сравнительно невелико (ибо водные растворы существуют в узком температурном интервале) и в типичных случаях выражается лишь в изменении скорости реакции. Еще в меньшей степени и реже сказывается влияние давления.

Наиболее важным фактором является кислотность среды (концентрации гидратированных катионов водорода и гидроксид-ионов). Поскольку величины c_{H^+} и c_{OH^-} неразрывно связаны друг с другом ионным произведением воды, постольку в дальнейшем мы обычно будем использовать в качестве важнейшего фактора величину pH.

Прежде всего следует выяснить, зависит ли окислительный потенциал полуреакции от величины pH, в чем причины такой зависимости и какова качественная взаимосвязь между изменением pH раствора и значением ΔE окислительно-восстановительного процесса.

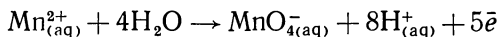
Ответ на первый вопрос очевиден: окислительный потенциал полуреакции меняется с изменением pH раствора во всех случаях, когда изменение pH вызывает изменение состояния окисленной и (или) восстановленной формы окислительно-восстановительной системы. Например, окислительный потенциал превращения двухвалентного марганца в семивалентный в кислом растворе при pH=0 равен +1,52 В, тогда как в щелочном растворе при pH=14 потенциал такого же окисления равен всего лишь +0,40 В:



Причина такого изменения окислительного потенциала состоит в том, что в кислом растворе происходит превращение гидратированных катионов Mn^{2+} в перманганатные анионы, а в щелочном растворе форма существования двухвалентного марганца изменяется, и аналогичному окислению подвергается малорастворимый гидроксид Mn(OH)_2 . К тому же вместо гидратированных катионов водорода в реакции начинают участвовать гидроксид-ионы. Все это, естественно, приводит к тому, что при изменении pH раствора

резко изменяются величины ΔH , ΔS и, следовательно, ΔG реакции окисления двухвалентного марганца в семивалентный. Последнее в свою очередь и объясняет существенное изменение окислительного потенциала.

К такому же выводу можно прийти и чисто формальным путем, например:



Согласно уравнению Нернста окислительный потенциал полуреакции равен:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{Mn}_{4(\text{aq})}^-} \cdot c_{\text{H}_{(\text{aq})}^+}^8}{c_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}}$$

При единичных концентрациях всех участников этой полуреакции, в том числе при $c_{\text{H}_{(\text{aq})}^+} = 1$ моль/л, т. е. в кислом растворе с $\text{pH}=0$, правый член этого уравнения равен нулю и $E=E^0=+1,52$ В. При переходе к щелочному раствору с $\text{pH}=14$ концентрация водородных катионов уменьшается ($c_{\text{H}_{(\text{aq})}^+} = 10^{-14}$ моль/л); одновременно падает концентрация двухзарядных катионов марганца ($c_{\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}} = 10^{-17}$ моль/л) из-за малой растворимости гидроксида двухвалентного марганца при большой концентрации гидроксид-ионов ($c_{\text{OH}_{(\text{aq})}^-} = 1$ моль/л). Поэтому правый член вышеприведенного уравнения становится заметно меньше нуля ($-1,12$ В), а $E=E^0-1,12$ В $= +1,52$ В $-1,12$ В $= +0,40$ В.

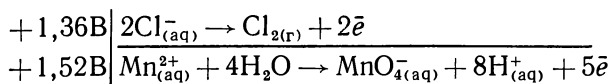
На основе уравнения Нернста можно в общем виде доказать, что кислотность среды и ее изменение наиболее сильно влияют на окислительные потенциалы таких полуреакций, в которых участвуют гидратированные водородные катионы или гидроксид-ионы.

В тех случаях, когда при изменении pH раствора не происходит заметного изменения окисленной и (или) восстановленной формы окислительно-восстановительной системы, окислительный потенциал полуреакции практически не зависит от кислотности среды и остается постоянным. Например, окислительный потенциал превращения гидратированных анионов хлора в газообразный хлор при всех возможных значениях pH водного раствора имеет практически одно и то же значение $+1,36$ В.

Неодинаковое воздействие изменяющейся кислотности среды на окислительные потенциалы различных полуреакций приводит к очень важным следствиям, а именно: 1) если при изменении pH водного раствора окислительные потенциалы двух полуреакций, составляющих единый редокс-процесс, инвертируют и величина ΔE окислительно-восстановительной реакции меняет знак, то реакция прекращается; 2) ранее невозможный процесс оказывается осуществимым, если при изменении pH окислительные потенциалы двух полуреакций в ходе своего неодинакового изменения не инверти-

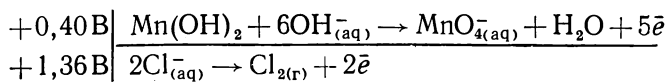
руют и, следовательно, разность между ними (ΔE) не меняет знак, но резко изменяется по своему значению; происходит сильное изменение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции; 3) если при изменении рН окислительные потенциалы двух полуреакций практически остаются постоянными или изменяются симбатно, так что разность между ними (ΔE) существенно не изменяется, то окислительно-восстановительная реакция в целом почти не меняет своей природы. Приведем несколько примеров.

1) В сильно кислом растворе (рН=0) окислительный потенциал системы $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ значительно больше окислительного потенциала системы Cl^-/Cl_2 :



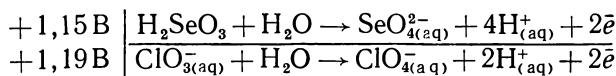
Поэтому для процесса восстановления перманганатных анионов до двухвалентного марганца за счет анионов хлора ΔE значительно больше нуля (+0,16 В), и этот процесс протекает практически необратимо.

В сильнощелочном растворе (рН=14) картина другая. Здесь окислительный потенциал системы $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ намного меньше окислительного потенциала системы Cl^-/Cl_2 :

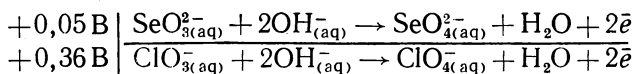


Поэтому для процесса восстановления перманганатных ионов до двухвалентного марганца за счет анионов хлора ΔE намного меньше нуля (—0,96 В), и такой процесс практически не протекает. Наоборот, в этих условиях молекулярный хлор оказывается энергичным окислителем двухвалентного марганца до MnO_4^- , что, естественно, исключено в сильнокислых растворах.

2) В реакции окисления селенитов до селенатов перхлоратными анионами в кислом растворе $\Delta E = +0,04$ В, а $K = 10^2$:

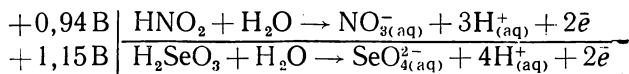


В щелочном же растворе ΔE возрастает до +0,31 В, а $K = 10^{10}$:

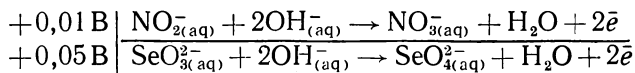


По сравнению с кислой средой константа равновесия той же реакции увеличивается в 10^8 раз, и реакция из обратимой в кислой среде переходит в необратимую (протекающую практически до конца) в щелочном растворе.

Конечно, возможна и противоположная ситуация, когда при переходе от кислых растворов к щелочным константа равновесия окислительно-восстановительной реакции не увеличивается, а уменьшается. Например, в реакции окисления нитритов до нитратов анионами SeO_3^{2-} в кислом растворе $\Delta E = +0,21$ В, а $K = 10^7$:

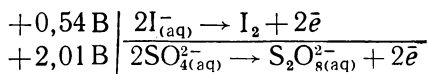


В щелочном же растворе ΔE уменьшается до $+0,04$ В, а $K = 10^2$:



По сравнению с кислой средой константа равновесия той же реакции уменьшается в 10^5 раз, и реакция из практически необратимой в кислой среде переходит в существенно обратимую в щелочном растворе.

3) Известно сравнительно небольшое число окислительно-восстановительных реакций, на природу которых кислотность среды практически не оказывает влияния¹. Типичным в этом отношении примером является реакция взаимодействия персульфатных анионов с иодид-ионами. Здесь окислительные потенциалы обеих полуреакций остаются практически постоянными во всем интервале значений рН (от 0 до 14):



Поэтому при любом изменении рН водного раствора ΔE почти не меняется ($+1,47$ В), и окислительно-восстановительная реакция окисления иодидов персульфатами, приводящая к образованию иода и сульфатов, протекает одинаково (необратимо, с константой равновесия $\sim 10^{60}$) как в кислых, так и в щелочных растворах.

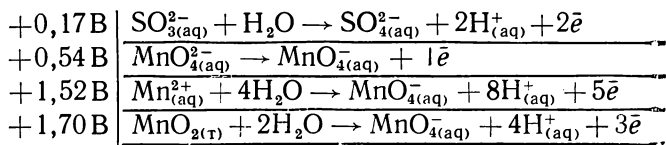
Итак, кислотность водного раствора очень часто оказывает сильное влияние на природу окислительно-восстановительных реакций. При изменении кислотности среды ранее протекавший процесс оказывается невозможным или, наоборот, ранее запрещенный процесс становится осуществимым; также значительно меняется константа равновесия процесса, указывая на переход от обратимых реакций к реакциям, протекающим практически до конца, или, наоборот, от необратимых к равновесным, и т. д. В целом изменение соотношения концентраций гидратированных катионов водорода и гидроксид-ионов очень часто существенно изменяет (уменьшает или увеличивает) окислительную или восстановительную способность вещества, участвующего в водном растворе в том

¹ В водных растворах лишь редкие редокс-процессы протекают без участия (по крайней мере по формальному признаку) гидратированных катионов водорода и гидроксид-ионов.

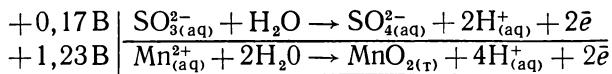
или ином окислительно-восстановительном процессе. Типичная (но не единственная) в этом отношении причина состоит в том, что с увеличением концентрации водородных катионов окислительная способность (особенно кислородсодержащих соединений) нарастает; восстановительная же способность веществ в водных растворах наиболее эффективно проявляется, как правило, в щелочных средах, т. е. при повышенных концентрациях гидроксид-ионов.

Но существует еще один важный момент, отражающий влияние кислотности водного раствора на природу окислительно-восстановительной реакции. Речь идет об изменении механизма редокс-процесса под влиянием изменяющегося соотношения концентраций водородных катионов и гидроксид-ионов. Оставив в стороне особенности сложного элементарного акта реакции, уделим основное внимание лишь результирующей схеме, по которой протекает редокс-процесс.

Рассмотрим в качестве конкретного примера реакцию восстановления перманганатных анионов сульфитными анионами. Для того чтобы эту реакцию можно было подробно описать, необходимо разобрать все возможные схемы восстановления $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ до $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{MnO}_{2(\text{т})}$ и $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ наряду с единственной схемой окисления сульфитного аниона до сульфатного. В кислом растворе ($\text{pH}=0$) окислительные потенциалы всех этих полуреакций таковы:

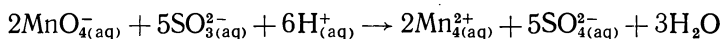


Из этой диаграммы ясно, что под воздействием ионов $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ в кислом растворе перманганатный анион $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ способен восстановиться как до $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, так и до $\text{MnO}_{2(\text{тв})}$ или $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ (ΔE во всех случаях больше нуля). По какой же схеме пойдет этот окислительно-восстановительный процесс? В большинстве случаев в отсутствие осложняющих явлений критерием служит наибольшее (из возможных) значение ΔE . С этой точки зрения восстановление $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ должно протекать до образования твердого оксида марганца (IV) MnO_2 ($\Delta E=+1,53$ В) по сравнению с меньшими значениями $+1,35$ В при восстановлении до $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ и $+0,37$ В при восстановлении до $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{2-}$. Но в кислом растворе оксид MnO_2 неустойчив в присутствии сульфитных анионов, так как его окислительный потенциал намного больше, чем для системы $\text{SO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$:



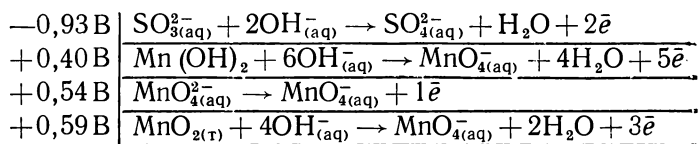
Оксид MnO_2 легко восстанавливается до иона $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ сульфитными анионами ($\Delta E=+1,06\text{ В}$). По этой причине восстановление $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^-$ сульфитными анионами до оксида марганца (IV) следует

исключить из рассмотрения. Тогда ясно, что окислительно-восстановительная реакция в системе $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + 6\text{H}^+(\text{aq})$ приведет к наиболее глубокому восстановлению перманганатного аниона $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})}$ до $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, т. е. к образованию в кислом водном растворе гидратированных двухзарядных катионов марганца: $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. Полная схема этой окислительно-восстановительной реакции в кислой среде такова:

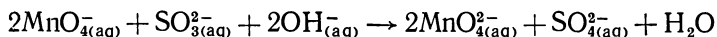


Гидратированные катионы $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ почти не окрашивают водный раствор, и поэтому в кислой среде перманганаты мгновенно обесцвечиваются под воздействием сульфитов.

В щелочном растворе значения окислительных потенциалов всех обсуждаемых полуреакций (кроме $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})} \rightarrow \text{MnO}_2^{-(\text{aq})}$) существенно иные:

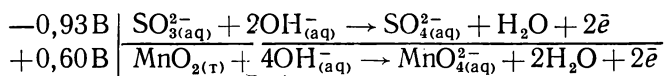


Эта новая диаграмма показывает, что под воздействием анионов $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ в щелочном растворе перманганатный анион $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})}$ по-прежнему способен восстановиться до $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{MnO}_2(\text{т})$ или $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (ΔE во всех случаях опять больше нуля). Используя тот же самый критерий, можно полагать, что восстановление $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})}$ должно протекать до образования твердого оксида марганца (IV), так как в этом случае значение ΔE максимально (+1,52 В по сравнению с +1,47 В при восстановлении до $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ и +1,33 В при восстановлении до $\text{Mn}(\text{OH})_2$). Но восстановление до $\text{MnO}_2^{-(\text{aq})}$ характеризуется лишь немного меньшим значением ΔE (+1,47 В) по сравнению с восстановлением до $\text{MnO}_2(\text{т})$ (+1,52 В), а образование твердого оксида марганца (IV) в водном растворе затруднено кинетическими факторами, связанными с необходимостью возникновения центров кристаллизации и т. д. Поэтому реальная окислительно-восстановительная реакция в системе $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{MnO}_4^{-(\text{aq})} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ приводит к наименее глубокому восстановлению перманганатного аниона $\text{MnO}_4^{-(\text{aq})}$ до $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ (манганатных анионов). Полная схема этой окислительно-восстановительной реакции в щелочной среде такова:

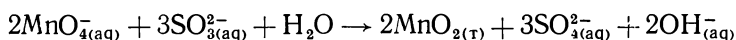


Гидратированные анионы $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$ окрашивают водный раствор в зеленый цвет, и поэтому в щелочной среде при взаимодействии перманганатов с сульфитами красно-фиолетовая окраска сменяется зеленой. Правда, в щелочном растворе манганатные анионы $\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$

легко восстанавливаются сульфитными анионами до твердого оксида марганца (IV) ($\Delta E = +1,53\text{В}$):

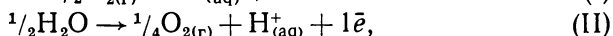


Зеленая окраска раствора вскоре (через несколько минут) исчезает, и появляется бурый осадок (MnO_2). Следовательно, в нейтральной среде восстановление перманганатных анионов сульфитными происходит до образования твердого оксида марганца (IV):



Таким образом, большое влияние среды водного раствора на характер протекающих в нем окислительно-восстановительных реакций приводит к необходимости систематизировать окислительные потенциалы различных полуреакций для щелочной среды. Поэтому в таблицах часто приводятся не только их стандартные значения (для кислых растворов с $c_{\text{H}^+} = 1$ моль/л, $\text{pH} = 0$), но и соответствующие значения для щелочных растворов, где концентрация гидратированных водородных катионов равна 10^{-14} моль/л ($\text{pH} = 14$).

Для понимания многих окислительно-восстановительных реакций в водных растворах необходимо выяснить влияние кислотности на потенциалы окислительного и восстановительного разложения воды, т. е. на окислительные потенциалы полуреакций:



которые при стандартных условиях ($\text{pH} = 0$) равны нулю и $+1,23\text{В}$ соответственно. Используя уравнения Нернста:

$$E_{\text{I}} = E_{\text{I}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{\text{H}_{(\text{aq})}^{+}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

$$E_{\text{II}} = E_{\text{II}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg c_{\text{H}_{(\text{aq})}^{+}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}$$

нетрудно убедиться, что при условии равенства парциальных давлений газообразных водорода и кислорода стандартному значению ($10 \cdot 10^4$ Па) каждый из этих двух окислительных потенциалов уменьшается по мере возрастания pH :

$$E_{\text{I}} = E_{\text{I}}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+} = E_{\text{I}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

$$E_{\text{II}} = E_{\text{II}}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+} = E_{\text{II}}^0 - 0,059 \cdot \text{pH}$$

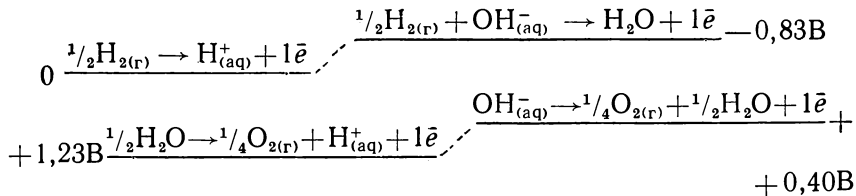
При этом увеличение pH на единицу, т. е. уменьшение концентрации водородных катионов в 10 раз, вызывает смещение каждого из этих двух окислительных потенциалов примерно на $-0,06\text{В}$

(точнее, на $-0,059$ В), и в сильно щелочном растворе с $\text{pH}=14$ эти окислительные потенциалы достигают следующих значений:

$$E_1 = 0 - 0,059 \cdot 14 = -0,83(\text{B})$$

$$E_{II} = +1,23 - 0,059 \cdot 14 = +0,40(\text{B})$$

Последнее иллюстрируется следующей диаграммой:

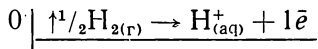


Причем форма и восстановительного, и окислительного разложения воды существенно меняется. Заметим, что для нейтральной среды ($\text{pH}=7$) обсуждаемые окислительные потенциалы равны: $E_{\text{I}}=-0,41$ В и $E_{\text{II}}=+0,82$ В.

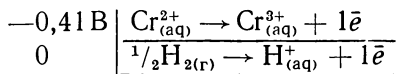
5. УСЛОВИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Условия существования ионов в водных растворах могут быть выявлены на основе представлений об окислительно-восстановительных реакциях между ионами и частицами растворителя.

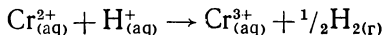
Начнём с кислых растворов ($\text{pH}=0$). Можно с очевидностью утверждать, что восстановленные формы со стандартным окислительным потенциалом, меньшим водородного, т. е. лежащим выше нулевого потенциала восстановительного разложения воды, не могут сосуществовать в таких растворах с гидратированными катионами водорода. Они непременно должны исчезать в результате перехода в соответствующее окисленное состояние с одновременным выделением из раствора эквивалентного количества молекулярного водорода:



Это означает, что ионы с $E^{\circ} < 0$ не существуют (точнее, не стабильны) в сильноокислых растворах и разлагают воду с выделением водорода. Типичным примером являются двухзарядные катионы хрома, имеющие отрицательный стандартный окислительный потенциал:



Для такого процесса $\Delta E > 0$, и такой процесс весьма энергично протекает при растворении в кислом растворе солей хрома (II) (например, CrCl_2 , CrSO_4 и др.):

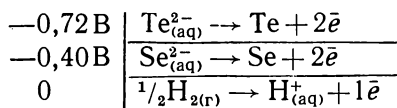


Именно поэтому небесно-голубая окраска растворов, получающаяся в первый момент при растворении солей хрома (II), очень быстро сменяется зеленой, характерной для растворов соединений хрома (III).

Аналогично ведут себя соединения скандия (II), титана (II), ванадия (II), и причина здесь та же самая: из-за больших отрицательных окислительных потенциалов катионы $\text{Sc}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Ti}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{V}_{(\text{aq})}^{2+}$ в водных растворах неустойчивы и, самопроизвольно окисляясь, разлагают воду с выделением водорода.

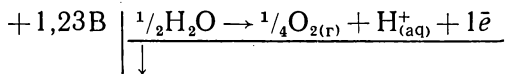
Первое общее правило запрета на существование ионов в кислых водных растворах состоит в том, что из-за сравнительно высоких отрицательных окислительных потенциалов не существуют низкозарядные ($2+$, $3+$) катионы многих переходных металлов (Sc, Ti, V, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re и др.), лантаноидов (Eu^{2+} и др.), актиноидов (U^{3+} , Np^{3+} и др.), а также некоторых металлов главных подгрупп (Al^{2+} , Ga^{2+} и др.).

Что же касается анионов, то следует обратить внимание на большие отрицательные окислительные потенциалы теллуридного и селенидного двухзарядных анионов:



Вообще-то эти анионы должны были бы эффективно разлагать воду с выделением водорода. Но реально такие процессы не протекают, и это наводит на мысль, что в растворах теллуридов и селенидов (а также, вероятно, и сульфидов) формы существования таких двухзарядных анионов существенно более сложные, чем это можно себе представить в упрощенном подходе. Они могут, очевидно, появиться в результате специфических гидратационных процессов.

Второе правило запрета на существование ионов в кислых водных растворах: окисленные формы со стандартным окислительным потенциалом, большим (т. е. лежащим ниже) потенциала окислительного разложения воды, не могут сосуществовать в таких растворах с молекулами воды и непременно должны переходить в соответствующее восстановленное состояние с одновременным выделением из раствора эквивалентного количества молекулярного кислорода:



Это означает, что ионы с $E^{\circ} > 1,23$ В не существуют (точнее, нестабильны) в сильноокислых растворах и разлагают воду с выделением кислорода. Типичными примерами являются двухзарядные катионы $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{2+}$, трехзарядные катионы $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, четырехзарядные катионы $\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{Bk}_{(\text{aq})}^{4+}$, анионы перманганата $\text{MnO}_{4(\text{aq})}^{-}$, персульфата $\text{S}_2\text{O}_{8(\text{aq})}^{2-}$, бромата $\text{BrO}_{3(\text{aq})}^{-}$, феррата $\text{FeO}_{4(\text{aq})}^{2-}$,

перксената $\text{XeO}_6^{4-}(\text{aq})$ и многие другие, имеющие значение стандартного окислительного потенциала больше +1,23В:

+1,23В	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + 1\bar{e}$
+1,50В	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\bar{e}$
+1,51В	$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})} + 1\bar{e}$
+1,52В	$\frac{1}{2}\text{Br}_{2(\text{ж})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}^-_{3(\text{aq})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} + 5\bar{e}$
+1,70В	$\text{MnO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e}$

Для реакций окислительного (с выделением кислорода) разложения воды подобными ионами значения ΔE всегда существенно больше нуля, и такие реакции обычно протекают довольно быстро. Разумеется, в некоторых случаях кинетические факторы сильно затрудняют протекание данных реакций и во много раз снижают их скорости. Это особенно характерно для тех сложных по своему механизму реакций, схема которых предполагает участие в процессе большого числа частиц и которые поэтому протекают через несколько последовательных стадий. В частности, окислительное разложение воды перманганатными анионами $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ происходит весьма медленно. Тем не менее при длительном стоянии раствора перманганата на стенках сосуда всегда появляется бурый налет очень мелкодисперсного осадка оксида марганца (IV), что является результатом восстановления перманганатных анионов в ходе окислительного разложения воды.

Областью устойчивости ионов в кислых водных растворах является интервал от 0 до +1,23 В для значений их окислительных потенциалов. Например, для ионов Sn^{2+} , Ti^{3+} , V^{3+} , Br^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SbO^+ , CNS^- , ClO_3^- и многих других в восстановленной форме окислительные потенциалы уже недостаточны для разложения воды с выделением водорода:

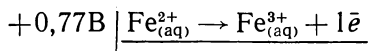
0	$\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + 1\bar{e}$
+0,15В	$\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + 2\bar{e}$
+0,40В	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\bar{e}$
+0,54В	$2\text{I}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{кп})} + 2\bar{e}$
+1,07В	$2\text{Br}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\bar{e}$
+1,19В	$\text{ClO}_3^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^-_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e}$

С другой стороны, для ионов UO_2^{2+} , SO_4^{2-} , BiO^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , NO_3^- , ClO_3^- в окисленной форме окислительные потенциалы еще недостаточны для разложения воды с выделением кислорода:

+0,17В	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e}$
+0,34В	$\text{Cu}_{(\text{кп})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\bar{e}$
+0,80В	$\text{Ag}_{(\text{кп})} \rightarrow \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1\bar{e}$
+0,96В	$\text{NO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\bar{e}$
+1,21В	$\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_3^-_{(\text{aq})} + 3\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\bar{e}$
+1,23В	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{4}\text{O}_{2(\text{r})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + 1\bar{e}$

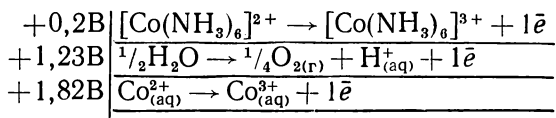
Во всех этих предполагаемых реакциях значения ΔE были бы меньше нуля. Поэтому такие реакции не протекают, что и обеспечивает стабильность соответствующих ионов в кислых водных растворах.

В интервал от 0 до 1,23 В попадает окислительный потенциал восстановленной и окисленной форм гидратированных катионов железа:



Это обеспечивает одновременную устойчивость в водном растворе как ионов Fe^{2+} , так Fe^{3+} , что играет чрезвычайно важную роль в биохимии. Вероятно, именно поэтому в природе железо участвует во многих процессах, протекающих в живых организмах. Соседи железа по периодической системе элементов не подходят для этой роли. Действительно, ионы V^{2+} и Cr^{2+} разлагают водный раствор с выделением водорода, а ионы Mn^{3+} , Co^{3+} и тем более Ni^{3+} разлагают ее с выделением кислорода, и потому в водных средах эти ионы нестабильны. Это означает, что в водных средах исключены равновесные процессы с участием таких пар, как $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. И лишь система $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ истинно равновесна в водных средах. Не случайно именно железо входит в состав столь важного для процессов жизнедеятельности комплекса, как гемоглобин. Изменение состояния атома железа в гемоглобине позволяет этому комплексу выполнять разнохарактерные функции в отношении молекулярного кислорода: транспортную, консервирующую и активирующую.

В некоторых случаях важным фактором устойчивости ионов в водных растворах является комплексообразование. Например, гидратированные трехзарядные катионы кобальта в кислых средах самопроизвольно восстанавливаются до $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}$; при этом выделяется эквивалентное количество кислорода (для этой реакции $\Delta E = +0,59 \text{ В} \gg 0$). Но они становятся стабильными в результате образования аммиачных комплексов:

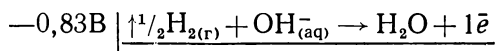


Константы нестойкости комплексов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и особенно $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ очень малы (10^{-6} и 10^{-33}), что предопределяет столь же малые предельные концентрации катионов $\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}$ и $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ в водном растворе при комплексообразовании. Эти концентрационные эффекты приводят к резкому уменьшению окислительного потенциала системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$:

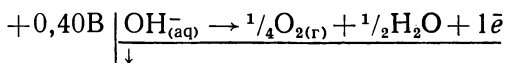
$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}}}{c_{\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}}} = +1,82 - 1,59 = +0,23(\text{В})$$

При этом окислительные потенциалы кобальтовой системы и окислительного разложения воды инвертируют (с. 155), и поэтому трехвалентный кобальт становится устойчивым в водном растворе (в условиях комплексообразования для реакции его восстановления до Co^{2+} ΔE составляет $-1,00\text{В} \ll 0$, и эта реакция оказывается запрещенной).

При переходе от кислых растворов к нейтральной среде и далее к щелочным растворам принципы устойчивости ионов в водных растворах сохраняются. Происходящие при этом изменения касаются лишь количественной стороны явления. В случае сильнощелочных растворов ($\text{pH}=14$) восстановленные формы ионов неустойчивы (разлагают воду с выделением водорода), если их окислительные потенциалы лежат выше значения $-0,83\text{В}$:



Окисленные формы ионов неустойчивы (разлагают воду с выделением кислорода), если их окислительные потенциалы лежат ниже значения $+0,40\text{В}$:



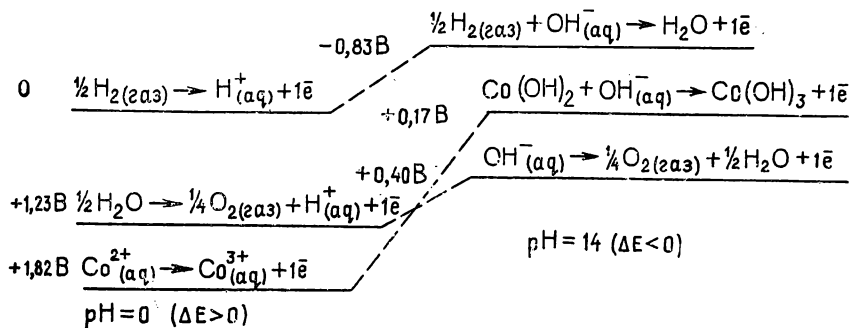
Областью устойчивости восстановленных или окисленных форм ионов в щелочных растворах является таким образом интервал от $-0,83$ до $+0,40\text{В}$.

При переходе от кислых растворов к щелочным следует учитывать не только смещение интервала устойчивости, но и изменение окислительных потенциалов многих полуреакций (с. 143). Приведем лишь один пример. В кислом растворе стандартный окислительный потенциал системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ($E^0 = +1,82\text{В}$) больше потенциала окислительного разложения воды ($E^0 = +1,23\text{В}$), что и предопределяет неустойчивость (и тем самым отсутствие) катиона $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ в этой среде. В сильнощелочном растворе ($\text{pH}=14$, $c_{\text{OH}^-_{(\text{aq})}} = 1$ моль/л) предельные концентрации катионов $\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}$ и $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ резко и при том неодинаково (из-за различных произведений растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$) уменьшаются по сравнению с концентрациями этих катионов в кислом растворе. В соответствии с концентрационной зависимостью Нернста

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}} = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{\text{Co}^{2+}_{(\text{aq})}}}{c_{\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}}}$$

окислительный потенциал системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в щелочном растворе становится намного меньше своего стандартного значения в кислом растворе ($E^0 = +1,82\text{В}$) и оказывается равным $+0,17\text{В}$. Все это

приводит к тому, что в щелочном растворе окислительный потенциал системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и потенциал окислительного разложения воды инвертируют:



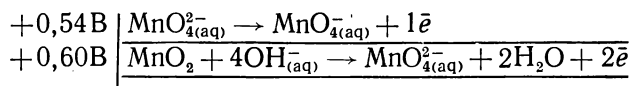
Окислительный потенциал системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ попадает в интервал устойчивости, и катионы $\text{Co}^{3+}_{(\text{aq})}$ становятся стабильными в этой среде. В принципе аналогичные явления лежат в основе стабилизации в щелочных растворах многих низзарядных катионов переходных металлов — Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{2+} , Mn^{3+} и др., которые в кислых средах были неустойчивыми из-за разложения воды с выделением водорода или кислорода.

Разумеется, многие ионы не меняют своего отношения к водным растворам в зависимости от кислотности среды. Так, независимо от значения pH катионы типа Ca^+ , анион H^- и др. всегда нестабильны в водном растворе, окисляются водой и вытесняют из нее водород. Наоборот, анионы типа F^- , Cl^- , CN^- и многие другие стабильны при любых значениях pH.

Наконец, рассмотрим еще один важный фактор, определяющий устойчивость ионов в водных растворах. Действие его уже не связано с интервалом устойчивости и не зависит от того, попадает ли окислительный потенциал какого-либо иона в этот интервал или не попадает (по понятным причинам наиболее интересны те случаи, когда окислительный потенциал восстановленной или окисленной формы иона попадает в интервал устойчивости, что, казалось бы, предопределяет стабильное существование такого иона в соответствующем водном растворе). Действие этого фактора не ограничено какими-либо параметрами (в частности, кислотностью) среды и охватывает растворы с любыми значениями pH. Речь идет о реакциях диспропорционирования ионов, т. е. о процессах самоокисления-самовосстановления ионов. В тех случаях, когда окислительный потенциал полуреакции, включающей восстановленную форму иона, меньше (лежит выше) окислительного потенциала полуреакции, включающей окисленную форму этого же иона, ион оказывается неустойчивым и исчезает из раствора в результате соответствующей реакции диспропорционирования ($\Delta E > 0$), если нет

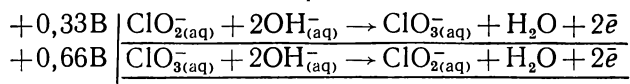
каких-либо кинетических препятствий¹. Приведем несколько примеров.

В щелочных растворах неустойчивы марганатные анионы MnO_4^{2-} .



Они диспропорционируют на MnO_4^{-} и MnO_2 .

Неустойчивы анионы $\text{ClO}_2^{-}_{(\text{aq})}$:



Они диспропорционируют на $\text{ClO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ и $\text{ClO}_2^{-}_{(\text{aq})}$.

Реакции диспропорционирования характерны только для тех ионов, для которых одновременно возможны конкурирующие формы, включающие тот же самый центральный атом на большей и меньшей (по сравнению с исходной) ступенях окисления.

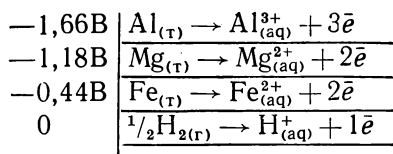
6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Процессы взаимодействия простых веществ с водными растворами являются, несомненно, окислительно-восстановительными реакциями и могут быть рассмотрены на основе тех же самых принципов, которые были только что использованы для формулировки условий существования ионов в водных растворах. Сразу же надлежит сделать одно важное замечание. Роль кинетических факторов в случае реакций между ионами и водным раствором, как правило, невелика. Только иногда они приводят к тому, что реакция между ионами и водным раствором, возможная с точки зрения окислительных потенциалов соответствующих полуреакций, резко замедляется или совсем не протекает. В большинстве же случаев способность иона вступать во взаимодействие с водным раствором по той или иной схеме реализуется в виде соответствующего редокс-процесса. Наоборот, при взаимодействии простых веществ с водными растворами роль кинетического фактора часто оказывается решающей. Поэтому основное внимание будет уделено именно способности простого вещества вступать в реакцию с водными растворами, а не описанию реальных процессов, что требует дополнительной и весьма конкретной информации.

Начнем опять с кислых растворов, в которых $\text{pH}=0$. Очевидно, что простые вещества, которые в своей восстановленной форме имеют стандартный окислительный потенциал меньше нулевого водородного потенциала ($E^{\circ} < 0$), способны в кислых растворах

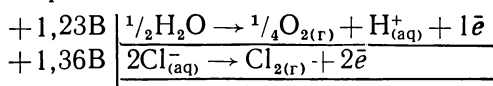
¹ В том случае, когда реакция самоокисления-самовосстановления имеет высокую энергию активации, рассматриваемый процесс резко затормаживается.

разлагать воду с выделением эквивалентного количества молекулярного водорода:



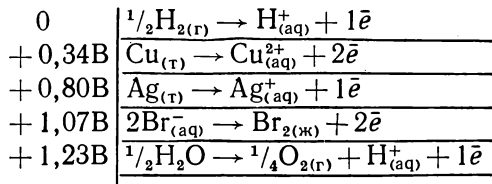
Для таких реакций $\Delta E > 0$, и в результате их простое вещество окисляется водным раствором чаще всего до состояния гидратированных катионов.

Простые вещества, которые в своей восстановленной форме имеют стандартный окислительный потенциал больше потенциала окислительного разложения воды ($E^{\circ} > +1,23 \text{ В}$), способны в кислых растворах разлагать воду с выделением эквивалентного количества кислорода:



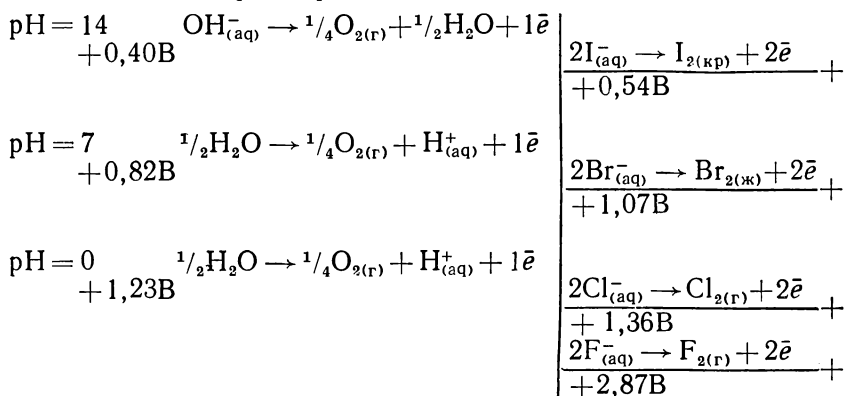
Для таких реакций по-прежнему $\Delta E > 0$, и в результате их простое вещество восстанавливается водным раствором чаще всего до состояния бескислородных анионов. Правда, делать какие-либо общие выводы нецелесообразно, поскольку число простых веществ, способных окислять воду с выделением кислорода, очень мало и практически ограничено галогенами.

Если стандартный окислительный потенциал простого вещества в восстановленной или окисленной форме лежит в интервале от 0 до $+1,23 \text{ В}$, т. е. уже недостаточен для восстановительного разложения воды с выделением водорода или еще недостаточен для окислительного разложения воды с выделением кислорода, то простое вещество не взаимодействует с кислыми водными растворами (в таких предполагаемых реакциях значения ΔE были бы меньше 0, и поэтому они нереальны). Типичными примерами являются медь, серебро, бром и др.



При переходе от кислых растворов к нейтральным средам и далее к щелочным растворам принципы взаимодействия простых веществ с водными растворами полностью сохраняются. Все изменения связаны лишь с тем, что при этом последовательно смещается интервал значений окислительных потенциалов восстановлен-

ных или окисленных форм, в пределах которого находятся простые вещества, не способные к взаимодействию с водным раствором при соответствующей кислотности, и который отделяет простые вещества, способные разлагать воду с выделением водорода, от простых веществ, способных разлагать воду с выделением кислорода. Этот интервал (с. 150) меняется от $0 \div +1,23\text{В}$ ($\text{pH}=0$) до $-0,41 \div +0,82\text{В}$ ($\text{pH}=7$) и, наконец, до $-0,83 \div +0,40\text{В}$ ($\text{pH}=14$). Последствия такого смещения наглядно иллюстрирует поведение галогенов в водных растворах:

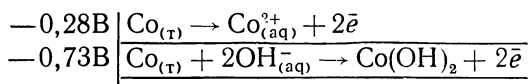


В кислых средах лишь фтор и хлор способны разлагать (и разлагают) воду с выделением кислорода. В нейтральной среде к ним присоединяется бром, а в сильнощелочных растворах уже все четыре галогена, включая иод, вступают в описываемые реакции.

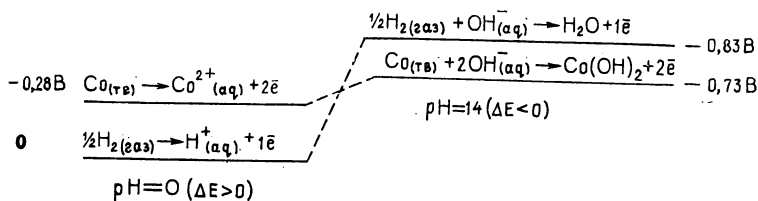
Пример противоположного типа: в сильнокислых растворах многие металлы способны окисляться и вытеснять водород из воды; их стандартные окислительные потенциалы меньше нулевого потенциала восстановительного разложения воды ($E^\circ < 0$). Следовательно, такие реакции вполне возможны, хотя и далеко не всегда реально осуществимы из-за пассивации поверхности металла, высоких активационных барьеров и т. д. В нейтральных средах и особенно в сильнощелочных растворах число металлов, способных разлагать воду с выделением водорода, заметно уменьшается. И причина этого явления заключается в том, что для многих металлов окислительный потенциал становится больше окислительного потенциала восстановительного разложения воды в нейтральной ($E^\circ > -0,41\text{В}$) и тем более в сильнощелочной ($E^\circ > -0,83\text{В}$) среде, и обсуждаемые реакции оказываются невозможными. В частности, в кислых средах способны окисляться с одновременным выделением водорода такие металлы, как калий ($E^\circ = -2,93\text{В}$), кадмий ($E^\circ = -0,43\text{В}$), кобальт ($E^\circ = -0,28\text{В}$). В нейтральной среде из них исключается кобальт, а в сильнощелочных растворах за кобальтом следует и кадмий и лишь только калий сохраняет способность к данным процессам и к тому же реализует ее.

Существуют, безусловно, такие простые вещества, отношение которых к водным растворам в принципе не зависит от кислотности среды. Так, калий и фтор при любых значениях рН раствора вытесняют из него соответственно водород или кислород, медь же ни при каких условиях не взаимодействует с водными растворами (разумеется, в отсутствие окислителей или каких-либо других реагентов).

Подчеркнем, что при строгом и подробном описании взаимодействия того или иного простого вещества с водным раствором в условиях меняющейся кислотности нужно учитывать не только смещение упомянутого интервала значений окислительных потенциалов полуреакций восстановительного и окислительного разложения воды, но также и возможные изменения окислительного потенциала самого простого вещества, вызванные малой растворимостью его гидроксида в щелочном растворе, различными гидролитическими процессами и т. д. Так, в приведенном выше примере с кобальтом необходимо иметь в виду, что при переходе от кислого раствора к щелочному окислительный потенциал кобальта значительно уменьшается (из-за малого произведения растворимости $\text{Co}(\text{OH})_2$ и, следовательно, из-за резкого уменьшения концентрации гидратированных катионов $\text{Co}_{\text{aq}}^{2+}$):

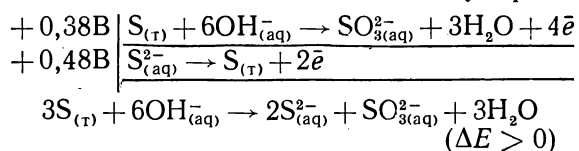


Эти значения окислительного потенциала кобальта указывают, что в кислом растворе он способен окисляться с выделением водорода ($E^\circ = -0,28\text{В} < 0$), а в щелочном растворе эта способность исчезает ($E = -0,73\text{В} > -0,83\text{В}$) в результате инверсии уровней окислительных потенциалов кобальта и восстановительного разложения воды, происходящей при переходе от сильнокислого раствора к сильнощелочному:



Наконец, при обсуждении взаимодействия простых веществ с водными растворами необходимо учитывать возможность протекания реакций диспропорционирования. Причем, так же как и в явлении устойчивости ионов в водных растворах, роль реакций самоокисления-самовосстановления простых веществ в процессах их взаимодействия с водными растворами не связана непосредственно с тем, в какой области значений лежит окислительный потенциал простого вещества, и не ограничена кислотностью среды. В тех

случаях, когда окислительный потенциал полуреакции, включающей окисление простого вещества, меньше (лежит выше) окислительного потенциала полуреакции, включающей восстановление этого же простого вещества, оно способно взаимодействовать с водным раствором по схеме, соответствующей реакции диспропорционирования ($\Delta E > 0$). Например, несмотря на то что окислительный потенциал серы лежит внутри интервала, исключающего взаимодействие простого вещества с водным раствором с одновременным выделением водорода или кислорода, сера тем не менее растворяется в щелочном растворе. При этом протекает реакция диспропорционирования, в результате которой сера одновременно окисляется до сульфитного аниона и восстанавливается до сульфидного аниона:



Аналогично ведет себя фосфор.

Очевидно, что такое поведение в водных растворах характерно для простых веществ тех элементов, которые образуют стабильные химические соединения как на положительных, так и на отрицательных степенях окисления.

. СТРУКТУРА ВОДЫ И ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Вода — самое важное химическое соединение. Она является главным компонентом организма человека и среды его обитания. На своем долгом и таинственном пути от простейших соединений к тончайшим самоорганизующимся структурам природа постоянно вовлекала воду в элементарные процессы и в цепи сложнейших химических превращений. Число ролей, которые вода играла и продолжает играть в бесконечном спектакле природы, необозримо велико, и невозможно даже перечислить, что делает эта маленькая и, казалось бы, такая простая молекула. Свойства воды уникальны и резко отличаются от свойств других веществ; это предопределяет особенности биологического мира.

Молекула воды — трехатомная молекулярная система с межъядерными расстояниями $O-H$ 0,096 нм, валентным углом $H-O-H$ $104,5^\circ$, средней энергией каждой связи $O-H$ 464,1 кДж и со степенью ионности каждой связи $O-H$ примерно 0,3.

Электронная структура молекулы H_2O характеризуется тем, что в ее образовании принимают участие восемь валентных электронов (шесть электронов атома кислорода и по одному электрону каждого атома водорода). Электронную структуру молекулы воды характеризуют две связывающие MO и две практически несвязывающие MO , на которых в целом размещаются восемь валентных электронов. Электронное строение молекулы воды в терминах локализованных молекулярных орбиталей, т. е. в терминах локализованных двухцентровых двухэлектронных (валентных) связей, характеризуется четырьмя гибридными орбиталями: двумя орбиталями связей $O-H$ и двумя орбиталями двух неподеленных электронных пар кислородного атома. В этом традиционном подходе электронную структуру свободной молекулы воды можно приближенно представить, исходя из четырех эквивалентных sp^3 -орбиталей атома кислорода, заселенных суммарно шестью его валентными электронами. Эти шесть электронов могут, очевидно, распределяться по четырем гибридным орбиталям одним-единственным образом (с учетом запрета Паули и правила Хунда): на двух орбиталях по одному неспаренному электрону, на двух других — по два спаренных электрона. При возникновении молекулы воды из свободных атомов каждый из двух неспаренных электронов атомов кислорода образует обычную ковалентную связь с неспаренным электроном на валентной $1s$ -орбитали одного из двух атомов водорода; в молекуле

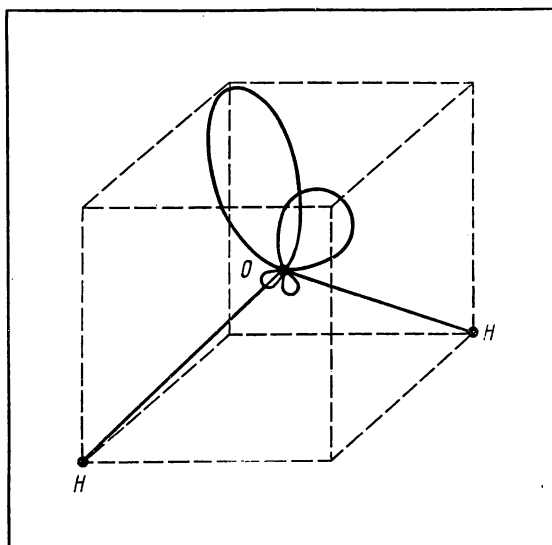


Рис. 26. Тетраэдрическая электронная структура молекулы воды.

воды образуются таким образом две равноценные химические связи О—Н. Две электронные пары атома кислорода во взаимодействиях с атомами водорода практически не участвуют и остаются локализованными на центральном атоме; это и есть неподеленные электронные пары атома кислорода в молекуле воды. Известно, что гибридные sp^3 -орбитали имеют тетраэдрическую ориентацию в пространстве атома, т. е. их электронная плотность направлена к вершинам правильного тетраэдра, и углы между любыми двумя направлениями равны $109^\circ 28'$. Именно поэтому традиционное представление исходит из тетраэдрической структуры молекулы воды (рис. 26). Две вершины этой тетраэдрической системы заняты атомами водорода, две другие вакантны и символизируют две неподеленные электронные пары центрального атома. Валентный угол между двумя связями ($104,5^\circ$) немного меньше тетраэдрического ($109,5^\circ$), что принято объяснять большим отталкиванием друг от друга неподеленных электронных пар по сравнению с отталкиванием двух связей О—Н. Следует иметь в виду, что на самом деле наблюдаемый валентный угол в молекуле воды обусловлен исключительно тем, что при указанном значении этого угла достигается минимум полной энергии этой молекулы, сложным образом определяемой всеми межэлектронными, межъядерными и электронно-ядерными взаимодействиями и, следовательно, обеспечивается наибольшая суммарная энергия сущствующих связей между атомами кислорода и водорода.

Итак, молекула воды имеет тетраэдрическую структуру, в которой в двух смежных (иное просто невозможно) направлениях

локализованы химические связи O—H, а два других направления заняты двумя деформированными, вытянутыми пространственно за пределы остова молекулы, неподеленными электронными парами атома кислорода. Безусловно, в этой ситуации каждая такая электронная пара значительно менее прочно связана с ядром атома кислорода, чем любая электронная пара на $2p$ - или особенно на $2s$ -орбиталях в свободном кислородном атоме. Первый потенциал ионизации молекулы воды равен 12,6 эВ, что заметно меньше первого ионизационного потенциала свободного атома кислорода (13,6 эВ) и приближается к энергии ионизации молекулы кислорода (12,1 эВ), где верхние по энергии электроны находятся на сильно разрыхляющих молекулярных π^* -орбиталях. Эти неподеленные электронные пары, сравнительно слабо связанные с ядром атома кислорода и тем самым с остовом молекулы воды вообще, сильно дестабилизируют друг друга (именно потому, что их две) в результате межэлектронного отталкивания и поэтому оказываются очень мобильными, очень агрессивными по отношению к любым партнерам воды в химическом процессе. В этом и следует видеть главную причину чрезвычайно высокой реакционной способности воды. В аналогичной тетраэдрической структуре молекулы аммиака на атоме азота локализована только одна такая неподеленная электронная пара, поэтому в ней отсутствует дестабилизирующий эффект, характерный для молекулы воды, и это в целом объясняет пониженную по сравнению с водой реакционную способность аммиака.

Еще одной очень важной характеристикой свободной молекулы воды является ее дипольный момент. Нетрудно убедиться в том, что характерное для тетраэдрической молекулярной структуры воды распределение положительных и отрицательных зарядов приводит к несовпадению их центров тяжести в пространстве этой молекулы. Дипольный момент воды возникает, во-первых, по той причине, что каждая двухцентровая связь O—H имеет отличную от нуля степень ионности. По Полингу, степень ионности каждой связи O—H в молекуле воды имеет умеренное значение, близкое к 0,3 (в относительных единицах). Это есть мера неравномерности в распределении двухэлектронного заряда, реализующего двухцентровую химическую связь O—H. В свою очередь пространственная неравномерность в распределении электронной плотности на каждой связи O—H приводит к накоплению на атоме кислорода эффективного отрицательного заряда, близкого к $-0,6$. Одновременно атомы водорода беднеют электронным зарядом, и на каждом из них появляется эффективный положительный заряд, равный примерно $+0,3$. Поскольку трехатомная молекула воды имеет нелинейную (угловую) геометрическую конфигурацию, постольку центр тяжести положительного заряда (середина линии, соединяющей ядра атомов водорода) не совпадает с центром тяжести отрицательного заряда (ядро кислородного атома); это и объясняет возникновение диполя. Но дипольный момент молекулы воды, определяемый, как обычно, произведением значений разноименных зарядов на расстоя-

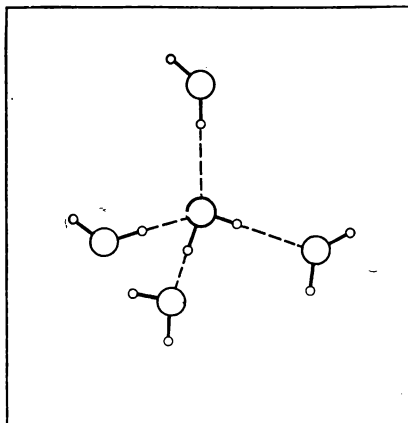


Рис. 27. Тетраэдрическое окружение молекулы воды в структуре льда.

ние между их центрами тяжести, обусловлен не только отличной от нуля степенью ионности связью $O-H$, но и нелинейностью молекулы воды. Распределение зарядовой плотности двух неподеленных электронных пар позволяет наглядно представить, сколь велика концентрация электронного заряда в областях пространства за атомом кислорода (по отношению к атому водорода) в этой молекуле. Это вторая важная причина появления большого дипольного момента молекулы воды. Суммарный дипольный момент изолированной молекулы весьма велик и равен $1,85 D$.

Резюмируя, можно сказать, что природа изолированной молекулы воды интересна двумя моментами: 1) электронная структура, особенностью которой являются две подвижные, сравнительно слабо связанные с молекулярным остовом и локализованные преимущественно на атоме кислорода неподеленные электронные пары, предопределяет очень высокую реакционную способность этой молекулярной системы в целом; 2) большая неравномерность в распределении валентной электронной плотности в поле ядерного остова обеспечивает высокий дипольный момент молекулы и придает ей целый комплекс свойств, важных для понимания природы конденсированной воды и многочисленных гидратных комплексов, в которых молекулы воды выступают в роли лигандов.

Обратимся теперь к структурным особенностям твердой и жидкой воды. В твердом состоянии вода обладает неповторимой кристаллической структурой. Наличие разноименных эффективных электростатических зарядов на атомах водорода и кислорода позволяет молекулам воды при образовании кристаллической решетки льда легко ориентироваться друг относительно друга таким образом, что каждая ее молекула образует связи с четырьмя себе подобными частицами: с двумя молекулами вода взаимодействует за счет двух своих водородных атомов, с двумя другими молекулами — за счет двух своих неподеленных электронных пар. Координационное число молекулы воды в структуре льда равно 4 (рис. 27). Очень важная особенность структуры льда состоит в наличии каналобразных, цилиндрических пустот, размеры которых в точности соответствуют эффективным размерам молекулы воды.

Жидкая вода имеет сложную структуру. Молекулы ее в структуре жидкой воды сохраняют точно такую же тетраэдрическую координацию, которая присуща кристаллической структуре льда

(сохраняются, естественно, только фрагменты ажурного льдоподобного каркаса). Жидкая вода структурирована. Трехмерный каркас связей между ее молекулами пронизывает всю жидкую воду. Не нужно думать, конечно, что трехмерный каркас таких тетраэдрических связей пронизывает всю жидкую воду, нигде не нарушаясь. Речь идет только лишь о ближайшем порядке тетраэдрически связанных друг с другом молекул воды. Каркас «размывается» тепловым движением молекул, снова возникает, снова разрушается и т. д. Вода, несомненно, характеризуется меньшей вязкостью, чем твердое вещество. Сохранение же в структуре жидкой воды льдоподобного каркаса связей между ее молекулами обеспечивает и в жидкой воде сохранность пустот, характерных для кристаллической структуры льда. Но не все молекулы воды участвуют в трехмерной системе связей. Определенная доля ее молекул, возрастающая с увеличением температуры, существует в мономерной форме. Эти молекулы не связаны с другими молекулами жесткими связями и постепенно заполняют каналаобразные пустоты в сохранившихся в жидкой воде фрагментах со структурой льда и тетраэдрической системой связей между молекулами. Таким образом в жидкой воде сохраняются жесткие связи между молекулами воды, сохраняется высокий ближний порядок в расположении молекул относительно друг друга, одновременно появляются мономерные молекулы, не связанные с другими сколько-нибудь жесткими связями. Именно этими структурными особенностями жидкой воды объясняются все ее аномальные физико-химические свойства.

Необычные свойства воды в целом объясняются особыми связями между молекулами — *водородными связями*. Их образование в жидкой воде (как и в кристаллической решетке льда) определяет все вышеупомянутые структурные особенности. Именно благодаря водородным связям в жидкой воде сохраняется высокая упорядоченность относительного расположения молекул.

Вода отнюдь не является единственной системой, природу которой во многом определяют водородные связи. К таким системам должны быть причислены многие системы, и прежде всего жидкие аммиак и фтороводород. Но эти жидкости по своим параметрам не могут сравниться с водой. Чем же объясняется такая особая структурированная природа жидкой воды? Ответ на этот очень важный для всей химии вопрос мы должны видеть в неповторимых чертах и отличительных особенностях электронной структуры изолированной молекулы воды. В ее молекуле, единственной в своем роде, число атомов водорода равно числу неподеленных электронных пар атома кислорода. Каждая молекула воды легко образует тетраэдрическую систему водородных связей именно потому, что в ее молекулярной структуре по тетраэдрическим направлениям локализована электронная плотность двух ковалентных связей $O-H$ и двух неподеленных электронных пар атома кислорода. При этом число атомов водорода, способных образовывать водородные связи за счет электроноакцепторных свойств, равно числу неподеленных

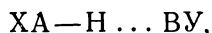
электронных пар кислородного атома, олицетворяющих электронодонорную активность молекулы воды в образовании водородных связей. В молекуле аммиака три атома водорода, три ковалентные связи N—H и одна неподеленная электронная пара центрального атома; число «центров» электроноакцепторной активности не совпадает с числом «центров» электронодонорной активности, и этот диссонанс не создает такой идеально удобной ситуации для образования водородных связей, как в жидкой воде. Молекула фтороводорода с одним атомом водорода, с одной ковалентной связью F—H и с тремя неподеленными электронными парами на атоме фтора также «неудобна» для возникновения водородных связей в жидком фтороводороде. Сравнение этих трех изолированных молекул (H_2O , NH_3 и HF) убеждает в том, что именно молекула воды представляет собой наилучшую молекулярную структуру для образования развитой системы водородных связей. И не так важно, что в жидком фтороводороде энергия каждой водородной связи больше, чем в жидкой воде (в жидком аммиаке она меньше, чем в воде). Уникальная структурированная природа жидкой воды определяется при достаточно большой энергии водородных связей особенностью электронной структуры самой молекулы, особенностью, выражающейся в тетраэдрическом распределении валентной электронной плотности и в полном соответствии «носителей» донорной и акцепторной активности молекулы в процессах образования водородных связей. Мы еще раз обратимся к водородным связям в жидкой воде и к их характеристикам (в том числе к энергии). И тогда увидим, что высокая энергия водородной связи — это не самое необходимое условие для уникального поведения жидкости как растворителя. Наоборот, тот факт, что энергия водородной связи в жидкой воде не слишком велика (21—25,2 кДж), как раз и позволяет жидкой воде выступать в роли растворителя, не имеющего себе подобных. Нужна определенная «мягкость» в энергии водородных связей для того, чтобы жидкость была хорошим растворителем. Сама же по себе высокая энергия водородной связи еще ни о чем не говорит. Именно специфическая электронная структура молекулы не позволяет жидкому фтороводороду с еще более прочными, чем в жидкой воде, водородными связями приобрести ту ажурную структуру, которая присуща воде.

2. ПРИРОДА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Способность образовывать водородные связи составляет одно из важнейших особых свойств атомов водорода. При определенных условиях атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами, образуя своеобразный мостик между ними, и поэтому имеет координационное число 2. При этом в большинстве случаев атом водорода образует с одним из этих атомов прочную ковалентную химическую связь (с высокой степенью ионности), а с другим — слабую, которую и называют водородной связью.

Она, как правило, значительно прочнее обычных межмолекулярных связей, обусловленных ван-дер-ваальсовыми силами.

Водородная связь является совершенно особым видом межмолекулярного взаимодействия, непохожим по своей природе на обычные межмолекулярные взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса — Лондона. Эти межмолекулярные взаимодействия возникают при обязательном участии атома водорода, образующего связи одновременно с двумя атомами, один из которых принадлежит молекуле ХАН, включающей рассматриваемый атом водорода, а другой атом принадлежит контактирующей с ней молекуле ВУ. Схематически изобразим водородную связь как центральную по своему значению связь в комплексе



где молекулы ХАН и ВУ могут быть как одинаковыми по своей химической природе, так и различными (в особых случаях водородные связи могут быть внутримолекулярными). Наиболее ярко водородная связь проявляется в водородсодержащих соединениях фтора, кислорода, азота, хлора, серы и некоторых других элементов. В качестве атомов А чаще всего выступают атомы кислорода, фтора, азота; в качестве атомов В выступают атомы кислорода, фтора, азота, хлора и серы, сохраняющие в соответствующих молекулах ВУ неподеленные валентные электронные пары. Конечно, перечисленными элементами не исчерпывается ряд соединений с водородными связями, но в присутствии атомов этих элементов образование водородных связей происходит наиболее эффективно. Если атомы А и В неодинаковы, то водородная связь $\text{А}—\text{Н} \dots \text{В}$, разумеется, несимметрична (межъядерные расстояния $\text{А}—\text{Н}$ и $\text{Н}—\text{В}$ не равны); если же атомы А и В одинаковы, то водородная связь может быть как несимметричной $\text{А}—\text{Н} \dots \text{А}$, так и симметричной $\text{А}—\text{Н}—\text{А}$ с равными межъядерными расстояниями $\text{А}—\text{Н}$ и $\text{Н}—\text{А}$. Такие симметричные связи отличаются наибольшей прочностью.

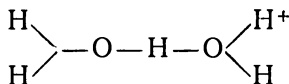
Энергия разрыва водородной связи $\text{ХА}—\text{Н} \dots \text{ВУ} \rightarrow \text{ХАН} + \text{ВУ}$ в общем случае включает различные энергетические изменения во всей системе и зависит от природы атомов А и В и от электронной структуры молекул ХАН и ВУ в целом. Большей частью она составляет 12—33 кДж, но в некоторых случаях достигает значений 63—84 кДж; симметричные водородные связи $\text{А}—\text{Н}—\text{А}$ имеют очень высокую энергию, вплоть до 168 кДж.

Энергия водородных связей отчетливо связана с межъядерными расстояниями в трехатомных фрагментах $\text{А}—\text{Н} \dots \text{В}$. В типичных случаях несимметричных водородных связей с небольшими энергиями (29—33 кДж) межъядерное расстояние $\text{А}—\text{Н}$ во фрагменте $\text{А}—\text{Н} \dots \text{В}$ близко к длине нормальной ковалентной связи $\text{А}—\text{Н}$ (точнее, немного ее превышает), в то время как межъядерное расстояние $\text{Н}—\text{В}$ значительно больше длины нормальной ковалентной связи $\text{Н}—\text{В}$, и это превышение может достигать 0,1 нм. Это наблю-

дается, например, в структуре льда с несимметричными водородными связями $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, в молекулярных структурах белков и нуклеиновых кислот также с несимметричными водородными связями $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ и $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ и т. д.

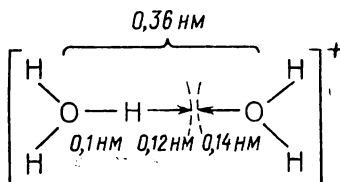
В наиболее прочных водородных связях (особенно, когда атомы А и В одинаковы) межъядерные расстояния $\text{A} \cdots \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{B}$ во фрагменте $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ имеют тенденцию к выравниванию. Общая длина такого фрагмента заметно меньше, чем в случае слабых водородных связей $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ с резко различающимися межъядерными расстояниями $\text{A} \cdots \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{B}$. Самая короткая водородная связь в анионе HF_2^- , существующем в жидком фтороводороде, концентрированных растворах фтороводорода в воде, в кристаллических решетках солей NaHF_2 , KHF_2 , $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$. В этом линейном анионе $[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^-$ равновесное расстояние в зависимости от природы сопутствующего катиона составляет всего лишь 0,226—0,228 нм. Сопоставление этого значения с межъядерными расстоянием $\text{F} \cdots \text{F}$ в двухатомной молекуле F_2 (0,142 нм) и в мономерной молекуле HF (0,092 нм) приводит к выводу об аномально коротком расстоянии $\text{F} \cdots \text{F}$ в анионе HF_2^- по сравнению со значением, ожидаемым на основе представлений об обычных межмолекулярных взаимодействиях с участием частиц, включающих атомы водорода и фтора. В строго линейном анионе HF_2^- водородная связь симметрична (оба межъядерных расстояния совершенно одинаковы, атом водорода находится точно посередине между двумя атомами фтора) и имеет очень высокую энергию (~168 кДж).

Другим примером проявления сильной водородной связи является однозарядный катион H_5O_2^+ , образующийся в воде при определенных значениях рН и при взаимодействии катиона гидроксония H_3O^+ с молекулой воды H_2O :



Этот катион включает строго линейный фрагмент $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$, где равновесное расстояние $\text{O} \cdots \text{O}$ составляет 0,25 нм; в нем реализуется симметричная водородная связь (оба межъядерных расстояния $\text{O} \cdots \text{H}$ одинаковы и равны 0,125 нм) с очень большой энергией (около 126 кДж).

На примере катиона H_5O_2^+ можно проследить, как резко уменьшается равновесное расстояние $\text{A} \cdots \text{B}$ во фрагменте $\text{A} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ при образовании в нем сильной водородной связи. Представим катион H_5O_2^+ как комплекс катиона гидроксония и молекулы воды:



В этом комплексе межмолекулярное взаимодействие частиц H_3O^+ и H_2O является обычным ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Длина ковалентной связи O—H в катионе H_3O^+ , как и в молекуле H_2O , близка 0,1 нм; ван-дер-ваальсовы радиусы атомов H и O , входящих в состав H_3O^+ или H_2O , равны 0,12 и 0,14 нм соответственно. При отсутствии водородной связи в комплексе H_3O_2^+ это приводит к равновесному расстоянию между атомами кислорода — 0,36 нм. Истинное же расстояние (0,25 нм) значительно меньше. Таким образом, мы можем заключить, что если в линейном фрагменте $\text{O—H} \dots \text{O}$ равновесное расстояние $\text{O} \dots \text{O}$ заметно меньше 0,36 нм, то это свидетельствует о наличии водородной связи, превосходящей по своей эффективности обычные межмолекулярные взаимодействия. Если же равновесное расстояние между атомами кислорода составляет 0,36 нм или мало отличается от этого значения, то соответствующие молекулы не соединены водородными связями и взаимодействия между ними исчерпываются исключительно ван-дер-ваальсовыми. Это достаточно строгий количественный критерий, позволяющий судить о наличии или об отсутствии водородных связей в кислородсодержащих соединениях. Напомним, что в структуре льда равновесное расстояние между атомами кислорода во фрагменте $\text{O—H} \dots \text{O}$ составляет 0,276 нм, что намного меньше 0,36 нм, но все-таки не достигает значений 0,24—0,25 нм, характерных для особо прочных водородных связей с участием кислородных атомов. Это еще раз подчеркивает энергетическую «мягкость» водородных связей в структуре льда и жидкой воды. Типичные (слабые) водородные связи во фрагментах $\text{O—H} \dots \text{O}$ соответствуют равновесному расстоянию $\text{O} \dots \text{O} \sim 0,3$ нм, и различия в межъядерных расстояниях O—H и H—O достигают при этом 0,1 нм.

Перейдем теперь к обсуждению природы водородной связи. Охарактеризовать электронную структуру водородной связи в комплексе $\text{ХА—H} \dots \text{ВУ}$ в терминах двухэлектронных двухцентровых связей невозможно. Уникальная электронная структура атома водорода с единственным электроном на единственной валентной $1s$ -орбитали позволяет ему образовать только одну такую ковалентную связь в группе А—H за счет взаимодействия с неспаренным валентным электроном атома А . Возможность образования второй двухэлектронной двухцентральной (донорно-акцепторной) связи с атомом В за счет неподеленной электронной пары атома В и какой-либо вакантной орбитали атома водорода следует полностью отвергнуть, поскольку уже $2s$ - или $2p$ -орбитали водородного атома имеют непомерно высокую (по сравнению с его валентной $1s$ -орбиталью) энергию. Другими словами, из-за очень большого различия в энергиях $1s$ - и $2s$ - или $2p$ -орбиталей атома водорода его двухвалентность невозможна.

В первых подходах водородную связь описывали как не совсем обычное электростатическое по своей природе взаимодействие молекул ХАН и ВУ . Считали, что водородные связи образуются

между двумя молекулами только тогда, когда одна из них (ХАН) включает связанный с водородом атом (А), обладающий очень высокой электроотрицательностью, а другая молекула (ВУ) содержит концевой атом (В), имеющий неподеленную валентную электронную пару. Казалось бы, что это действительно указывало на чисто электростатический характер водородной связи.

Но наиболее важной чертой электростатического взаимодействия является его ненаправленный характер. Поэтому следовало бы ожидать, что возникновение водородных связей может происходить при любом пространственном расположении двух взаимодействующих молекул ХАН и ВУ. Вместе с тем давно установлено, что образование водородных связей требует определенной (но отнюдь не произвольной) пространственной ориентации взаимодействующих молекул. В известном смысле, водородная связь имеет строго направленный характер. И это выражается не только в том, что в комплексе $\text{ХА} \cdots \text{Н} \cdots \text{ВУ}$ трехатомный фрагмент $\text{А} \cdots \text{Н} \cdots \text{В}$ чаще всего имеет линейную структуру, но и в других стереохимических особенностях комплексов с водородной связью, например: тетраэдрическая система водородных связей в структуре льда и жидкой воды, специфическая стереохимия открытых и закрытых цепей $(\text{HF})_n$ и т. д.

Далее, если бы водородная связь имела электростатическую природу и могла бы быть охарактеризована как обычное ван-дер-ваальсово взаимодействие типа диполь — диполь или диполь — индуцированный диполь, то нельзя было бы понять специфику водородной связи. В самом деле, модель диполь-дипольного взаимодействия несостоятельна уже просто потому, что она универсальна, как универсальна любая электростатическая модель, и вследствие этого она не может объяснить специфику водородной связи. Здесь имеется в виду следующее: если бы водородная связь была обычным диполь-дипольным взаимодействием, то можно было бы ожидать ее появления почти во всех системах. Между тем доказано, что экспериментально существует большой, но все-таки четко ограниченный круг систем с водородными связями. Кроме того, нет никакой закономерной зависимости между энергией водородной связи и дипольным моментом или поляризуемостью взаимодействующих молекул.

Установлено, что в электронной структуре фрагмента $\text{А} \cdots \text{Н} \cdots \text{В}$, где главную роль играют неподеленная электронная пара атома В и два электрона ковалентной связи $\text{А} \cdots \text{Н}$, происходит общий сдвиг валентной электронной плотности в направлении от В к А (этот эффект не может быть учтен электростатической моделью). Такое перераспределение валентной электронной плотности при образовании водородной связи затрагивает, естественно, не только атомы А, Н и В, но почти все атомы молекулы ХАН и ВУ, и главное в этом перераспределении заключается в смещении электронной плотности от молекулы ВУ к молекуле ХАН. В результате между этими молекулами образуется донорно-акцептор-

ная связь, специфическая особенность которой состоит в том, что донор электронов — молекула ВУ — имеет атом В с валентной неподеленной электронной парой и эта пара электронов непосредственно взаимодействует с атомом Н группы А—Н, через которую происходит перенос заряда на акцептор — молекулу ХАН.

Чем больше молекул участвует в образовании комплекса с водородными связями, тем эффективнее происходит перераспределение электронного заряда по ряду последовательно связанных друг с другом молекул, тем сильнее водородные связи и выше их энергия. Это означает, что по крайней мере в жидких системах водородные связи носят ярко выраженный кооперативный характер. Их возникновение в пределах единого комплекса не ограничивается взаимодействиями двух или небольшого числа молекул. Скорее, водородные связи пронизывают всю жидкую систему (безусловно, с учетом трансляционного движения ее частиц), вовлекая в этот процесс множество молекул.

Итак, подытоживая общее обсуждение природы водородной связи, мы можем заключить, что водородная связь есть особый вид межмолекулярного электронного донорно-акцепторного взаимодействия, в котором участвуют практически все атомы взаимодействующих молекул, а не только те два, между которыми, собственно, и возникает водородная связь. Молекула-акцептор ХАН включает концевую группу А—Н с высокоэлектроотрицательным атомом А, большой степенью ионности связи А—Н и достаточно большим положительным эффективным зарядом на водородном атоме. Молекула-донор ВУ содержит концевой атом В с неподеленной валентной электронной парой (иногда их может быть две или даже три). При возникновении водородной связи между двумя молекулами происходит перераспределение валентной электронной плотности, охватывающее все атомы и химические связи обеих взаимодействующих молекул. Оно носит характер направленного дрейфа электронной плотности от донора ВУ к акцептору ХАН. При возникновении водородной связи картина делокализации валентных электронов в химических связях в комплексе ХАН . . . ВУ заметно отличается от той, которая присуща двум изолированным молекулам ХАН и ВУ. Перенос заряда ВУ→ХАН и перераспределение валентной электронной плотности при образовании комплекса с водородной связью представляют собой главный фактор, обуславливающий как ее существование, так и различные свойства.

Электронная структура водородной связи в пределах трехцентрового фрагмента А—Н . . . В выражается в терминах концепции орбитально-дефицитных связей. Атом водорода имеет лишь одну валентную орбиталь $1s$ (обозначим ее X_H), занятую единственным неспаренным электроном. Поэтому на образование комплекса с водородной связью атом А предоставляет также одну валентную σ -орбиталь X_A , занятую неспаренным электроном (за ее счет реализована двухцентровая двухэлектронная связь А—Н в изолированной молекуле ХАН), а атом В — неподеленную электронную пару

на валентной σ -орбитали X_B . Таким образом, описание электронной структуры водородной связи сводится к схеме уровней трех-орбитального трехцентрового фрагмента $A-H \dots B$ с четырьмя электронами (она аналогична схеме на рис. 23,2, с. 104):

$$\begin{aligned} \text{Связывающая МО } \sigma &\sim \chi_A + \chi_H + \chi_B(2\bar{e}) \\ \text{Несвязывающая МО } \sigma_H &\sim \chi_A + \chi_H - \chi_B(2\bar{e}) \\ \text{Разрыхляющая МО } \sigma^* &\sim \chi_A - \chi_H + \chi_B(0\bar{e}) \end{aligned}$$

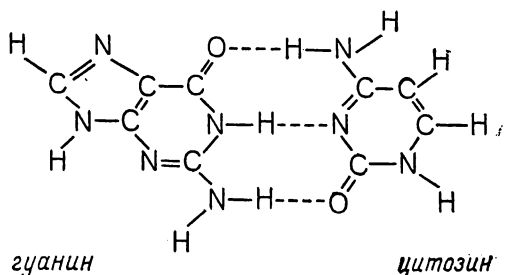
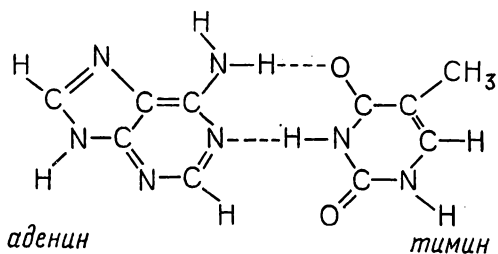
Итак, водородная связь в комплексе $A-H \dots B$ может быть описана как обычная трехцентровая четырехэлектронная координационная связь, хотя ряд ее существенных характеристик остается за пределами такой модели. Но самое главное состоит в том, что в таком подходе к электронной структуре водородной связи становится вполне понятным сам факт ее возникновения. Действительно, в трехцентровом трехорбитальном фрагменте (а именно таковым и является центральный фрагмент $A-H \dots B$ в комплексе $XA-H \dots BU$ с водородной связью) энергетически выгодно находиться четырем электронам, т. е. если имеется некоторая двухцентровая двухэлектронная связь $A-H$, то к ней может присоединиться некоторый атом B , имеющий неподеленную электронную пару. Это и происходит при взаимодействии двух изолированных молекул XA и BU , ведущем к возникновению комплекса с водородной связью.

Далее, заполнение четырьмя электронами связывающей σ и несвязывающей σ_H молекулярных орбиталей (разрыхляющая $MO\sigma^*$ всегда остается вакантной) автоматически приводит к появлению отрицательных зарядов на атомах A и B . Это энергетически выгодно только для атомов с большой электроотрицательностью. Последнее поясняет, почему водородная связь наиболее эффективно образуется только лишь между такими молекулами XA и BU , которые включают в качестве A и B наиболее электроотрицательные атомы.

Водородная связь является особым типом межмолекулярных взаимодействий, потому что только атом водорода обладает способностью вызывать весь необходимый для этого комплекс электронных взаимодействий. Молекула, называемая донором в явлении водородной связи, может подойти к молекуле-акцептору, включающей концевой атом водорода, на очень близкое расстояние, обеспечивая достаточно «тесный» контакт двух взаимодействующих частей возникающего единого комплекса $XA-H \dots BU$. Специфика водородной связи обусловлена электронной структурой атома водорода, выражающейся в отсутствии у него остовных электронов.

Нельзя не подчеркнуть исключительно высокую роль, которую играют водородные связи в молекулярных структурах соединений, ответственных за хранение и передачу наследственной информации. Генетическая информация передается генами, включающими молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты; синтез белка осуществляется в дальнейшем с помощью молекулы рибонуклеиновой кис-

лоты. Эти два типа молекул лежат в основе воспроизведения всего живого. Молекула ДНК состоит из двух переплетенных спиралей, которые связаны друг с другом водородными связями, образующимися между парами азотистых оснований в разных цепях. Стерические требования таковы, что такие пары не могут быть составлены из любых оснований. Водородная связь образуется только в том случае, если она соединяет пуриновое основание (аденин или гуанин) одной цепи с пиримидиновым основанием (тимин или цитозин) другой:



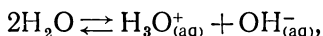
При этом аденин и тимин образуют между собой две водородные связи, а гуанин и цитозин — три такие связи. Из-за высочайшей избирательности при выборе подходящих партнеров для водородной связи обе цепи ДНК должны быть комплементарными: каждому основанию одной цепи должно соответствовать строго определенное основание другой цепи (отклонения от этого требования определяют мутации). Известен механизм удвоения числа молекул ДНК в процессе деления клетки. Двойная спираль комплементарных полинуклеотидов раскручивается на две отдельные цепи. Новые полинуклеотидные цепи синтезируются на старых как на матрицах. Синтезированная цепь идентична старой цепи, что сохраняет комплементарность. Таким образом, после завершения процесса получаются две двойные спирали, каждая из которых состоит из одной старой и одной вновь синтезированной цепи. Это и обеспечивает механизм воспроизведения молекул, которые являются основой и носителями жизни. При таком удвоении числа молекул ДНК в процессе деления клетки сохраняется характеристичная последовательность аденина, тимина, гуанина и цитозина на одной из двух полинуклеотидных цепей гена и комплементарная последователь-

ность этих азотистых оснований на другой. В свою очередь определенная последовательность оснований в гене обуславливает определенную последовательность аминокислотных остатков в полипептидной цепи белка, который синтезируется в клетке под влиянием данного гена.

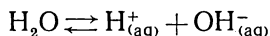
3. РАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одно из важнейших свойств жидкой воды состоит в ее способности растворять очень многие и весьма разнохарактерные вещества с образованием водных растворов. Именно в водных растворах развились первые живые организмы, сохраняющие на высшей стадии своего развития водный раствор в виде плазмы крови, межклеточной жидкости и т. д.

Вода — уникальный растворитель, и это объясняется особыми свойствами жидкой воды. Среди них ведущее место занимают ярко выраженные электронодонорные и электроноакцепторные свойства частиц в жидкой воде, причем эти противоположные свойства в ней полностью выравнены. В жидкой воде происходит обратимый процесс:



в результате которого образуются гидратированные катионы гидроксония H_3O^+ и гидроксид-анионы OH^- . Это одна из самых важных реакций аутопротолиза (с. 190), которую часто представляют в упрощенной схеме:



На самом деле гидратированный протон ни в воде, ни в водных растворах не существует (существует, как уже сказано, гидратированный катион гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$), к тому же механизм обсуждаемого процесса вовсе не представляет собой диссоциацию, но использование этой упрощенной схемы никоим образом не отражается на всех последующих выводах.

Реакцию аутопротолиза в жидкой воде выражают константой равновесия:

$$K = \frac{c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} \cdot c_{\text{OH}^-_{(\text{aq})}}}{c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

При обычных условиях (25°C) она равна $1,8 \cdot 10^{-16}$. Поскольку эта константа очень невелика, ясно, что доля молекул воды, участвующих в аутопротолитическом процессе, очень мала. Это означает, что концентрация молекул воды, не подвергшихся аутопротолизу, практически совпадает с мольной концентрацией молекул в жидкой воде (55,56 моль/л). Поэтому реакцию аутопротолиза в жидкой воде можно охарактеризовать константой:

$$\begin{aligned} K_w &= c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} \cdot c_{\text{OH}^-_{(\text{aq})}} = K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \\ 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 &= 1 \cdot 10^{-14}, \end{aligned}$$

которую называют *ионным произведением воды*. Из значения ионного произведения воды следует, что при стандартных условиях в жидкой воде концентрация катионов гидроксония и гидроксид-анионов равна 10^{-7} моль/л¹.

Общие принципы химического равновесия позволяют определять соотношение между концентрациями катионов гидроксония и гидроксид-анионов в одном и том же водном растворе на основе ионного произведения воды, которое характеризует равновесие между $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ и $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ не только в воде, но и в любых водных растворах. Ионное произведение воды, будучи константой равновесия, не зависит от концентраций компонентов, и его постоянство (при фиксированных внешних условиях) указывает, что произведение концентраций катионов $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ и анионов $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ является постоянной величиной. Это в свою очередь означает, что увеличение (уменьшение) концентрации $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ вызывает соответствующее уменьшение (увеличение) концентрации $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Но ни при каких условиях концентрация ионов $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ или $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ не может быть равна нулю, так как

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}} \neq 0$$

Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют ионы $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ и ионы $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ (в разнообразных концентрационных соотношениях).

Ионное произведение воды характеризует кислотность и основность различных водных растворов. В чистой воде и в нейтральных растворах концентрации ионов $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ и $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ равны и составляют 10^{-7} моль/л. В кислых растворах $c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} > 10^{-7}$ моль/л, $c_{\text{OH}^-} < 10^{-7}$ моль/л, в щелочных — $c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} < 10^{-7}$ моль/л, $c_{\text{OH}^-_{(\text{aq})}} > 10^{-7}$ моль/л. Для описания кислотности или основности раствора можно использовать как концентрацию катионов $\text{H}^+_{(\text{aq})}$, так и концентрацию анионов $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$, но обычно кислотность или основность характеризуют концентрацией водородных катионов. При этом вместо величины $c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}$ принято использовать *водородный показатель* (pH), равный взятому с обратным знаком десятичному логарифму концентрации водородных катионов:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}$$

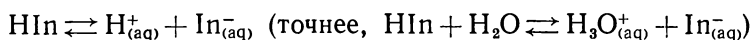
Из этого определения следует, что в чистой воде и в нейтральных водных растворах $\text{pH}=7$, в кислых $\text{pH}<7$, а в щелочных $\text{pH}>7$.

¹ Реакция аутопротолиза в жидкой воде является эндотермической ($-46,28$ кДж), поэтому степень аутопротолиза зависит от температуры. С повышением температуры она растет; в соответствии с этим увеличивается и ионное произведение воды, достигающее при 100°C $7 \cdot 10^{-14}$. Следовательно, с ростом температуры концентрация катионов гидроксония и гидроксид-анионов в жидкой воде возрастает (до $8 \cdot 10^{-7}$ моль/л при 100°C).

Изменение окраски индикаторов

Индикатор	Интервал pH изме- нения окраски	Цвет индикатора	
		в кислой среде	в щелочной среде
Индигокармин	14—12	Голубой	Желтый
Ализариновый желтый	12—10	Желтый	Фиолетовый
Фенолфталеин	10—8	Бесцветный	Красный
Тимоловый синий	9—8	Желтый	Синий
Лакмус	8—5	Красный	Синий
Метиловый красный	6—4	Красный	Желтый
Метиловый оранжевый	4—3	Красный	Желтый
Метилвиолет	3—0	Желто-зеленый	Фиолетово-голубой
Пикриновая кислота	2—0	Бесцветный	Желтый

Водородный показатель измеряется различными методами. Надежное и быстрое определение pH основано на традиционном использовании *индикаторов*, которые изменяют свою окраску при изменении pH водного раствора в пределах одной-двух единиц. Изменение окраски индикаторов (некоторые из них приведены в табл. 16) в зависимости от концентрации водородных катионов объясняется следующими причинами. Индикатор (HIn) представляет собой слабую кислоту (как правило, органическую), диссоциация которой в водном растворе характеризуется константой равновесия индикатора, имеющего малое значение:



$$K_{\text{In}} = \frac{c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}} \cdot c_{\text{In}^-_{(\text{aq})}}}{c_{\text{HIn}}}$$

Для индикатора характерно то, что окраска недиссоциированной (HIn) и диссоциированной форм ($\text{In}^-_{(\text{aq})}$) неодинакова (часто резко различная). Таким образом, в водном растворе существует равновесие между различно окрашенными формами индикатора. И поскольку в таком равновесии участвуют водородные катионы, постольку их концентрация сильно влияет на состояние этого равновесия. Последнее и определяет зависимость окраски индикатора в водном растворе от концентрации водородных катионов: увеличение $c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}$ сдвигает равновесие диссоциации индикатора влево, в сторону его недиссоциированной формы, а уменьшение $c_{\text{H}^+_{(\text{aq})}}$ сдвигает это равновесие вправо, в сторону диссоциированной формы индикатора. Вслед за таким смещением равновесия изменяется окраска раствора.

Для каждого индикатора существует свой интервал значений рН, в котором происходит изменение окраски. Преобразуем выражение для K_{In} :

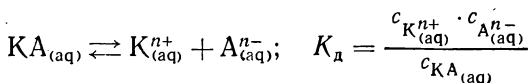
$$\frac{c_{H^+_{(aq)}}}{K_{In}} = \frac{c_{HIn}}{c_{In^-_{(aq)}}}$$

Уравнение показывает, что отношение концентраций недиссоциированной и диссоциированной форм конкретного индикатора (со своим значением K_{In}) зависит от концентрации водородных катионов. И эта зависимость может быть сформулирована следующим образом: если $c_{H^+_{(aq)}} = K_{In}$, то концентрации недиссоциированной и диссоциированной форм индикатора одинаковы (середина интервала значений рН, в котором происходит изменение окраски); если $c_{H^+_{(aq)}} < K_{In}$, то преобладает диссоциированная форма $In^-_{(aq)}$ со своей окраской; наконец, если $c_{H^+_{(aq)}} > K_{In}$, то преобладает недиссоциированная форма с присущей ей окраской.

Вода — универсальный растворитель для химических соединений самой различной природы. Это объясняется электронодонорной способностью одних ее частиц (гидроксид-анионы, сами молекулы H_2O) и электроноакцепторной способностью других (катионы гидроксония). Катионы гидроксония — классический поставщик протонов, а сами молекулы H_2O и гидроксид-анионы — прекрасные акцепторы протонов.

Среди водных растворов важнейшими являются растворы электролитов. Оставляя в стороне вопросы, связанные со структурой растворов электролитов, с гидратацией ионов и ее стабилизирующим действием, строением гидратированных ионов и со многими другими моментами этих сложных и интересных систем, обратим основное внимание на особенности равновесных процессов, протекающих в водных растворах электролитов и определяющих в целом их физико-химический облик. Начнем с равновесий в разбавленных растворах слабых электролитов.

Известно, что одни вещества в водных растворах подвергаются электролитической диссоциации практически нацело. Таковы, в частности, все соли. Для других же диссоциация оказывается существенно обратимой и протекает лишь в небольшой степени. Это и есть слабые электролиты. Их поведение в водном растворе характеризуют *степенью диссоциации* α и *константой диссоциации* K_d . Степень диссоциации α равна доле частиц, подвергшихся диссоциации, т. е. отношению числа диссоциированных частиц к исходному числу частиц. Константа диссоциации есть константа равновесия, устанавливающаяся в растворе слабого электролита КА:



В это выражение входят равновесные концентрации недиссоциированных молекул и ионов, образующихся при диссоциации. Если исходная молярная концентрация слабого электролита равна c , то

$$\begin{aligned} c_{Kn+} &= \alpha \cdot c \\ c_{An-} &= \alpha \cdot c & c_{KA} &= c(1 - \alpha) \\ K_d &= \frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{c(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \end{aligned}$$

При условии $0 < \alpha \ll 1$, т. е. при очень малой степени диссоциации электролита, выражение $1 - \alpha$ близко к 1; тогда

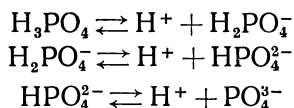
$$K_d \approx \alpha^2 c$$

Полученное уравнение называют законом разбавления, впервые сформулированного В. Оствальдом¹. Он выражает не зависимость константы диссоциации (K_d) от концентрации электролита (при фиксированных условиях константа диссоциации данного электролита является, разумеется, постоянной величиной), а зависимость степени диссоциации (α) электролита от его концентрации:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{c}}$$

Степень диссоциации уменьшается при увеличении концентрации, что находит свое естественное объяснение в том, что при увеличении концентрации электролита растет вероятность рекомбинации ионов в недиссоциированные молекулы. Наоборот, при уменьшении концентрации электролита степень его диссоциации повышается. Константа диссоциации K_d не зависит от концентрации слабого электролита, она является характерной для данных электролитов и зависит лишь от температуры. Температурная зависимость K_d довольно сложная и для многих веществ оказывается экстремальной: при повышении температуры раствора K_d сначала растет, а потом начинает уменьшаться.

Диссоциация слабых кислот и оснований, содержащих несколько атомов водорода или гидроксогрупп, происходит ступенчато, через несколько последовательных стадий, например:



¹ Это выражение получено для электролита типа 1 : 1 (NaCl, CaSO₄), включающего один катион и один анион. Для электролитов других типов (2 : 1, 3 : 2 и т. д.) закон разбавления выражается другими уравнениями.

Каждая такая стадия характеризуется своей константой равновесия и степенью диссоциации. Поэтому в водном растворе в целом существует сложная система взаимосвязанных равновесий. Способность многоосновных кислот и оснований к ступенчатой диссоциации объясняет образование кислых и основных солей.

При последовательной диссоциации константа равновесия каждой последующей стадии значительно меньше, чем для предыдущей. Для кислородсодержащих кислот известно эмпирическое правило, согласно которому последовательные константы диссоциации кислоты $K_d^1, K_d^2, K_d^3, \dots$ находятся в отношении $1:10^{-5}:10^{-10} \dots$, т. е. на каждой последующей стадии диссоциация становится примерно в 100 000 раз меньше, чем на предыдущей. Например, для фосфорной кислоты эти константы равны:

$$K^1 = 7 \cdot 10^{-3}$$

$$K^2 = 6 \cdot 10^{-8}$$

$$K^3 = 1 \cdot 10^{-12}$$

Способность кислот и оснований к диссоциации, часто называемая силой кислот и оснований, определяется, безусловно, природой центрального атома. Однако не существует каких-либо общих и простых правил, и это объясняется тем, что связь между силой кислоты или основания и свойствами центрального атома весьма многогранная и определяется одновременно несколькими факторами. Для бескислородных кислот решающим фактором иногда оказывается электроотрицательность центрального элемента: с ее увеличением растет константа диссоциации ($\text{HCN}—10^{-10}$, $\text{H}_2\text{S}—10^{-7}$, $\text{HN}_3—10^{-5}$, $\text{HF}—10^{-3}$). Но электроотрицательность хотя и связана некоторым образом с кислотностью, не является в этом отношении единственным определяющим фактором. Так, в ряду галогеноводородных кислот способность к диссоциации резко возрастает в направлении $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$, несмотря на уменьшение электроотрицательности галогена по мере увеличения его атомного номера (по мере движения сверху вниз в группе периодической системы). Здесь решающим оказывается энергия связи в молекулах HX (567 кДж для HF и 298,2 кДж для HI), резкое уменьшение которой в этом ряду обеспечивает повышение способности к кислотной диссоциации. Аналогичная картина в ряду следующих бескислородных кислот: $\text{H}_2\text{S}—10^{-7}$, $\text{H}_2\text{Se}—10^{-4}$, $\text{H}_2\text{Te}—10^{-3}$.

Для неорганических кислородсодержащих кислот известно общее правило, по которому значение первой константы диссоциации определяется значением m в формуле кислоты $\text{XO}_m(\text{OH})_n$, причем при $m=0$ кислота очень слабая ($K_d^1 \leq 10^{-7}$), при $m=1$ кислота слабая ($K_d^1 \sim 10^{-2}$), при $m=2$ кислота сильная ($K_d^1 \sim 10^3$) и, наконец, при $m=3$ кислота очень сильная ($K_d^1 \geq 10^8$). Несколько примеров:

Кислота	Значение m	Значение K
Хлорноватистая кислота HClO	0	10^{-8}
Бромноватистая кислота HBrO	0	10^{-9}
Мышьяковистая кислота H_3AsO_3	0	10^{-10}
Иодноватистая кислота HIO	0	10^{-11}
Хлористая кислота HClO_2 , или $\text{ClO}(\text{OH})$	1	10^{-2}
Сернистая кислота H_2SO_3 , или $\text{SO}(\text{OH})_2$	1	10^{-2}
Фосфорная кислота H_3PO_4 , или $\text{PO}(\text{OH})_3$	1	10^{-2}
Иодная кислота H_5IO_6 , или $\text{IO}(\text{OH})_5$	1	10^{-3}
Азотистая кислота HNO_2 , или $\text{NO}(\text{OH})$	1	10^{-3}
Хлорноватая кислота HClO_3 , или $\text{ClO}_2(\text{OH})$	2	10^1
Азотная кислота HNO_3 , или $\text{NO}_2(\text{OH})$	2	10^1
Серная кислота H_2SO_4 , или $\text{SO}_2(\text{OH})_2$	2	10^3
Селеновая кислота H_2SeO_4 , или $\text{SeO}_2(\text{OH})_2$	2	10^3
Хлорная кислота HClO_4 , или $\text{ClO}_3(\text{OH})$	3	10^{10}

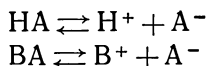
Это правило позволяет сделать вывод, что сила неорганических кислородсодержащих кислот определяется прежде всего числом атомов кислорода, не входящих в состав OH , тогда как число гидроксогрупп в молекуле незначительно или совсем не влияет на относительную кислотность. К сожалению, это правило плохо применимо к кислородсодержащим кислотам, включающим более одного центрального атома ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ и др.).

На равновесие в растворах слабых электролитов большое влияние оказывают одноименные ионы. В частности, увеличение концентрации водородных катионов или гидроксид-анионов в водном растворе слабой кислоты или слабого основания вызывает смещение равновесия диссоциации влево (в сторону образования недиссоциированных молекул), т. е. уменьшает степень диссоциации слабого электролита до тех пор, пока не восстановится прежнее значение константы диссоциации. В том же направлении действует увеличение концентрации анионов слабой кислоты или катионов металла, образующего слабое основание.

К тем же последствиям приводит разбавление растворов или, наоборот, их концентрирование (при выпаривании и т. д.). Но существуют растворы, обладающие таким свойством, что все эти воздействия вызывают лишь очень небольшое изменение концентрации катионов водорода и гидроксид-анионов. Это буферные растворы — растворы, в которых одновременно присутствуют слабая кислота или слабое основание и соответствующая соль (CH_3COOH и CH_3COONa или NH_4OH и NH_4Cl). Свойство буферных растворов предопределяется спецификой существующих в них электролитических равновесий.

Рассмотрим кислый буферный раствор ($\text{pH} < 7$), составленный

из слабой кислоты HA и ее соли BA , образованной с участием сильного основания:



В этом растворе соль BA практически полностью диссоциирована, а степень диссоциации слабой кислоты HA оказывается значительно пониженной (по сравнению с чистым раствором кислоты HA с той же концентрацией) из-за большой концентрации одноименных анионов A^- , образующихся при диссоциации соли BA . Поэтому общая концентрация анионов A^- численно равна исходной молярной концентрации соли BA (c_s), а концентрация недиссоциированных молекул HA — исходной молярной концентрации слабой кислоты HA (c_a). Поэтому константа ее диссоциации K_a равна:

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_s}{c_a}$$

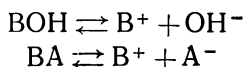
Отсюда концентрация водородных катионов в кислом буферном растворе равна:

$$c_{\text{H}^+} = K_a \cdot \frac{c_a}{c_s} \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg K_a - \lg \frac{c_a}{c_s}$$

Разбавление или концентрирование буферного раствора не приводит к заметному изменению pH , так как величина K_a не зависит от концентрации слабой кислоты HA , а концентрации c_a и c_s будут при этом изменяться одинаково, и их соотношение останется прежним.

Схемы равновесных процессов в кислом буферном растворе позволяют понять, почему pH этого раствора не изменяется при добавлении (в известных пределах) сильной кислоты или сильной щелочи. При добавлении сильной кислоты избыточные катионы водорода связываются с имеющимися в растворе в большом количестве анионами A^- в недиссоциированные молекулы HA . При добавлении же сильной щелочи убыль катионов водорода в результате нейтрализации возобновляется при диссоциации имеющихся в растворе молекул HA . Например, добавление $1/20$ моль однонормальной сильной кислоты или сильной щелочи к 1 л чистой воды увеличивает или уменьшает концентрацию катионов водорода в 500 000 раз, тогда как прибавление того же количества сильной кислоты или сильной щелочи к 1 л фосфатного буферного раствора вызывает изменение концентрации водородных катионов всего лишь на 0,5 единицы pH (концентрация катионов водорода изменяется примерно в 3 раза).

Аналогичные рассуждения позволяют понять природу щелочного буферного раствора ($\text{pH} > 7$), составленного из слабого основания BOH и его соли BA , образованной с участием сильной кислоты:



В щелочном буферном растворе концентрация катионов водорода определяется исходя из константы диссоциации слабого основания:

$$K_b = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{B}^+}}{c_{\text{ВОН}}} = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_s}{c_b} = \frac{K_w \cdot c_s}{c_{\text{H}^+} \cdot c_b}$$

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_w \cdot c_s}{K_b \cdot c_b} \text{ или } \text{pH} = -\lg \frac{K_w}{K_b} - \lg \frac{c_s}{c_b},$$

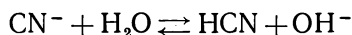
где K_w — ионное произведение воды; c_s — исходная молярная концентрация соли ВА; c_b — исходная молярная концентрация основания ВОН.

Эффективность буферного раствора зависит от концентрации его компонентов; это следует из выражения для константы равновесия, устанавливающегося в буферном растворе. Буферные растворы играют большую роль в регулировании процессов в живых организмах. Кровь и другие физиологические жидкости представляют собой буферные растворы (рН крови равно 7,4); наиболее важными веществами, определяющими буферные свойства крови, являются белки сыворотки, которые имеют кислотные и основные группы.

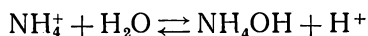
В водных растворах солей часто протекают реакции гидролиза — обменное взаимодействие между катионами водорода или гидроксид-анионами и компонентами растворенной соли (ее катионами или анионами). При этом кислотно-основные характеристики водных растворов, в которых протекает гидролиз солей, определяются природой кислот и оснований, образующих соли. Традиционно различают четыре разновидности гидролитических реакций:

1. При отсутствии заметного взаимодействия между компонентами растворенной соли и частицами, имеющимися в воде, гидролиз практически не протекает (KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 и многие другие соли, образованные сильными кислотами и основаниями).

2. Если в состав раствора входит соль слабой кислоты и сильного основания, протекает гидролиз по аниону; в результате концентрация катионов водорода падает и образуется щелочная среда ($\text{pH} > 7$):

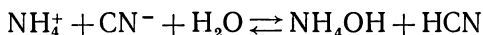


3. Если в состав раствора входит соль сильной кислоты и слабого основания, протекает гидролиз по катиону; в результате концентрация гидроксид-анионов падает, а катионов водорода соответственно возрастает и образуется кислый раствор ($\text{pH} < 7$):

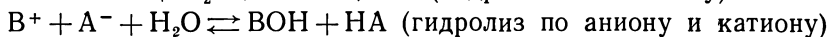
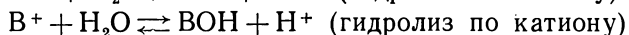
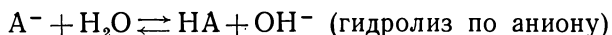


4. Если в растворе соль слабой кислоты и слабого основания, то протекает гидролиз одновременно по катиону и по аниону; в результате концентрация катионов водорода и гидроксид-анионов

меняется мало и образующийся раствор не сильно отличается от нейтрального ($\text{pH} \approx 7$):



Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза α , представляющей собой отношение числа подвергнувшихся гидролизу частиц к общему числу частиц, и константой гидролиза K_r , представляющей собой константу равновесия соответствующей гидролитической реакции, например:



Константа равновесия гидролитической реакции может быть охарактеризована соответственно следующими уравнениями:

$$K_r = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \cdot \frac{c_{\text{H}^+}}{c_{\text{H}^+}} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_r = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{BOH}}}{c_{\text{B}^+}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{BOH}}}{c_{\text{B}^+}} \cdot \frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{K_w}{K_b}$$

$$K_r = \frac{c_{\text{BOH}} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{A}^-}} = \frac{c_{\text{BOH}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{A}^-}} \cdot \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b},$$

где K_w — ионное произведение воды; K_a — константа диссоциации слабой кислоты HA ; K_b — константа диссоциации слабого основания BOH .

В каждом из этих трех случаев существует взаимосвязь между степенью гидролиза и константой гидролиза:

$$K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r} \cdot c_s$$

$$K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r} \cdot c_s$$

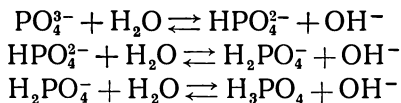
$$K_r = \frac{\alpha_r^2}{1 - \alpha_r}$$

Как и в случае закона разбавления для слабых электролитов, эти уравнения не отражают зависимости константы гидролиза от концентрации соли (такая зависимость отсутствует, поскольку при заданных условиях K_r постоянна для данной соли), а описывают зависимость степени гидролиза от концентрации. Для гидролиза по аниону или по катиону степень гидролиза уменьшается с повышением концентрации соли в растворе и увеличивается с разбавлением. Любопытно, что при совместном гидролизе по аниону и по катиону степень гидролиза практически не зависит от концентрации соли и при заданных условиях постоянна для данной соли.

С увеличением температуры раствора степень и константа гидролиза соли обычно возрастают. Некоторые соли, не гидролизую-

щиеся в водном растворе при комнатной температуре, в заметной степени подвергаются гидролизу при сильном нагревании раствора.

В тех случаях, когда соли содержат многозарядные катионы или анионы, их гидролиз протекает ступенчато. Так гидролизуются, например, фосфаты:

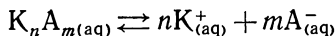


Вторая и последующие ступени гидролиза выражены всегда менее сильно, и поэтому гидролизом солей слабых многоосновных кислот или многокислотных оснований на этих стадиях можно, как правило, пренебречь. Это обусловлено резким уменьшением константы последовательной диссоциации слабого электролита при переходе от K^1 к K^2 , K^2 к K^3 и далее. Например, уменьшение константы диссоциации фосфорной кислоты при переходе от второй ступени (10^{-7}) к третьей (10^{-12}) почти в 100 000 раз приводит к тому, что гидролиз фосфата протекает практически только на первой ступени, тогда как следующая стадия гидролиза из-за резко возрастающей константы диссоциации иона H_2PO_4^- по сравнению с ионом HPO_4^{2-} практически не протекает; на этой стадии гидролиз почти полностью подавлен гидроксид-анионами, образовавшимися на первой стадии.

Равновесие гидролитических реакций смещается при введении в раствор сильных кислот или оснований, и этим часто пользуются для усиления или подавления гидролиза солей. Гидролиз по аниону стимулируется кислотой и подавляется щелочью, гидролиз по катиону — наоборот.

Во многих случаях процессы гидролиза солей оказываются очень сложными. Иногда получаются оксокатионы (висмутил BiO^+ , антимонил SbO^+ , титанил TiO^{2+} и др.), часто происходит образование многоядерных гидроксокомплексов. Так, в растворах солей трехвалентного железа, помимо ионов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, содержится двухъядерный комплекс $[\text{Fe}_2(\text{OH})_4]^{+4}$; в растворах солей бериллия образуется ион $[\text{Be}_3(\text{OH})_9]^{3+}$; в растворах солей трехвалентного висмута наряду с ионом $[\text{Bi}(\text{OH})]^{2+}$ содержится шестиядерный комплекс $[\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}]^{+6}$; в растворах солей алюминия образуются как одноядерные ионы $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, так и многоядерные комплексы $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{+4}$, $[\text{Al}_6(\text{OH})_{15}]^{+3}$, $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}]^{+7}$, а также $[\text{AlO}(\text{OH})_4]^{-3}$, $[\text{AlO}_2(\text{OH})_2]^{-3}$ и другие частицы.

Еще одним важным типом равновесий в водных растворах электролитов являются равновесия в насыщенных растворах малорастворимых солей:



Константа такого равновесия равна:

$$K = \frac{c_{\text{K}}^n \cdot c_{\text{A}}^m}{c_{\text{K}_n\text{A}_m}}$$

В насыщенном растворе малорастворимой соли, когда концентрация растворенной соли является постоянной (при заданной температуре), произведение концентраций составляющих ее ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная:

$$c_K^n \cdot c_A^m = K \cdot c_{K_nA_m} = \text{const}$$

Эта постоянная величина называется произведением растворимости (ПР) соли:

$$\text{ПР}_{K_nA_m} = c_K^n \cdot c_A^m$$

Эта величина постоянна только для насыщенных растворов солей. Естественно, что в случае ненасыщенного раствора произведение концентраций $c_K^n \cdot c_A^m$ может иметь любое значение меньше $\text{ПР}_{K_nA_m}$.

Произведение растворимости зависит от температуры и изменяется с температурой так же, как и молярная растворимость соответствующей соли.

На основе принципа произведения растворимости легко объяснить, почему добавление к насыщенному раствору соли одноименных ей ионов (анионов Cl^- к AgCl или катионов Ba^{2+} к BaSO_4) вызывает уменьшение ее растворимости. Действительно, постоянство величины ПР обуславливает связывание избыточных одноименных ионов их партнерами и выпадение соответственного количества осадка. Наоборот, уменьшение концентрации одного из компонентов труднорастворимой соли (например, связывание катионов Ag^+ в насыщенном растворе AgCl в аммиачный комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$) вызывает увеличение ее растворимости и приводит к дополнительному растворению осадка, компенсирующему уменьшение концентрации вплоть до установления прежнего значения ПР.

В заключение этого раздела отметим, что общие представления о природе равновесных процессов в водных растворах электролитов приводят к следующему выводу: в водных растворах реакции электролитов являются обменными реакциями с участием гидратированных ионов. Эти реакции идут практически необратимо и до конца лишь в тех случаях, когда получаются либо малорастворимые твердые или газообразные продукты, либо малодиссоциированные соединения (H_2O в реакциях нейтрализации, комплексные ионы и т. д.). Часто в реальных процессах реализуется не один из обсуждаемых типов обменных реакций, а та или иная их комбинация.

4. АМФОТЕРНЫЕ ГИДРОКСИДЫ И ИХ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

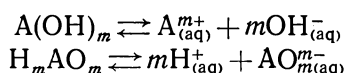
Гидроксиды многих элементов в водных растворах проявляют двойственный характер: в зависимости от условий ведут себя или как кислоты, или как основания. Это явление именуют амфотерностью. Амфотерны гидроксиды таких элементов главных подгрупп,

как бор, алюминий, галлий, индий, мышьяк, сурьма, селен, теллур, таких элементов дополнительных подгрупп, как ванадий, хром, цинк, ниобий, тантал, молибден, вольфрам и многих других непериодических элементов и переходных металлов. Идеальной амфотерностью обладает гидроксид трехвалентного галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Вторые и третьи константы диссоциации этого гидроксида по кислотному и основному типу практически одинаковы:

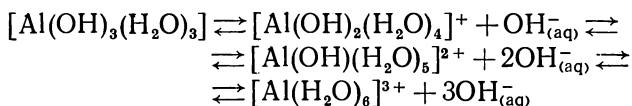
$$\begin{array}{l} \text{по кислотному типу} - K^2 = 5 \cdot 10^{-11} \quad K^3 = 2 \cdot 10^{-12} \\ \text{по основному типу} - 2 \cdot 10^{-11} \quad 4 \cdot 10^{-12} \end{array}$$

Это, конечно, редкий случай. Обычно в химическом поведении гидроксидов преобладает или кислотный, или основной характер.

Амфотерность гидроксидов, проявляющаяся в их реакциях в водных растворах, — явление довольно сложное. Традиционные представления о том, что один и тот же гидроксид в зависимости от условий может диссоциировать в водных растворах по простым схемам, обычно не соответствуют действительности, например:

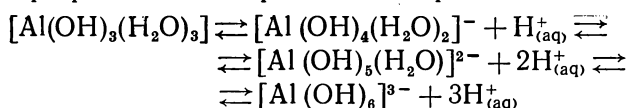


В водном растворе гидроксида алюминия при разных значениях pH существуют различные по своему составу ионы. Как правило, это частицы с высокими (хотя не всегда строго определенными) координационными числами центрального атома. Анионы $\text{AlO}^{-}_{2(\text{aq})}$ или $\text{AlO}^{3-}_{3(\text{aq})}$, как можно было бы думать, реально не существуют, и наиболее вероятно, что в щелочном растворе так называемые алюминат-анионы имеют форму $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}_{(\text{aq})}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}_{(\text{aq})}$ или $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}_{(\text{aq})}$. В кислом растворе основной структурной формой являются катионы $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}_{(\text{aq})}$. Все это позволяет значительно строже охарактеризовать амфотерность гидроксида алюминия. Для этого можно считать исходной формой частицу вида $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, существующую реально (хотя и в небольшой концентрации из-за малой растворимости гидроксида алюминия) в нейтральном растворе. При подкислении раствора, с увеличением концентрации водородных катионов, эта частица начинает ступенчато диссоциировать по основному типу, причем место каждой отщепляющейся гидроксогруппы в координационной сфере атома алюминия сразу же занимает молекула воды:

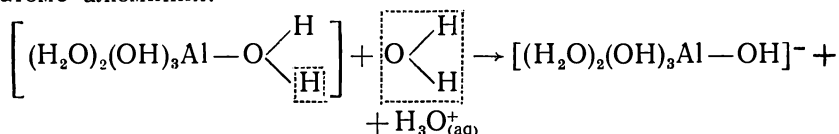


При подщелачивании раствора, с уменьшением концентрации водородных анионов, эта же самая частица начинает диссоциировать по кислотному типу, последовательно отщепляя по одному

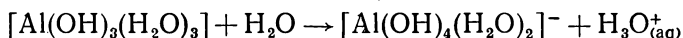
атому водорода от каждой из трех молекул воды, входящих в ее состав и превращающихся при этом в гидроксид-анионы:



Диссоциация $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ по основному типу является по своему механизму реакцией внутрисферного замещения. Диссоциация этой частицы по кислотному типу является, по-видимому, протолитической реакцией, протекающей при взаимодействии молекулы воды из раствора с молекулой воды, координированной на атоме алюминия:

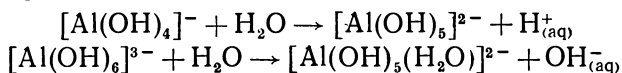


или



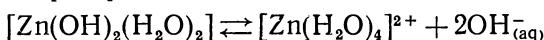
Таким образом, проявление гидроксидом алюминия кислотных свойств отнюдь не связано с мифической диссоциацией частицы H_3AlO_3 на катионы водорода и анионы вида AlO_2^- или AlO_3^- , но является результатом более сложных и вместе с тем универсальных процессов (с. 190). Существующие в щелочных растворах алюминаты включают ионы $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}_{(\text{aq})}$ (*орто*-форма) или $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-_{(\text{aq})}$ (*мета*-форма); есть и промежуточная форма $[\text{Al}(\text{OH})_5]^{2-}_{(\text{aq})}$, но она значительно менее стабильна. Кроме того, существуют также полиядерные гидроксокомплексы $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}_{(\text{aq})}$, $[\text{Al}_{1.5}(\text{OH})_{3.2}]^{7+}_{(\text{aq})}$ и другие катионные формы, возникающие в процессах гидролиза солей алюминия.

Вышеизложенные представления об алюминатах позволяют объяснить, почему гидролиз металюминатов подавляется подкислением раствора, а ортоалюминатов — подщелачиванием; это можно проиллюстрировать схемами гидролиза:

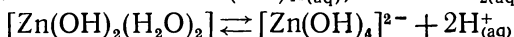


Именно поэтому ортоалюминатные анионы существуют в растворах с большей концентрацией гидроксид-анионов.

Аналогично ведет себя в водных растворах гидроксид цинка. В кислых растворах в результате диссоциации по основному типу образуются гидратированные катионы цинка:



В щелочных растворах при диссоциации по кислотному типу образуются цинкат-анионы $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}_{(\text{aq})}$, а не ZnO_3^{2-} :



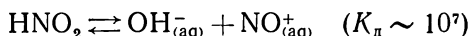
Существует и промежуточная форма $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]_{(\text{aq})}^-$. Подтверждением этих цинкат-анионов служит кристаллизация из концентрированных растворов таких цинкатов, как $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ и $\text{NaZn}(\text{OH})_3$. Далее гидроксид цинка легко растворяется в концентрированном растворе аммиака, образуя аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, что также можно объяснить как результат внутрисферного замещения гидроксогрупп в ионе $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ на молекулы NH_3 .

В растворах гидроксида трехвалентной сурьмы антимоинг-ионы существуют не в виде $\text{SbO}_{3(\text{aq})}^-$, а имеют форму $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ или $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^{3-}$. Аналогичной структурой обладают станнат-ионы $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, германат-ионы $[\text{GeO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$, правда, с меньшей, чем в случае станнатов степень гидратированности, и др.

Разумеется, амфотерность некоторых соединений проявляется несколько иначе. Например, кислотные свойства азотистой кислоты определяются ее диссоциацией с образованием нитритного аниона:



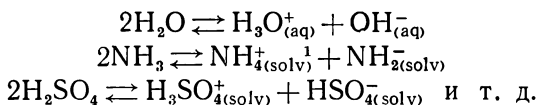
а основные свойства — диссоциацией с образованием нитрозильного катиона:



Сопоставление этих двух констант диссоциации свидетельствует, конечно, о преобладании кислотных свойств. Возможно, что с образованием нитрозильных катионов при диссоциации азотистой кислоты по основному типу связано ее окислительное действие.

5. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Многие молекулы, содержащие атом (или несколько атомов) водорода, способны как терять протон, так и присоединять его. Такие молекулы называются амфипротными, жидкости, состоящие из таких молекул, — амфипротными жидкостями, а происходящие процессы — реакциями аутопротолиза:

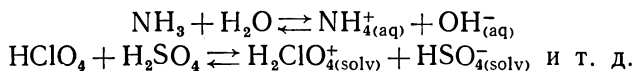


Глубина протекания таких реакций зависит, естественно, как от индивидуальных свойств амфипротных молекул, так и от условий, в которых они находятся.

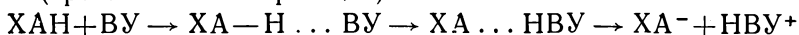
Реакции аутопротолиза являются частным случаем так называемых протолитических реакций, которые протекают в жидкостях

¹ Solv — сольватированный.

между двумя водородсодержащими молекулами и представляют собой процессы межмолекулярного переноса протона, например:

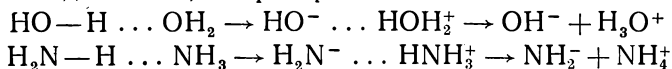


Процессы межмолекулярного переноса протона подвержены сильному влиянию эффекта водородной связи. Рассмотрим наиболее типичные случаи средних по энергии водородных связей. В этих условиях в комплексе $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ протон под влиянием термического возбуждения может перейти из состояния, в котором он преимущественно связан с атомом В донорно-акцепторной связью за счет своей вакантной $1s$ -орбитали и неподеленной электронной пары атома В ($\text{H}^+ \leftarrow \text{В}$), т. е. протон перейдет от группировки ХА к молекуле ВУ . В результате такого перехода образуется комплекс $\text{ХА} \cdots \text{НВУ}$, в котором сохраняется частичная делокализация электронов, характерная для водородной связи в комплексе $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$. Этот внутрикомплексный переход протона является, очевидно, промежуточной стадией реакции межмолекулярного обмена протоном (протолитической реакции):



В катионе НВУ^+ протон соединен с молекулой ВУ донорно-акцепторной связью за счет той же самой неподеленной электронной пары атома В, которая в комплексе $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ осуществляет водородную связь. Поэтому комплекс $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ с водородной связью всегда оказывается промежуточным комплексом протолитических реакций.

Переходным состоянием между комплексом $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ с водородной связью атомом Н и В и системой изолированных ионов ХА^- и НВУ^+ с типичной донорно-акцепторной связью атомов Н и В в катионе НВУ^+ является состояние $\text{ХА} \cdots \text{НВУ}$, где атомы Н и В также связаны друг с другом электронным донорно-акцепторным взаимодействием, например:



Принимая во внимание, что и межмолекулярная водородная связь в комплексе $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$ также описывается донорно-акцепторным взаимодействием, мы можем заключить, что во всех трех системах $\text{ХА} \cdots \text{ВУ}$, $\text{ХА}^- \cdots \text{НВУ}^+$ и НВУ связь между атомами Н и В имеет в основном одну и ту же природу и, следовательно, в элементарном акте протолитического процесса заметным образом не меняется (некоторыми несущественными изменениями можно пренебречь). Это приводит к очень важному выводу: чем больше энергия водородной связи, тем меньше энергия, необходимая для возникновения переходного состояния (промежуточного комплекса $\text{ХА}^- \cdots \text{НВУ}^+$), т. е. тем ниже энергия активации протолитической реакции. Уменьшение же энергии активации озна-

чает возрастание вероятности элементарного акта протолитической реакции и увеличение ее константы равновесия, отражающей глубину протекания реакции.

К тому же заключению можно прийти и другим путем. При увеличении сродства атома В к протону уменьшается энергия активации межмолекулярного перехода протона и одновременно становится менее положительным изменение энтальпии протолитической реакции; последнее обстоятельство при прочих равных условиях (в том числе при постоянстве энтропийного фактора протолитической реакции) приводит к падению свободной энергии и к увеличению константы равновесия в системе $\text{XAH} + \text{BY} \rightarrow \text{XA}^- + \text{HBY}^+$. Но в свою очередь увеличение сродства атома В к протону отвечает увеличению энергии водородной связи (можно даже предположить прямую пропорциональность между этими характеристиками). Именно поэтому по мере увеличения энергии водородной связи между двумя исходными молекулами XAH и BY происходит уменьшение энергии активации перехода протона и увеличение константы равновесия соответствующего протолитического процесса. Многочисленные экспериментальные данные убедительно подтверждают наличие зависимости между образованием водородной связи в комплексе $\text{XA} \cdots \text{H} \cdots \text{BY}$ и энергетическими характеристиками межмолекулярного перехода протона — энтальпией протолитической реакции и энергией активации. Эта зависимость между энергией водородной связи, энергией активации реакции межмолекулярного перехода протона и константой равновесия протолитической реакции обязана своим происхождением, безусловно, донорно-акцепторному механизму водородной связи.

6. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Теория кислот и оснований была и остается одним из важнейших разделов химии.

Гипотеза Аррениуса об электролитической диссоциации создала основу для первой общей по своему характеру модели кислот и оснований. В соответствии с этими представлениями кислотой является водородсодержащее соединение, которое в водном растворе подвергается электролитической диссоциации с образованием гидратированных катионов водорода; основанием является соединение, содержащее гидроксогруппы, в водном растворе подвергающееся электролитической диссоциации с образованием гидратированных гидроксид-анионов. Благодаря этой модели стали понятны многие стороны поведения кислот и оснований, но вскоре обнаружили и ее существенные недостатки.

Главным из таких недостатков является ограниченность модели. Действительно, модель полностью применима только к процессам, протекающим в водных растворах, тогда как кислотно-основные реакции очень часто протекают в неводных средах безотносительно к процессам диссоциации или даже в газовой фазе, где вообще нет

растворителя и никакая электролитическая диссоциация, разумеется, не происходит. Другая слабая сторона модели состоит в ограничении оснований соединениями, содержащими гидроксогруппы. Но известно большое число соединений, которые ведут себя как типичные основания в различных условиях и вместе с тем не содержат гидроксогрупп (например, аммиак, гидразин, пиридин и др.). Детальное изучение процессов, протекающих в неводных средах или в отсутствие растворителя, потребовало развития, дополнения и обобщения этой модели. Естественно, что любая более общая теория кислот и оснований должна включать модель Аррениуса как частный случай. Одной из таких общих теорий является широко используемая протонная теория, развитая одновременно И. Н. Бренстедом и Т. М. Лоури.

В протонной теории кислот и оснований Бренстеда — Лоури кислотой называют соединение, которое в ходе химической реакции отдает своим партнерам водородные катионы; основанием считают любое химическое соединение, которое в ходе реакции присоединяет катионы водорода. Итак, кислота в протонной теории — это донор катионов водорода, основание — это акцептор катионов водорода.

В протонной теории различают три типа кислот:

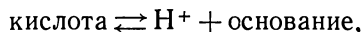
1. Незаряженные, или нейтральные, кислоты (HCl , H_2SO_4 в водном растворе).

2. Отрицательно заряженные, или анионные, кислоты (HSO_4^- , HPO_4^{2-} в водном растворе).

3. Положительно заряженные, или катионные, кислоты (H_3O^+ , NH_4^+ , $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе).

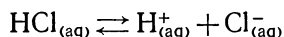
В этой теории кислотой может быть любая частица, будь то нейтральная молекула или заряженный ион. Можно привести аналогичные примеры химических соединений или их молекулярных ионов, которые выполняют в тех или иных процессах функции оснований.

В основе общего описания поведения химических соединений в кислотно-основных реакциях в протонной теории лежит очень простая схема: кислота, отщепляя протон, переходит в основание; наоборот, основание, присоединяя протон, переходит в кислоту. Иными словами, всегда имеется в виду обратимая реакция:



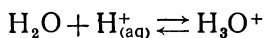
где пара соединений, участвующих в одном и том же процессе, называется сопряженными кислотой и основанием.

Молекула хлороводорода в водном растворе, отщепляя протон, превращается в гидратированные катион водорода и анион хлора:



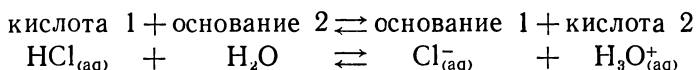
Здесь молекула HCl является кислотой, а анион Cl^- — сопряженным ей основанием.

Молекула H_2O в жидкой воде, присоединяя протон, превращается в катион гидроксония:



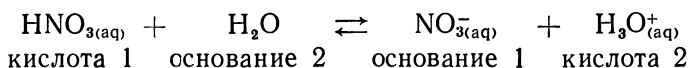
Здесь молекула воды является основанием, а катион H_3O^+ — сопряженной ему кислотой.

В протонной теории реакцию взаимодействия кислоты с основанием следует рассматривать как их превращение в соответствующие сопряженные кислоту и основание:



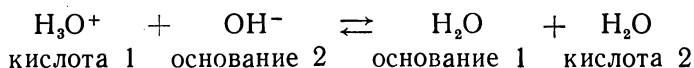
Это общий подход к описанию кислотно-основных характеристик химических соединений.

В случае диссоциации кислоты, которая является обычной протолитической реакцией, роль основания играет растворитель:



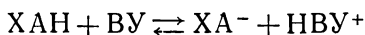
Рассуждая формально, можно утверждать, что в аналогичных процессах с участием оснований растворитель выступает в роли кислоты.

Реакция нейтрализации в водном растворе приводит к образованию молекул воды, одни из которых выполняют функцию кислоты, другие — основания:



Такая реакция нейтрализации является обратным процессом для реакции аутопротолиза в воде ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{OH}_{(\text{aq})}^-$).

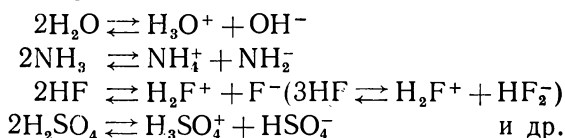
Согласно протонной теории реакцию между кислотой и основанием можно рассматривать как «борьбу» за обладание протоном между двумя конкурирующими основаниями (при этом основание, сопряженное сильной кислоте, является слабым основанием, а основание, сопряженное слабой кислоте, является сильным основанием). Поэтому в протонной теории кислот и оснований очень важное место занимают протолитические реакции, где XAN выступает в качестве кислоты, а BY — основания, и при протекании которых получают новые основание (XA^-) и кислота (HBY^+):



Поскольку кислотно-основные процессы протекают в подавляющем большинстве случаев в жидкостях, молекулы которых включают атомы водорода, постольку природа таких кислотно-основных процессов неразрывно связана, очевидно, с индивидуальным поведением и индивидуальными характеристиками водородсодержащих

жидкостей. Появление сольватированных катионов водорода в протолитических реакциях, безусловно, делает процесс превращения кислоты в основание или основания в кислоту зависящим от природы той жидкости, в которой этот процесс протекает. Например, этиловый спирт не диссоциирует в водном растворе, но если растворить его в жидком аммиаке, то он начнет диссоциировать по кислотному типу с образованием сольватированных частиц H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Это объясняется тем, что акцепторная способность к протону у молекулы аммиака несравненно больше, чем у молекулы воды.

Итак, первым важным моментом в протонной теории являются природа и индивидуальные характеристики аутопротолитических реакций в водородсодержащих жидкостях:



Эти жидкости являются растворителями в системах, где протекают кислотно-основные реакции.

В таблице 17 приведены константы равновесия аутопротолитических процессов для некоторых водородсодержащих жидкостей. Видно, что константы аутопротолитических процессов лежат в весьма широком интервале значений. И это объясняется главным образом различиями в индивидуальных свойствах жидкостей. Но следует также иметь в виду, что иногда большие различия в константах аутопротолитических реакций во многом связаны с температурными условиями. В частности, различия в константах аутопротолитических процессов в жидком аммиаке и жидкой воде при одинаковых температурах были бы значительно меньше тех различий, которые указаны в таблице 17, где эти данные приведены для разных (реальных) температурных условий существования аммиака (-33°C) или воды (25°C) в жидком состоянии.

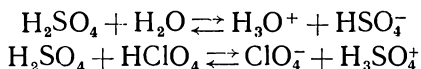
Понятия кислоты и основания являются относительными. Действительно, кислотность и основность определенного вещества из-

Таблица 17

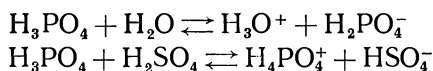
Константы равновесия аутопротолитических процессов

Вещество	K
H_2O	$1 \cdot 10^{-14}$
NH_3	$1 \cdot 10^{-33}$
N_2H_4	$2 \cdot 10^{-25}$
CH_3COOH	$1 \cdot 10^{-13}$
H_2SO_4	$2 \cdot 10^{-4}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$3 \cdot 10^{-20}$

меняются в зависимости от кислотности или основности растворителя, природа которого предопределяет относительную силу кислот и оснований. Можно привести много примеров, когда одно и то же химическое соединение в однотипных протолитических реакциях выполняет две разные функции: функцию кислоты в одних растворителях и функцию основания в других. Так, серная кислота в воде является кислотой (и притом сильной), а в жидкой безводной хлорной кислоте — основанием:



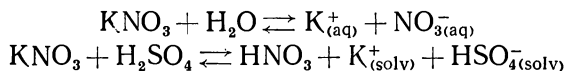
Еще пример: фосфорная кислота в воде является кислотой (и притом слабой), а в жидкой серной кислоте основанием:



Можно заранее предсказать поведение того или иного вещества в амфипротном растворителе. Для этого надо сравнить константы равновесия аутопротолитических реакций для этого вещества и для растворителя. Если величина K для обсуждаемого вещества больше, чем для растворителя, то вещество будет вести себя в этом растворителе как кислота; если же величина K для него меньше, чем для растворителя, то оно будет вести себя в этом растворителе как основание.

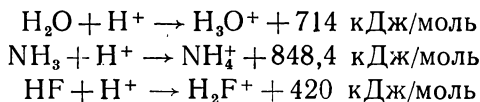
Итак, кислотно-основные характеристики химического соединения существенно меняются при переходе от одного амфипротного растворителя к другому в прямом соответствии с тем, как меняются константы равновесия соответствующих аутопротолитических процессов в этих растворителях.

От значений констант равновесия аутопротолитических процессов зависит также и поведение солей в амфипротных растворителях: чем выше константы, тем в большей степени протекают процессы сольволиза солей. Известно, например, что в воде нитраты щелочных металлов не подвергаются гидролизу. Но достаточно перейти от воды с ее небольшой константой протолитического равновесия к жидкой серной кислоте, для которой эта константа на 10 порядков выше, так сразу же картина резко меняется: соли, которые не гидролизуются в воде, активно сольволизуются в жидкой серной кислоте с образованием почти недиссоциированных молекул азотной кислоты:



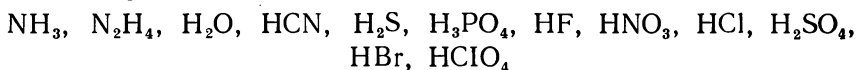
Вторым важным моментом в протонной теории является сродство молекул растворителя к протону — энергия сольватации протона в соответствующей жидкой среде. К сожалению, ни для одной жидкой системы до сих пор неизвестны истинные значения энергии соль-

ватации протона. Известны лишь энергетические эффекты, сопровождающие взаимодействие протона с одной молекулой растворителя, например:



Эти значения, безусловно, не равны реальным энергетическим эффектам сольволиза протона в растворителе, где протон непосредственно связан не с одной, а с несколькими молекулами растворителя. Очевидно, в частности, что катионы H_3O^+ , NH_4^+ , H_2F^+ сольватируются в соответствующих жидкостях и далее. Но преобладающая часть суммарной энергии сольватации протона приходится именно на первую стадию. Энергетические эффекты всех последующих стадий несравненно (на 1—2 порядка) меньше. Поэтому можно ориентироваться именно на эти значения, учитывая, что они несколько меньше истинных.

Оказывается, чем меньше константа равновесия протолитического процесса, тем выше сродство молекулы растворителя к протону. Существует определенная *антибатность*¹ в изменении сродства молекул растворителя к протону и константы соответствующей протолитической реакции. Расположим некоторые водородсодержащие неорганические жидкости в единый ряд по мере возрастания константы протолитического равновесия и одновременного уменьшения энергии сродства молекулы растворителя к протону:



На основе положения водородсодержащих жидкостей в этом ряду легко проследить зависимость кислотно-основных характеристик того или иного химического соединения от природы растворителя. При этом аммиак (и близкие к аммиаку по своей природе вещества, расположенные в левой части) является нивелирующим растворителем. Кислоты или соединения, в принципе способные проявлять кислотные функции, будут, как правило, сильными электролитами (сильными кислотами) в растворах жидкого аммиака. Так, например, если в водных растворах существуют значительные различия в поведении сильной хлорной кислоты и слабой цианистоводородной кислоты, то их растворы в жидком аммиаке оказываются примерно одинаково сильными кислотами. При это нивелирующий эффект выражен тем больше, чем сильнее основные свойства растворителя. Наоборот, растворители, расположенные в правой части ряда, т. е. растворители с большой константой протолитического равновесия и соответственно с небольшим сродством молекул к протону (HClO_4 и др.), являются дифференцирующими растворителями. В их растворах различия в силе кислот проявляются наиболее от-

¹ *Антибатность* — изменения в противоположных направлениях.

четливо. Действительно, если водные растворы серной и азотной кислот по силе примерно одинаковы, то растворы этих же соединений в жидкой хлорной кислоте очень сильно различаются по своему кислотному поведению: серная кислота оказывается сильнее (более способной к диссоциации) азотной кислоты в десятки тысяч раз.

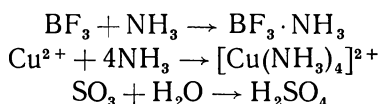
Аналогично можно рассуждать о химической природе оснований, только картина в этом случае оказывается зеркально противоположной. Те соединения, которые в принципе могут проявлять свойства оснований, нивелированы в своих характеристиках, в своем поведении в растворителях правой части ряда. Так, основания N_2H_4 и $NaOH$ очень разные по своей электролитической силе в водном растворе, в растворе жидкой хлорной кислоты проявляют себя почти одинаково. При этом нивелирующий эффект выражен тем больше, чем сильнее кислотные свойства растворителя. Наоборот, в растворителях левой части ряда происходит дифференциация оснований по их электролитической способности. Например, при переходе от водного раствора, где гидроксид натрия и гидроксид цезия представляются примерно одинаково сильными основаниями, растворы этих же соединений в жидком аммиаке по степени электролитической диссоциации заметно различаются.

В самом общем виде можно заключить, что любое водородсодержащее соединение в соответствии со своим положением в указанном ряду будет кислотой по отношению к своим левым соседям (и тем более сильной, чем больше разница в положении), но будет основанием по отношению к своим правым соседям (и тем более сильным, чем больше упомянутая разница), т. е. в целом должно быть охарактеризовано двойственной кислотно-основной природой, вопреки традиционным представлениям о безапелляционной градации неорганических соединений на кислоты и основания, тем более на сильные и слабые электролиты. И лишь крайние члены этого ряда можно считать носителями кислотных ($HClO_4$) или основных (NH_3) свойств. Особое место в протонной теории отводится водородсодержащим соединениям с умеренной константой протолитического равновесия и умеренным сродством своих молекул к протону (классический пример — вода). Такие соединения находятся в середине обсуждаемого ряда и называются амфотерными растворителями.

Итак, протонная теория свободна от многих ограничений и недостатков, присущих модели Аррениуса, и сильно расширяет область кислотно-основных реакций, которые более не ограничены водной средой и возможны в любой среде и даже в отсутствие среды. Но, несмотря на успех протонной теории, ее представления неполны, поскольку кислотно-основной характер не всегда обусловлен протоном. Это означает, что не все кислотно-основные реакции можно объяснить с позиций этой теории.

Объединение всех существующих представлений о кислотно-основном поведении химических соединений нашло свое воплощение в электронной теории Льюиса, который связал характерные свойства кислот и оснований с их электронной структурой и механиз-

мом образования координационной связи. Согласно электронной теории основание — это такое соединение, молекулы которого являются донором электронных пар, а кислота — это такое соединение, молекулы которого являются акцептором электронных пар, пригодных для образования координационной связи. В этом случае к основаниям относятся любые вещества, молекулы которых имеют одну или несколько неподеленных электронных пар (NH_3 , N_2H_4 , OH^- , NR_3 , R_2CO , Cl^- и др.), а к кислотам — любые соединения, молекулы которых имеют одну или несколько вакантных валентных орбиталей (H^+ , BF_3 , SiF_4 , SbF_5 , Cu^{2+} и др.). С позиций электронной теории кислотно-основными являются такие реакции:



Действительно, это все однотипные процессы в том смысле, что в них взаимодействие между частицами имеет одинаковую природу: образуется донорно-акцепторная связь.

Электронная теория, имеющая определенное преимущество по сравнению с другими теориями кислот и оснований и содержащая наиболее обобщенные представления о кислотно-основных свойствах химических соединений, все же не может считаться абсолютно совершенной. Так, например, электронная теория не позволяет подчеркнуть специфику протонных кислот. К тому же выяснение вопроса о реализации (или отсутствии) донорно-акцепторного взаимодействия часто представляет сложную задачу, и поэтому многие реакции пока еще нельзя однозначно причислять (или не причислять) к кислотно-основным. Есть и другие недостатки у этой теории.

Глава 7

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. ПОНЯТИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ

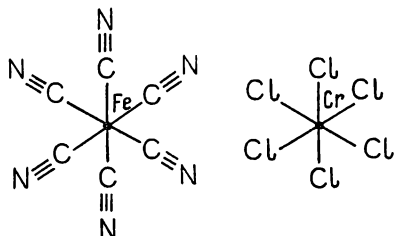
Первые представления о комплексных соединениях возникли в самом конце XIX в. на основе координационной теории Вернера, обобщившей многочисленные результаты исследований явления комплексобразования. Многообразие комплексных соединений поистине безгранично — от иона алюминия до хлорофилла, гемоглобина и витамина В₁₂. С участием комплексных соединений протекают важнейшие процессы жизнедеятельности. Без участия координационных соединений невозможна фиксация молекулярного азота, благодаря которой азот переходит в формы, пригодные для усвоения живыми организмами. Водородная связь, определяющая важнейшие функциональные свойства и специфику пространственного строения таких соединений, как вода и нуклеиновые кислоты, без которых немыслима жизнь, является типичной координационной связью.

В определении понятия комплексного соединения нет и не может быть полного единства и завершенности. Вначале под комплексным соединением понимали такое химическое соединение, в котором некоторые или даже все химические связи являются не обычными, а координационными. Но последующее развитие строгой теории химической связи и электронного строения молекулярных систем показало, что не существует никаких принципиальных различий между «обычными» и «координационными» связями (хотя это и не лишает различные химические связи известной, иногда ярко выраженной специфики). И поэтому применительно к понятию комплексного соединения критерий координационной связи, будучи, возможно, самым строгим с точки зрения теории химического строения, тоже не является совершенным.

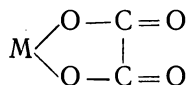
В комплексном соединении выделяют *центральный атом (комплексобразователь)* и *внутреннюю координационную сферу*, составленную из непосредственно связанных с центральным атомом *лигандов (аддентов)*. Иногда центром комплекса считают не атом, а катион с тем или иным положительным зарядом. Это весьма приближенное представление о природе комплексобразователя, но в некоторых случаях оно оказывается полезным.

Некоторые лиганды (Н₂О, NH₃, СО, Cl⁻, OH⁻, CN⁻ и др.) занимают в координационной сфере центрального атома одно место (одну координационную позицию), т. е. связаны с комплексобразователем через один атом лиганда (при этом число связей, образующихся между центральным атомом и лигандом, не имеет значения;

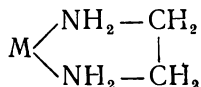
их может быть одна, две или даже три). Такие лиганды называют *монодентатными*. Разумеется, к монодентатным лигандам относятся все одноатомные лиганды (атомы или анионы галогенов, кислорода, серы, азота, водорода и т. д.). Примерами комплексов с монодентатными лигандами служат $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ и $[\text{CrCl}_6]^{-3}$:



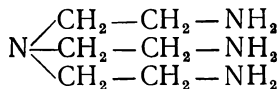
Лиганды, занимающие в координационной сфере центрального атома несколько мест, т. е. связанные с комплексообразователем через несколько атомов лиганда, называются *полидентатными* (би-, три-, тетра-, пента- и гексадентатными). Бидентатным является оксалатный анион $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, образующий с комплексообразователем две связи за счет двух своих кислородных атомов:



Также бидентатным является этилендиамин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{NH}_2$ (сокращенное обозначение «еп»), образующий с центральным атомом в комплексе две связи за счет двух своих атомов азота:



К тетрадентатным лигандам относится триаминотриэтиламин (трень):



Все четыре атома азота этой молекулы могут образовывать координационные связи с комплексообразователем М. Так, катион Zn^{2+} образует с треньом комплекс таким образом, что каждый из четырех атомов азота использует свою неподеленную электронную пару для образования связи с катионом Zn^{2+} , в результате чего атомы азота располагаются примерно тетраэдрическим образом в координационной сфере центрального атома.

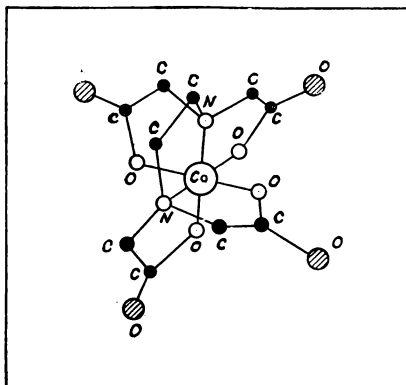
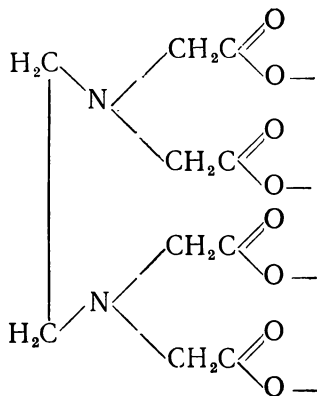


Рис. 28. Квазиоктаэдрическая структура комплекса, образованного катионом Co^{+3} и анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Гексадентатным лигандом является четырехзарядный анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:

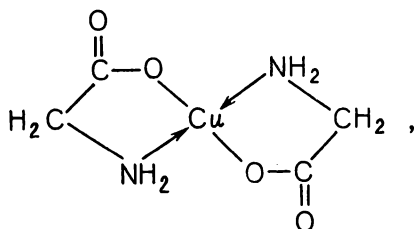


Он образует комплексы со многими металлами за счет кислородного атома каждой из четырех карбоксильных групп, а также за счет обоих атомов азота. В комплексах металлов эти шесть атомов лиганда располагаются вокруг центрального атома примерно октаэдрически (рис. 28).

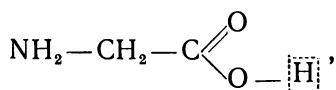
Полидентатные лиганды, строение которых позволяет им соединяться с центральным атомом за счет двух или нескольких своих атомов одновременно, т. е. лиганды, которые при координации на атоме металла замыкают одно или несколько колец, называются *хелатными* (или *клешневыми*) лигандами, например диамин и анион этилендиаминтетрауксусной кислоты. Любой хелатный лиганд непременно обладает полидентатным характером, но не всякий полидентатный лиганд проявляет хелатные свойства. Хелатные комплексы имеют обычно повышенную устойчивость по сравнению со структурно сходными комплексами, не содержащими внутрикомплексных циклов. В этом состоит суть хелатного эффекта. В частности, константа устойчивости комплекса никеля с этилендиамином $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$, где атом металла образует шесть связей с шестью атомами азота за счет их неподеленных электронных пар, равна 10^{18} ; в то же время константа устойчивости комплекса никеля с аммиаком $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, где атом металла также образует шесть связей с шестью атомами азота и также за счет неподеленной электронной пары каждого атома азота, равна всего лишь 10^8 . Аналогично константа устойчивости $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ на семь-восемь порядков ниже, чем для $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{+2}$.

Полидентатные лиганды часто образуют с центральным атомом разные связи — донорно-акцепторные и ковалентные. Это характерно, например, для аминокислот и других органических соединений, содержащих одновременно атом азота и гидроксогруппу. В этом

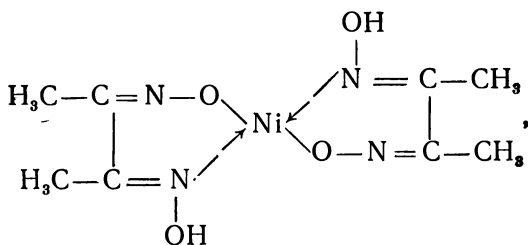
случае бидентатный лиганд образует с центральным атомом одну ковалентную связь за счет неспаренного электрона атома кислорода, остающегося после отщепления атома водорода от гидроксогруппы, одну донорно-акцепторную связь за счет неподеленной электронной пары атома азота. Примером может служить гликолят меди:



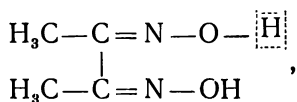
где лигандами являются молекулы аминокислоты $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (гликоколь):



или диметилглиоксимат никеля:



где лигандами являются молекулы диметилглиоксима:

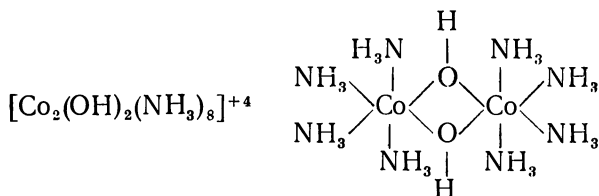
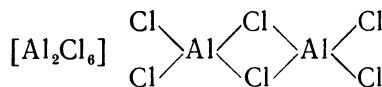
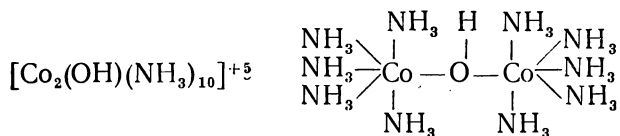
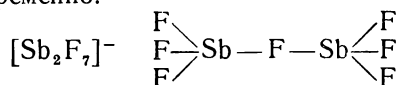


в каждой из которых происходит отщепление атома водорода только от одной гидроксогруппы. Подобного рода координационные соединения называются внутрикомплексными. Они обычно обладают гидролитической устойчивостью, низкой растворимостью в воде и высокой — в органических растворителях, часто специфичной яркой окраской. Эти свойства обеспечили внутрикомплексным соединениям широкое применение в аналитической химии. Так, комплекс диметилглиоксимата никеля малорастворим в воде и имеет характерный ярко-красный цвет, поэтому диметилглиоксим часто применяют в качественной реакции на двухвалентный никель.

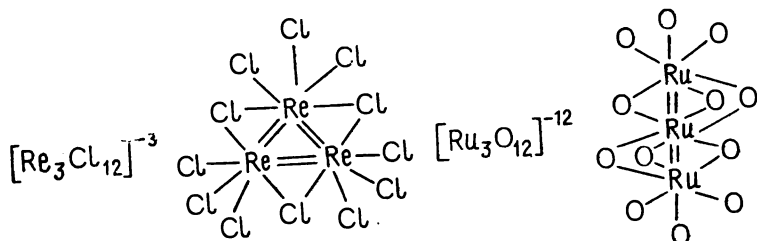
Одной из важнейших характеристик комплекса является *координационное число* центрального атома, которое равно числу лигандов (разумеется, с учетом их дентатности) во внутренней координационной сфере. Так, координационное число центрального атома равно 6 в комплексах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{CrCl}_6]^{-3}$ с шестью монодентатными лигандами, в $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]^{-3}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{-2}$ с тремя бидентатными лигандами, в $\text{Cr}(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ с двумя тридентатными лигандами, в $\text{Mo}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ с одним тридентатным и тремя монодентатными лигандами, в $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ с двумя бидентатными и двумя монодентатными лигандами, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ с одним бидентатным и четырьмя монодентатными лигандами и т. д.

Наряду с мооядерными комплексами, включающими только один центральный атом, существуют полиядерные, в структуре которых одновременно присутствуют два или несколько центральных атомов-комплексобразователей. Полиядерные комплексы подразделяют на две большие категории (хотя в некоторых случаях отнесение полиядерного комплекса к той или иной категории оказывается очень трудной задачей или просто невозможно):

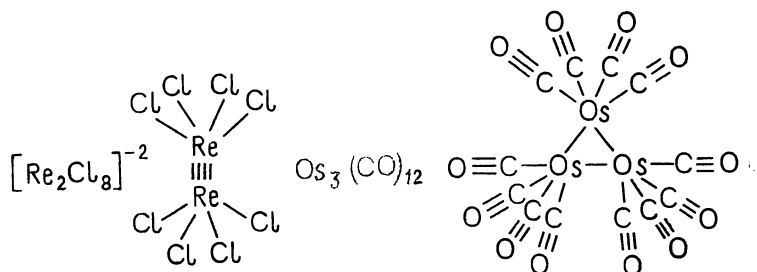
1. Многаядерные комплексы с мостиковыми связями, в каждой из которых один лиганд соединен с двумя (иногда с тремя) центральными атомами: Al_2Cl_6 , $[\text{Ti}_2\text{Cl}_9]^{-3}$, $[\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_8]^{+4}$ и многие другие. В этих многоядерных комплексах каждые два центральных атома могут быть соединены одним, двумя или тремя мостиковыми лигандами одновременно:



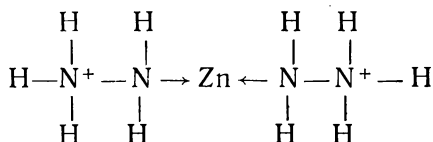
2. Кластерные комплексы с прочными (ординарные или кратные) связями между центральными атомами: $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{-2}$, $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{-3}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ и многие другие. В этих кластерных комплексах центральные атомы соединены друг с другом, помимо прямых связей, еще и мостиковыми лигандами:



Но это не решающее и не обязательное условие; в некоторых случаях мостиковые лиганды могут отсутствовать:

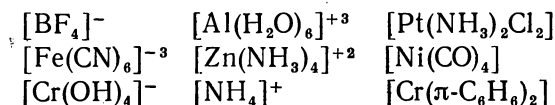


В роли комплексообразователя может выступать любой элемент. Лигандами же являются обычно анионы или нейтральные молекулы. Известны немногочисленные примеры комплексных соединений с лигандами-катионами. Как правило, при этом положительный заряд в таком многоатомном лиганде удален от того атома, который осуществляет координацию (связь) лиганда с центральным атомом комплекса. Так, в комплексе $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ цинк координирует два гидразиний-катиона $[\text{N}_2\text{H}_5]^+$ посредством образования связей с теми атомами азота, на которых отсутствует эффективный положительный заряд:



Комплексами с катионными лигандами формально следует считать катионы аммония NH_4^+ , оксония OH_3^+ и фторония FH_2^+ , в которых центральные атомы связаны с катионами водорода.

По характеру суммарного электростатического заряда различают анионные, катионные и нейтральные комплексы:



Нейтральные комплексы образуются, во-первых, при взаимодействии нейтральных молекул в роли лигандов с атомом-комплекссообразователем, как в $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, и, во-вторых, при одновременном взаимодействии нейтральных молекул и анионов в роли лигандов с катионом-комплекссообразователем, если положительный заряд центрального катиона суммарно равен отрицательному заряду лигандов-анионов во внутренней координационной сфере, как в $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Классификация комплексных соединений — сложная и до конца не решенная проблема. Большое многообразие комплексных соединений делает в общем неудовлетворительной любую их классификацию. Но можно выделить наиболее важные критерии, лежащие в основе разных подходов к систематике комплексных соединений. Например, существуют одно- и полиядерные комплексы, комплексы с моно- и полидентатными лигандами, анионные, катионные и нейтральные комплексы. Комплексы классифицируют также по координационному числу центрального атома, а также по электронной конфигурации центрального атома. Но, пожалуй, основным критерием следует считать природу связей, образующихся между центральным атомом (или атомами в полиядерных комплексах) и лигандами. В этом отношении комплексы делят на следующие категории:

1. Комплексы с ординарными σ -связями $\text{M}-\text{L}$. Лиганды в таких комплексах обладают одной неподеленной σ -электронной парой и не имеют ни валентных π -электронов, ни вакантных π -орбиталей (H^- , NH_3 , нейтральные молекулы алифатических аминов NR_3 , алифатические σ -связывающиеся лиганды типа CH_3 , вообще нейтральные молекулы льюисовских оснований, содержащие в качестве донорного атома атом типического элемента II периода).

2. Комплексы, включающие, помимо σ -связей $\text{M}-\text{L}$, еще и донорно-акцепторные π -связи $\text{M} \leftarrow \text{L}$. Лиганды в таких комплексах имеют одну неподеленную σ -электронную пару, а также одну или даже две неподеленные π -электронные пары (NH_2^- , R_2O , R_2S , OH^- , F^- , Cl^- и др.).

3. Комплексы, включающие, помимо σ -связей $\text{M}-\text{L}$, еще и дативные π -связи $\text{M} \rightarrow \text{L}$. Лиганды в таких комплексах обладают одной неподеленной σ -электронной парой, а также одной или двумя вакантными низкоэнергетическими π -орбиталями (CO , CN^- , NO^+ , PR_3 , AsR_3 , пиридин, ацетилацетонат-анион и др.).

4. π -Комплексы, в которых многоатомные лиганды не содержат неподеленных электронных пар, но имеют электроны, образующие внутрилигандные π -связи (C_2H_4 , C_6H_6 , $\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$, C_7H_7^+ и др.). В этих комплексах связи между центральным атомом и лигандами в основном образуются за счет распределения π -электронной плотности лигандов на вакантные валентные орбитали центрального атома.

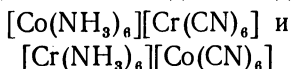
Явление комплексообразования пронизывает чуть ли не всю химию неорганических и элементоорганических соединений. Химические эффекты следствия комплексообразования слишком многочисленны и разнообразны, для того чтобы их можно было пере-

числить в кратком обзоре. Уместно подчеркнуть лишь два главных в этом отношении момента. Во-первых, комплексообразование часто стабилизирует малоустойчивые степени окисления элементов. Во-вторых, входящие в состав комплекса молекулярные лиганды (CO , CN^- , H_2O , PR_3 , C_6H_6 и многие другие) существенно отличаются от соответственных изолированных частиц. То, что они являются составной частью сложной системы комплекса, придает им новые свойства, а также усиливает те свойства, которые у них в изолированном состоянии выражены очень слабо.

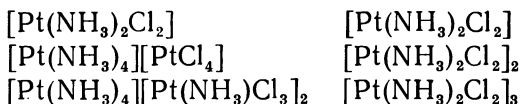
2. ИЗОМЕРИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В состав комплексных соединений могут одновременно входить разные лиганды, поэтому для них характерно явление изомерии. Изомерия комплексных соединений порождается разными причинами: в одних случаях изомерия комплексного соединения непосредственно не связана с изомерией самого комплексного иона (1—3), в других — обязана своим происхождением изомерии собственно комплексной частицы (4—7).

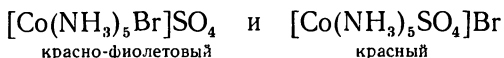
1. Координационная изомерия. Если комплексное соединение содержит одновременно два комплексообразователя, то возможно неодинаковое распределение лигандов между ними:



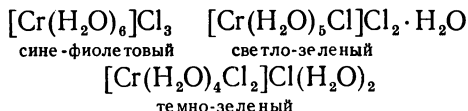
2. Координационная полимерия. Комплексные соединения одинакового эмпирического состава могут обладать разной молекулярной массой:



3. Ионизационная изомерия (ионизационная метамерия). Причиной изомерии является неодинаковое распределение лигандов между внутренней и внешней сферами комплексного соединения:



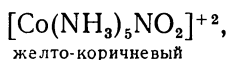
Частным случаем ионизационной изомерии является гидратная изомерия, причиной которой является различное положение молекул воды во внутренней или внешней сфере комплекса. Типичным примером является гексагидрат трихлорида хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, существующий в трех разных формах:



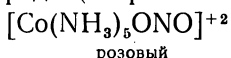
При действии нитрата серебра на свежеприготовленные растворы этих соединений осаждается соответственно весь имеющийся

В комплексе хлор, $\frac{2}{3}$ содержащегося хлора или, наконец, лишь $\frac{1}{3}$ содержащегося хлора.

4. Изомерия связей. Если монодентатный лиганд имеет два донорных атома, то он может координироваться на центральном атоме двумя различными способами. Такие лиганды (CN^- , NCS^- , NO_2^- и др.) называются *амбидентатными*. Так, координация лиганда NO_2^- возможна как через атом азота (нитро-комплексы):



так и через атом кислорода (нитрито-комплексы):



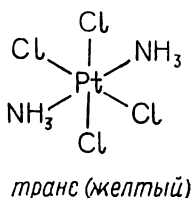
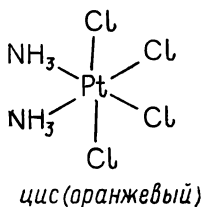
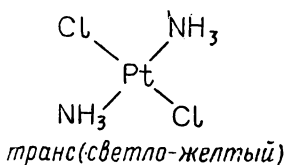
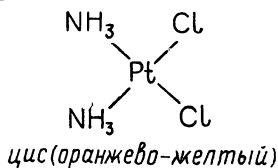
Координация лиганда NCS^- возможна как через атом азота, так и через атом серы, а координация лиганда CN^- возможна как через атом углерода, так и через атом азота.

5. Изомерия лигандов (конформационная изомерия). Некоторые многоатомные лиганды могут существовать в виде изомеров, и это порождает изомерию комплексного соединения в целом. Например, лиганд $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ может существовать как в виде 1,2-диаминпропана (pn), так и в виде 1,3-диаминпропана (tn). В связи с этим образуются два изомера комплексного катиона кобальта:



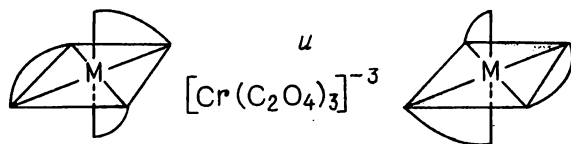
Конформационная изомерия специфична для хелатных комплексов.

6. Геометрическая, или пространственная, изомерия заключается в том, что комплекс, содержащий неодинаковые лиганды, может существовать в двух или нескольких различных формах в зависимости от пространственного размещения лигандов во внутренней координационной сфере комплекса. К геометрической изомерии в первую очередь относится *цис-транс*-изомерия, проявляющаяся главным образом в плоскостных комплексах $\text{M}(\text{L}_1)_2(\text{L}_{11})_2$ и октаэдрических комплексах $\text{M}(\text{L}_1)_4(\text{L}_{11})_2$:



Геометрическая изомерия в тетраэдрических комплексах пока не обнаружена, и ее можно ожидать в редчайших случаях с очень сложными и крайне специфическими лигандами.

7. Оптическая изомерия, как и предыдущий вид, относится к стереоизомерии и заключается в том, что комплекс может существовать в двух формах, одна из которых является зеркальным отображением структуры другой формы, причем структуры обеих форм не могут быть совмещены друг с другом в результате простых поворотов:



В структуре оптических изомеров, называемых также *энантиомерами*, отсутствует плоскость симметрии, и поэтому они обладают оптической активностью — вращают плоскость поляризации падающего на них света. Оба оптических изомера вращают плоскость поляризации света в равной мере, но в противоположных направлениях, поэтому смесь равных количеств обоих изомеров (рацемат) оптически неактивна. Оба оптических изомера имеют совершенно одинаковые физико-химические свойства, и поэтому разделение рацемата на два оптически активных изомера (рацемическое расщепление) требует особых методов. Например, можно использовать избирательную адсорбцию одного из таких изомеров на оптически активном веществе (кварц, сахар, крахмал и др.).

Перечисленными выше видами не исчерпывается, конечно, изомерия комплексных соединений. Некоторые интересные ее проявления не укладываются в эту классификационную схему, которая, как и всякая классификация вообще, не может быть идеальной.

3. КОМПЛЕКСНЫЕ ИОНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

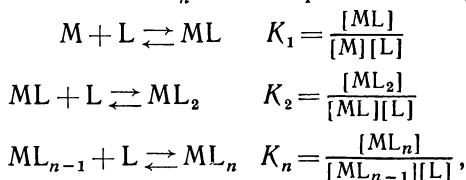
Поведение комплексных ионов в водных растворах определяется прежде всего их устойчивостью¹. В этом разделе обсуждается лишь термодинамическая устойчивость² комплексов, отражающая те или иные их превращения в равновесных условиях и характеризующая в терминах изменения свободной энергии (ΔG) (напомним, что кинетическая устойчивость относится к скорости, от которой зависит достижение равновесия).

Для описания термодинамической устойчивости комплекса

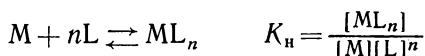
¹ Разумеется, в общем виде это справедливо и по отношению к комплексам в неводных растворах.

² Термодинамическая устойчивость комплекса не тождественна его прочности, под которой понимают суммарную энергию всех существующих в нем связей $M-L$.

в растворе в условиях равновесия существенно, что образование и диссоциация комплекса ML_n всегда происходят ступенчато:



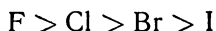
где константы K_1, K_2, \dots, K_n есть ступенчатые константы образования. Полная константа устойчивости K_n комплекса относится к равновесию:



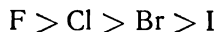
и равна произведению соответствующих ступенчатых констант:

$$K_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

В приведенных выше выражениях не указаны электростатические заряды комплекса, центрального атома M и лигандов L и не отражена их гидратация. Если первое упрощение не имеет, очевидно, никакого значения, то учет гидратации ионов в водных растворах совершенно необходим для описания устойчивости комплексов. Последнее выявляется сразу же при сопоставлении устойчивости комплексов в растворах и их прочности в «свободном» состоянии. Рассмотрим в качестве примера галогенидные комплексы MX_n , которые образуются всеми типичными комплексообразователями M . Прочность (суммарная энергия всех связей $M-X$) «свободных» комплексов MX_n , включающих один и тот же центральный атом M , как правило, уменьшается по мере увеличения атомного номера галогена X :



Известно, что значения энергии связи $M-L$ в «свободном» комплексе ML_n (в частности, в газообразном состоянии) и в этом же комплексе, находящемся в гидратированном состоянии в водном растворе, очень близки друг к другу. Исходя из этого, логично предположить, что и в водном растворе устойчивость галогенидных комплексов MX_n , включающих один и тот же центральный атом M , должна изменяться в зависимости от природы галогена точно так же:



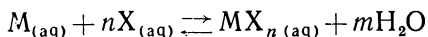
В действительности эта закономерность в устойчивости галогенидных комплексов в водных растворах наблюдается очень редко, и поэтому соответствующий ряд называется обращенным¹. Нор-

¹ Обращенный ряд устойчивости является результатом действия главным образом стерических факторов (эффекты межлигандного отталкивания) и характерен для комплексов, включающих центральные атомы M с малыми размерами и большими электростатическими зарядами.

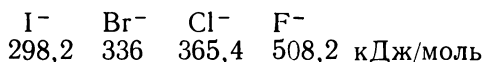
мальный же ряд устойчивости отражает ее уменьшение при переходе от иодидных комплексов к фторидным:



Причина этого явления заключается в следующем. В водном растворе реакция образования галогенидного комплекса протекает следующим образом:



(вода выделяется в водный раствор из-за того, что гидратная оболочка комплекса MX_n содержит значительно меньше молекул воды, чем вместе один центральный атом M и n лигандов X). Образование гидратированного комплекса $MX_{n(aq)}$ происходит только лишь при неперменном условии дегидратации центрального атома M и лигандов X . Для ряда однотипных галогенидных комплексов MX_n , включающих один и тот же центральный атом M и отличающихся друг от друга только природой галогена (F , Cl , Br или I), единственное различие заключается в дегидратации галогенидных анионов. Она возрастает при переходе от иода к фтору:

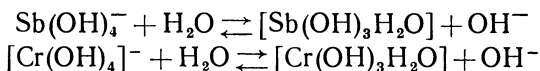


Этот эндоэффект возрастает настолько резко, что, несмотря на увеличение энергии (упрочнение) связи $M-X$ при переходе от иодидных комплексов к фторидным, устойчивость гидратированных фторидных комплексов в водном растворе в целом оказывается меньшей, чем иодидных.

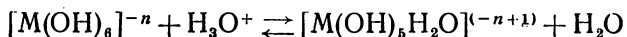
4. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ

Важными представителями комплексных соединений в водных растворах являются аква- и гидроксокомплексы.

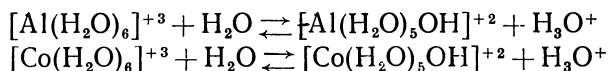
Гидроксокомплексы, включающие в качестве комплексобразователя катионы различных металлов как главных, так и дополнительных подгрупп, вступают в водных растворах в обратимые реакции внутрисферного замещения гидроксид-анионов на молекулы воды:



Следовательно, гидроксокомплексы относятся к основаниям и, как правило, к слабым. Но нельзя исключать и той возможности, что проявление гидроксокомплексами основных свойств является результатом протонирования гидроксогрупп, координированных на катионе металла, и их превращения в координированные молекулы воды:

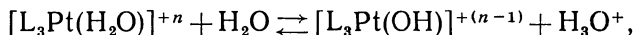


Аквакомплексы, также включающие в качестве комплексообразователя катионы самых разных металлов, вступают в водных растворах в реакции, которые протекают на координированных лигандах — молекулах воды и при этом проявляют свойства слабых, а иногда и сильных кислот:



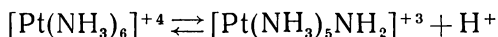
(нетрудно заметить, что эти реакции имеют прямое отношение к гидролизу солей соответствующих металлов). В таких процессах молекулы воды в составе аквакомплексов (гидратированных катионов металлов) теряют протоны и превращаются в гидроксид-ионы. В результате таких последовательных превращений аквакомплекс переходит в гидроксокомплекс или в малорастворимый гидроксид соответствующего металла.

Аналогичные кислотно-основные реакции протекают с участием комплексных ионов, в которых на центральном атоме координированы не только молекулы воды, но и некоторые другие лиганды:

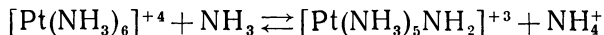


где роль лигандов L могут играть молекулы аммиака, хлор-анионы и т. д. При этом константа равновесия такой реакции (и вместе с ней кислотность образующегося раствора) существенно зависит от природы лигандов L и от их влияния на свойства той молекулы воды в исходном комплексе, которая теряет протон.

Точно так же, как молекулы воды, терять протон могут молекулы аммиака, координированные на центральных атомах металла в аминных комплексах:



или



Исходя из того, что катион аммония NH_4^+ является значительно более слабой кислотой, чем катион гидроксония H_3O^+ , следует ожидать у аминных комплексов более слабых кислотных свойств по сравнению с аквакомплексами. Действительно, различие в кислотных свойствах ионов H_3O^+ и NH_4^+ составляет примерно 10^{11} . Однако различия для аквакомплексов и аминных комплексов всегда значительно меньше. Например, для комплексов четырехвалентной платины это различие падает до 10^4 . На этом основании можно заключить, что комплексообразование увеличивает реакционную способность координированного лиганда.

5. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В КОМПЛЕКСАХ

Реакции с участием комплексов слишком многообразны, и это препятствует их систематике. Лишь условно и с многочисленными оговорками можно разделить реакции комплексных соединений на три большие разновидности:

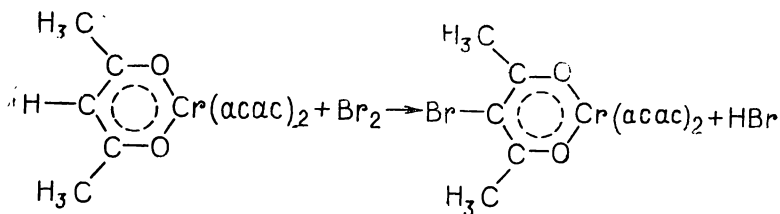
1. Реакции присоединения, замещения или отщепления лигандов.

2. Реакции координированных лигандов.

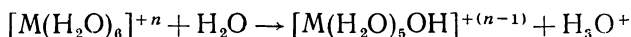
3. Окислительно-восстановительные реакции.

К первой категории относятся реакции присоединения одного или нескольких лигандов X к комплексу ML_n ($ML_n + mX \rightarrow ML_n X_m$) (причем лиганды X могут быть тождественны лигандам L , но могут и отличаться от них), реакции замещения одного из лигандов L в комплексе ML_n на другой лиганд ($ML_n + X \rightarrow ML_{n-1}X + L$) и реакции отщепления одного или нескольких лигандов L от комплекса ML_n ($ML_n \rightarrow M_{n-m} + mL$).

Ко второй категории относятся реакции, протекающие на одном или нескольких координированных лигандах и не изменяющие координационного числа центрального атома. В некоторых случаях реакции, в которых участвуют координированные лиганды, подобны тем, в которых участвуют свободные лиганды, но при этом у них изменяется скорость реакции и константа соответствующего химического равновесия. В других случаях координация лиганда на центральном атоме (т. е. образование связи центральный атом — лиганд) столь существенно изменяет электронную и (или) пространственную структуру лиганда, что координированный лиганд вступает в качественно новые реакции, не свойственные свободным лигандам. Типичным примером реакции, протекающей на координированных лигандах, является галогенирование, нитрование или ацилирование лигандов в нейтральных октаэдрических комплексах $M(acac)_3$ ¹, включающих три бидентатных ацетилацетонатных аниона:



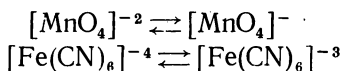
И конечно, наиболее важными реакциями координированных лигандов в неорганической химии являются уже упомянутые в предыдущем разделе реакции аквакомплексов:



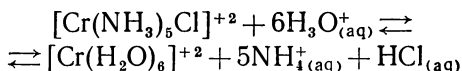
Окислительно-восстановительные реакции комплексных соединений (третья категория), называемые часто реакциями с переносом электронов, можно подразделить на две основные группы:

¹ Асас — ацетилацетатный лиганд $[\text{OCCCH}_3\text{CHCH}_3\text{CO}]$.

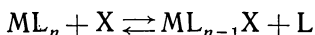
1) реакции, в которых перенос электронов не вызывает никаких изменений в составе комплекса, т. е. процессы электронного обмена:



2) реакции, в которых происходит химическое превращение комплекса:

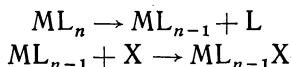


Основное значение среди всех перечисленных реакций комплексных соединений имеют процессы внутрисферного замещения лигандов:

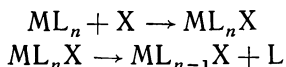


Такое замещение называется нуклеофильным и обозначается символом S_N (в отличие от маловероятного для рассматриваемых комплексов электрофильного замещения S_E , когда центральный атом замещается другим). Наиболее характерны два механизма реакций нуклеофильного замещения:

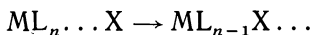
1) диссоциативный мономолекулярный S_N1 механизм, по которому замещаемый лиганд предварительно отщепляется от исходного комплекса, а затем замещающий лиганд присоединяется к промежуточному комплексу:



2) ассоциативный бимолекулярный S_N2 механизм, по которому замещающий лиганд предварительно присоединяется к исходному комплексу и только затем замещаемый лиганд отщепляется от промежуточного комплекса:



Иногда различают и третий механизм, называемый взаимным обменом, по которому замещаемый лиганд перемещается из внутренней координационной сферы во внешнюю, а замещающий лиганд согласованно перемещается из внешней сферы во внутреннюю:

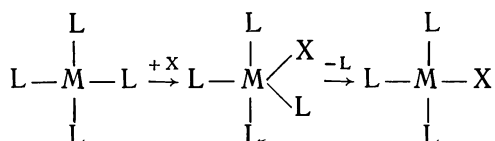


Определяющей характеристикой такого взаимного обмена является отсутствие промежуточного комплекса, в котором координационное число центрального атома было бы отлично от такового в исходном комплексе.

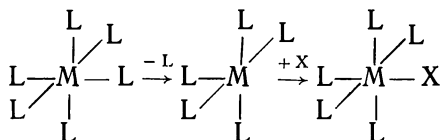
Первый и второй механизмы являются предельными вариантами, и реальный механизм реакции замещения редко бывает таким простым. В действительности в переходном состоянии промежуточный

комплекс не является ни комплексом вида ML_{n-1} (S_N1), ни комплексом вида ML_nX (S_N2), поскольку образование новых связей между центральным атомом и лигандами происходит в некоторой степени от того, как окончательно разорвутся прежние связи. Поэтому механизмы S_N1 и S_N2 только приблизительно соответствуют реальной природе реакций замещения лигандов в комплексах.

По какому из этих двух механизмов протекает конкретная реакция замещения, зависит, вообще говоря, от многих факторов: от природы центрального атома M и его формальной валентности, электронных и стерических свойств лигандов L , природы замещающего лиганда X , электростатического заряда исходного комплекса ML_n , природы растворителя и т. д. Но в типичных случаях реакции замещения в четырехкоординационных комплексах ML_4 протекают чаще всего по ассоциативному механизму S_N2 :



Тогда как реакции замещения в гексакоординационных комплексах протекают, как правило, по диссоциативному механизму S_N1 :

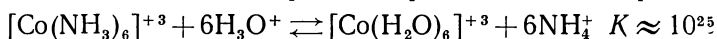


Это объясняется тем, что для многих металлов-комплексобразователей координационные числа 3 и 7 менее характерны (энергетически менее выгодны), чем координационные числа 4, 5 и 6. По-видимому, поэтому реакции замещения в комплексах ML_4 протекают преимущественно по механизму S_N2 (промежуточное состояние ML_4X с координационным числом 5), а не по механизму S_N1 (промежуточное состояние было бы комплексом ML_3 с координационным числом 3). Реакции же замещения в комплексах ML_6 протекают преимущественно по механизму S_N1 (промежуточное состояние ML_5 с координационным числом 5), а не по механизму S_N2 (промежуточное состояние было бы комплексом ML_6X с координационным числом 7). Следует отметить, что для комплексов тяжелых переходных металлов, атомы которых имеют большие эффективные размеры и характеризуются высокими координационными числами, вероятность реализации механизма S_N2 в реакциях замещения лигандов увеличивается.

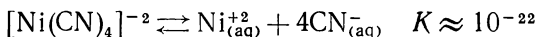
Для реакции S_N1 промежуточный комплекс ML_{n-1} является диссоциированным комплексом, у которого не хватает одного лиганда L по сравнению с исходным ML_n . Поэтому энергия активации

реакции S_N1 зависит от увеличения энергии системы за счет разрыва одной связи $M-L$ и уменьшения энергии системы за счет уменьшения межлигандного отталкивания в ML_{n-1} по сравнению с ML_n . Для реакции S_N2 промежуточный комплекс ML_nX является ассоциированным комплексом, в котором на один лиганд X больше по сравнению с исходным ML_n . Поэтому энергия активации реакции S_N2 зависит от стабилизации системы за счет образования связи $M-X$ и дестабилизации ее за счет резко возрастающей энергии взаимного отталкивания лигандов в ML_nX по сравнению с ML_n .

Склонность комплексов участвовать в реакциях, в результате которых замещается один или несколько лигандов внутренней координационной сферы на другие лиганды, называют лабильностью комплекса. Такие комплексы, для которых реакции замещения лигандов протекают очень быстро, называют лабильными, а комплексы, для которых подобные реакции протекают медленно, называют инертными. Эти два понятия являются кинетическими по своей сути, и их нельзя смешивать с устойчивостью или неустойчивостью комплекса, определяющими его термодинамическую тенденцию к существованию в условиях равновесия. Например, инертный катион $[Co(NH_3)_6]^{+3}$, который в кислом растворе термодинамически неустойчив, что подтверждает огромная константа равновесия:



и кинетически лабильный комплексный анион $[Ni(CN)_4]^{-2}$, который термодинамически необычайно устойчив, что подтверждает очень малая константа равновесия:



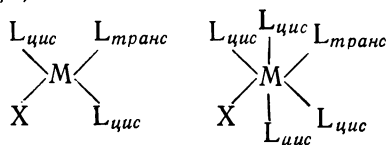
Отсутствие какого-либо явного соотношения между термодинамической устойчивостью и кинетической лабильностью комплекса является общим правилом, но встречающиеся несоответствия особенно важны.

6. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ В КОМПЛЕКСАХ

В основном строение и реакционная способность комплексов связаны с взаимным влиянием лигандов. Известное в настоящее время многообразие комплексных соединений столь велико, что установление сколь-нибудь общих закономерностей взаимного влияния лигандов представляется малореальным и осуществимо только в пределах некоторых рядов родственных соединений.

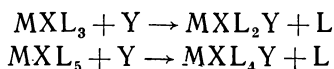
Наиболее важным и общим по своему характеру проявлением взаимного влияния лигандов в комплексах является так называемый *эффект трансвлияния*, открытый И. И. Черняевым и заключающийся в том, что в квазиквадратных MXL_3 и квазиоктаэдрических MXL_5 комплексах направленное влияние лиганда X на лиганд L в *транс*-позиции (т. е. в линейном фрагменте $X-M-L_{trans}$) обыч-

но сильнее, чем на лиганды L в *цис*-позиции (т. е. в угловых фрагментах $X-M-L_{\text{цис}}$):



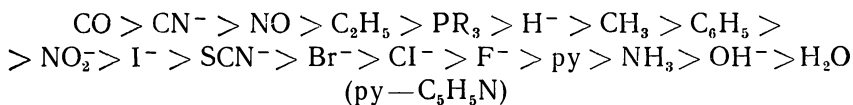
(лиганд X может быть таким же, как лиганды L , а может и отличаться от них).

Следует различать влияние лиганда X на равновесные свойства связей $M-L$ (межъядерные расстояния $M-L$, энергии взаимодействия $M-L$, силовые постоянные валентных колебаний $M-L$ и т. д.) от влияния лиганда X на кинетику реакций замещения лигандов L в комплексе MXL_3 или MXL_5 на какие-либо другие лиганды Y :



В первом (стационарном) случае говорят о *транс*-влиянии, во втором (кинетическом) — о *транс*-эффекте. Но для простоты можно опустить это различие.

Принято считать, что явление *транс*-влияния сводится к ослаблению (или упрочнению) связи между центральным атомом M и тем лигандом $L_{\text{транс}}$, который находится в *транс*-положении к лиганду X , обладающему большим (или меньшим) по сравнению с лигандом L *транс*-влиянием¹. Лиганды по значению производимого ими *транс*-влияния располагаются в некоторый ряд (ряд *транс*-влияния):

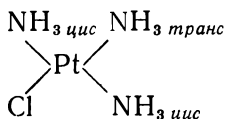


Этот ряд, безусловно, неуниверсален, т. е. положение того или иного лиганда в этом ряду может меняться под воздействием разных факторов. По-видимому, универсальный ряд *транс*-влияния вообще не существует, поскольку эффект *транс*-влияния, хотя и является закономерностью, носящей общий характер, тем не менее зависит не только от лигандов X и L , но и от природы и состояния центрального атома M в комплексе MXL_3 или MXL_5 , а также

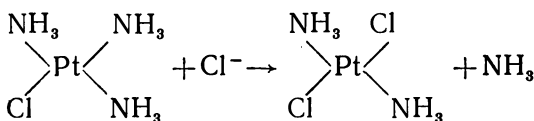
¹ Это справедливо, однако, только в том случае, когда реакция замещения лиганда L в комплексе MXL_3 происходит по диссоциативному механизму S_N1 , где энергия активации зависит главным образом от прочности связи $M-L$. Но для реакции S_N2 возможность образования промежуточного комплекса MXL_3Y в сущности не связана с прочностью связи $M-L$, а зависит скорее от доступа к этой связи извне (при атаке замещающего лиганда Y). Это заставляет полагать, что явление *транс*-влияния не всегда определяется *транс*-ослаблением (или *транс*-упрочнением) связи $M-L$.

от рассматриваемых свойств комплекса — стационарных или кинетических. И тем не менее во многих случаях положение лигандов в приведенном ряду позволяет надежно объяснять и предсказывать свойства и поведение комплексов MXL_3 и MXL_5 в свете эффекта *транс*-влияния.

Исторически эффект *транс*-влияния был впервые детально изучен на плоскоквадратных комплексах двухвалентной платины, поэтому ниже приводимые примеры иллюстрируют свойства именно этих соединений:

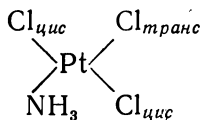


В этом монозамещенном комплексе из-за того, что ион Cl^- обладает более сильным *транс*-влиянием, чем молекула NH_3 , связь $\text{Pt}-\text{NH}_{3\text{транс}}$ ослаблена по сравнению со связями $\text{Pt}-\text{NH}_{3\text{цис}}$. Поэтому при дальнейшем замещении одного из трех лигандов NH_3 в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ на анион Cl^- получается *транс*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, т. е. замещению подвергается молекула NH_3 в *транс*-позиции:

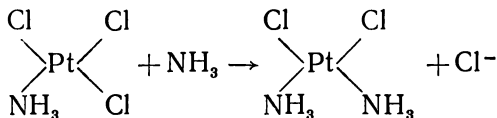


Все это объясняет, почему при взаимодействии комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ с анионами Cl^- получается *транс*-дихлордиаминплатина-(II).

Следующий пример:

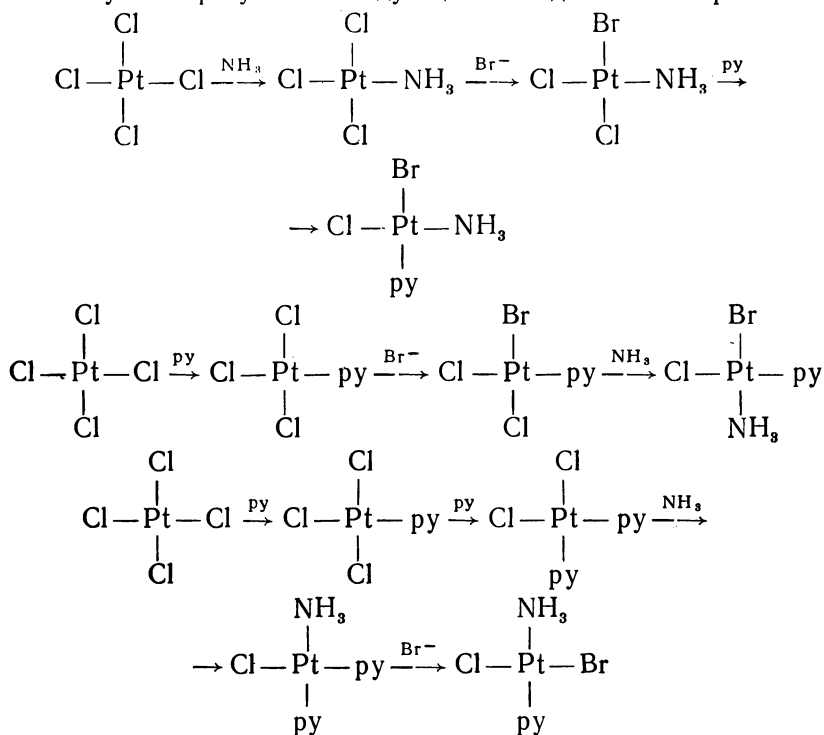


В этом монозамещенном из-за того, что NH_3 обладает более слабым *транс*-влиянием, чем Cl^- , связь $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{транс}}$ упрочнена по сравнению со связями $\text{Pt}-\text{Cl}_{\text{цис}}$. Поэтому при дальнейшем замещении одного из трех лигандов Cl^- в комплексе $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^-$ на молекулу NH_3 получается *цис*-изомер $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, т. е. замещению подвергается анион Cl^- в *цис*-положении:

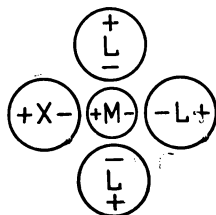


Отсюда ясно, почему при взаимодействии $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ с молекулами NH_3 получается *цис*-дихлордиаминплатина-(II).

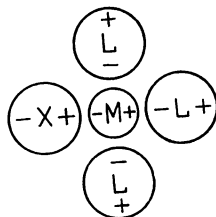
Три изомера $[\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}]$, где py — пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, можно получить в результате следующих последовательных реакций:



Первая попытка объяснения *транс*-влияния в терминах электростатической поляризационной теории основывается на распределении зарядов на центральном атоме и лигандах в комплексе и на вытекающих отсюда представлениях о различной прочности связей между центральным атомом и лигандами. Например, если в комплексе MXL_3 лиганд X имеет большую поляризуемость, чем лиганд L , то на центральном атоме образуется диполь (отсутствующий по причине взаимной компенсации на центральном атоме в симметричном плоскоквадратном комплексе ML_4 с одинаковыми лигандами) и распределение индуцированных зарядов при этом приводит к повышенному отталкиванию лиганда L , находящегося в *транс*-положении к лиганду X , т. е. к ослаблению связи $\text{M}-\text{L}_{\text{транс}}$:



Наоборот, если в комплексе MXL_3 лиганд X имеет меньшую поляризуемость, чем лиганд L , то на центральном атоме образуется диполь, действие которого сводится к повышенному притяжению лиганда L , находящегося в *транс*-положении, к лиганду X , т. е. к упрочнению связи $M-L_{\text{транс}}$:



Достоинством этой теории является то, что она объясняет наличие пропорциональной зависимости между значением *транс*-влияния (мерой *транс*-активности) лиганда X и его поляризуемостью. Эта теория предсказывает также, что *транс*-влияние будет значительнее, если металл-комплексобразователь сам обладает высокой поляризуемостью.

Но электростатическая поляризационная теория приводит и к ошибочным (противоречащим эксперименту) результатам, особенно при изучении эффекта *транс*-влияния в комплексах, где существенную роль играют кратные связи между центральным атомом и лигандами ¹.

Согласно теории π -*транс*-эффекта реакционная способность лиганда $L_{\text{транс}}$ в комплексе MXL_3 зависит от способности находящегося в *транс*-положении лиганда X к образованию π -связей центральным атомом M . В этой теории предполагается, что наиболее вероятным механизмом реакции замещения ($MXL_3 + Y \rightarrow MXL_2Y + L$) является ассоциативный механизм S_N2 , и поэтому *транс*-активность лиганда X или реакционная способность лиганда $L_{\text{транс}}$ (т. е. возможность осуществления этой реакции) определяется не столько ослаблением связи $M-L_{\text{транс}}$, сколько стабилизацией промежуточного комплекса MXL_3Y (с координационным числом атома M , равным 5) и тем самым уменьшением энергии активации реакции *транс*-замещения.

Если лиганд X обладает вакантными валентными π -орбиталями, пригодными для образования π -связей с центральным атомом M за счет его неподеленных валентных d_{π} -электронных пар, то образование дативной связи $M \rightarrow X$ приводит к оттягиванию соответствующего d_{π} -электронного облака атома M в сторону лиганда X и к сокращению распределения d_{π} -электронной плотности атома M

¹ Электростатическая поляризационная теория не учитывает квантомеханические эффекты; поэтому она позволяет найти хотя бы неполный аналог для σ -связей, но для π -связей в ней не существует никакого, даже весьма далекого аналога.

в районе *транс*-лиганда L , т. е. к несимметричности распределения электронных зарядов в комплексе (рис. 29). Известно, что реакция замещения по координате с меньшей электронной плотностью требует меньшей энергии активации. Поэтому очевидно, что «освобождающееся место» в районе *транс*-лиганда L благоприятствует атаке замещающего лиганда Y именно на этом участке комплекса и естественным образом приводит к *транс*-замещению. При этом, чем сильнее дативное π -взаимодействие $M \rightarrow X$, тем более реакционноспособным оказывается *транс*-лиганд L .

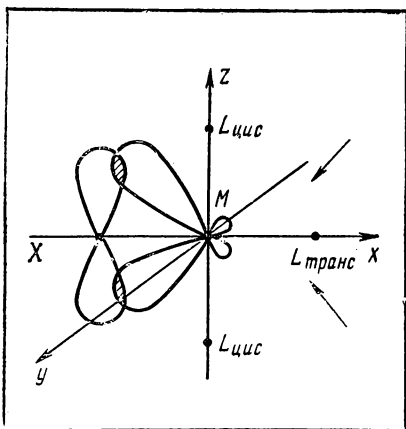


Рис. 29. Схема π -*транс*-эффекта в плоскоквадратных комплексах MXL_3 (стрелками показаны наиболее вероятные направления атаки лиганда Y).

Теория π -*транс*-эффекта представляется в принципе правильной качественной теорией *транс*-влияния, но не объясняет те случаи *транс*-влияния, когда *транс*-активный лиганд X не может образовывать в комплексе MXL_3 достаточно эффективные π -связи с центральным атомом M . В частности, эта теория не может объяснить экспериментально обнаруженное сильное *транс*-влияние H^- , CH_3^- , $C_2H_5^-$ и других аналогичных анионов. Их большое *транс*-влияние наряду с неспособностью образовывать π -связи с центральным атомом неопровержимо указывает на значимость в механизме *транс*-влияния не только π -, но и σ -электронных эффектов.

Наиболее плодотворным является интерпретация *транс*-влияния в теории молекулярных орбиталей с учетом действия как π -, так и σ -электронных эффектов. Основная идея сводится к учету взаимозависимости между донорно-акцепторными свойствами σ - и π -электронов в комплексах MXL_3 . В принципе ясно, что образование дативных π -связей $M \rightarrow X$ приводит к заполнению электронами ранее вакантных валентных π -орбиталей π -акцепторного лиганда X . Это в свою очередь приводит к повышению эффективного отрицательного заряда на лиганде X , что стимулирует (и тем более, чем значительнее увеличение отрицательного заряда на лиганде X) отдачу σ -электронов лиганда X на образование донорно-акцепторной σ -связи $X \rightarrow M$. Другими словами, чем выше σ -донорные свойства лиганда X , тем выше его π -акцепторные свойства, и, наоборот, акцептирование лигандом X π -электронов повышает по компенсирующему механизму донорные свойства его валентных σ -электронов.

Используя основные представления теории молекулярных орбиталей, можно объяснить большое *транс*-влияние σ -связывающих

лигандов (H^- , CH_3^- и др.). В плоскоквадратном комплексе MXL_3 *транс*-расположенные лиганды X и $\text{L}_{\text{транс}}$ конкурируют за обладание одной и той же валентной p_σ -орбиталью центрального атома M, обладающей *транс*-направленными свойствами (такой p_σ -орбиталью является орбиталь p_x , если лиганды X и $\text{L}_{\text{транс}}$ находятся в выбранной системе координат на оси x). Сильно σ -связывающий лиганд X будет обладать большей частью соответствующей связывающей σ -молекулярной орбитали, оставляя меньшую долю для лиганда $\text{L}_{\text{транс}}$. Это означает, что связь $\text{M}-\text{L}_{\text{транс}}$ ослабляется. А поскольку при ослаблении связи всегда уменьшается энергия активации, постольку независимо от механизма (S_N2 или S_N1) в комплексе MXL_3 облегчается *транс*-замещение.

Сильное лабилизирующее воздействие σ -связывающего лиганда X на *транс*-лиганд L в комплексе MXL_3 можно наглядно представить следующим образом: эффективный σ -донорный лиганд передает большую часть электронного заряда на p_σ -орбиталь центрального атома M; накопление заряда на этой орбитали в свою очередь вызывает увеличение отталкивания валентных электронов *транс*-лиганда L, использующего для своей связи с атомом M ту же самую его валентную орбиталь P_σ .

Лиганды, проявляющие сильное *транс*-влияние, можно разделить на три группы: 1) сильные σ -связывающие (H^- , CH_3^-); 2) сильные π -связывающие (CO) и 3) умеренно σ - и π -связывающие (I^-). Те же лиганды, которые являются слабыми σ - и π -связывающими лигандами (NH_3 , OH^- , H_2O), оказываются и слабыми *транс*-активаторами.

В химии комплексных соединений наряду с эффектом *транс*-влияния часто отмечают и *цис*-влияние. Связь между *цис*- и *транс*-влиянием, если она и существует, оказывается достаточно сложной. Однако всегда необходимо учитывать, что *цис*-влияние вообще невелико, в то время как *транс*-влияние может быть значительным.

7. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СТЕРЕОХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В самом начале этой главы мы уже отмечали, что граница между комплексными (координационными) и простыми соединениями весьма условна, и лишь традиционные воззрения в неорганической химии относят большинство соединений переходных металлов к комплексным, а многие соединения непереходных элементов — к простым структурам. По крайней мере несомненно, что основные принципы строения (электронная структура молекулярных систем и пространственное расположение атомов в них) являются едиными для всех соединений. В то же время это единство не исключает известной специфики соединений той или иной разновидности.

Для описания электронной структуры комплексов используются различные теоретические подходы, в том числе методы валентных

связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО), для характеристики электронного строения неорганических соединений. Некоторые особенности описания химических связей в комплексах методами ВС и МО объясняются лишь тем, что в комплексах, во-первых, на первый план часто выдвигаются донорно-акцепторные и (или) дативные взаимодействия между центральным атомом и лигандами и, во-вторых, расположение лигандов в координационной сфере центрального атома отличается, как правило, высокой симметрией. К этому можно добавить специфику комплексов с многоатомными лигандами, включающими π -связи. В таких комплексах связи между центральным атомом и лигандами часто образуются за счет π -электронов и (или) вакантных π -орбиталей лигандов (так называемые π -комплексы, к которым относятся многочисленные сэндвичевые соединения).

Специальной теорией координационной связи, развитой применительно к мооядерным комплексам d - и f -элементов и не используемой для описания электронной структуры других соединений (и в частности, координационных систем s - и p -элементов), является теория кристаллического поля (ТКП). Основы этой теории были заложены Г. Бете. Заслуга в разработке ТКП принадлежит ряду исследователей: Д. Ван-Флеку, К. Бальхаузену, К. Иоргенсену, Л. Оргелу и др.

В основе теории кристаллического поля лежат положения:

1. Неорганический комплекс существует и устойчив благодаря электростатическому ион-ионному или ион-дипольному взаимодействию между центральным катионом металла и лигандами, являющимися анионами или дипольными молекулами.

2. Центральный ион рассматривается с детальным учетом его валентной электронной структуры, а лиганды — «бесструктурно», как неизменные источники внешнего электростатического поля с учетом их возможной поляризации полем центрального иона и остальных лигандов.

3. При описании комплексов используются квантовомеханические представления.

Кроме того, очень важное место в ТКП занимает симметрия комплексов.

Таким образом, теория кристаллического поля рассматривает неорганический комплекс как устойчивую многоатомную систему, которую можно наглядно представить состоящей из центрального иона-комплексобразователя и окружающих его неподвижных точечных зарядов или точечных диполей и в которой влияние лигандов на центральный ион является чисто электростатическим. Лиганды, которые в результате ион-ионного или ион-дипольного взаимодействия с центральным катионом металла ориентированы к нему своими отрицательными зарядами, и образуют вокруг катиона металла так называемое кристаллическое поле. В такой приближенной модели основной эффект комплексообразования выражается в изменении энергетического состояния электронов центрального иона при

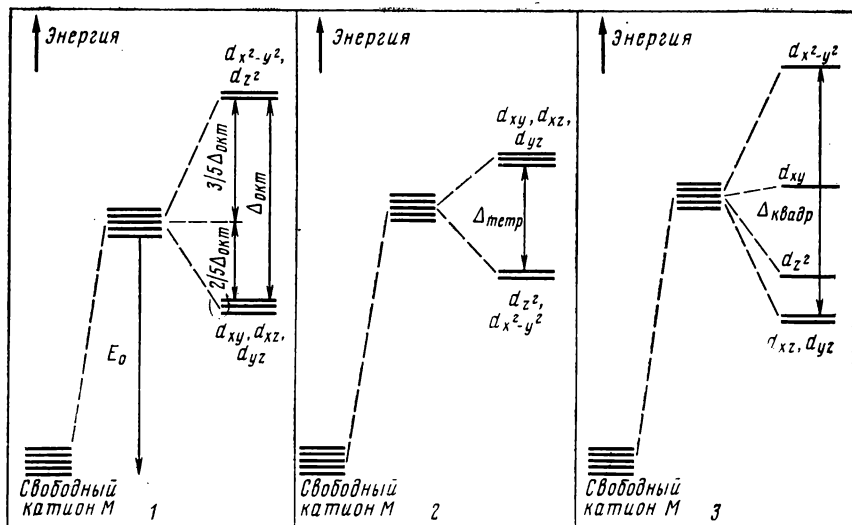


Рис. 30. Диаграмма энергетических уровней, образующихся в результате расщепления пятикратно вырожденных d -орбиталей центрального атома в электростатическом поле лигандов октаэдрической (1), тетраэдрической (2) и плоскоквадратной (3) конфигураций.

окружении его лигандами (эти изменения должны объяснять все основные физико-химические свойства комплексов). Основной эффект влияния лигандов на состояние центрального иона состоит в расщеплении его термов¹. Происхождение этого расщепления хорошо известно в квантовой механике под названием эффекта Штарка. Это явление состоит в следующем: в свободном атоме или ионе металла все пять d -орбиталей (имеются в виду валентные d -орбитали с конкретным значением главного квантового числа) имеют одинаковую энергию, т. е. вырождены, и энергии располагающихся на этих d -орбиталях электронов тоже одинаковы, т. е. d -электроны занимают один энергетический уровень. Если этот атом или ион поместить в сферически симметричное поле отрицательного заряда, то в результате возникающего отталкивания энергии всех имеющихся в атоме или ионе M d -электронов повысятся. Но эта дестабилизация (на значение E_0 , рис. 30,1) одинакова для всех d -электронов, поэтому вырождение их энергетического уровня при таком возмущении сохраняется. Энергия дестабилизации E_0 при комплексообразовании компенсируется за счет энергии связей $M-L$. Совсем иная картина наблюдается при окружении центрального иона лигандами, создающими вокруг него поля отрицательного заряда несферической симметрии. Между d -электронными облаками центрального

¹ Терм многоэлектронного атома — совокупность состояний с одними и теми же значениями полного орбитального момента и полного спина.

иона и лигандами (носителями отрицательного заряда) в комплексе возникает отталкивание, по-прежнему приводящее к увеличению энергии d -электронов. Но воздействие лигандов на различные d -орбитали уже неодинаково. Энергия электронов на d -орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает в большей мере, чем энергия электронов на d -орбиталях, более удаленных от лигандов. В зависимости от пространственного расположения лигандов вокруг иона M в комплексе валентные электроны на различных d -орбиталях претерпевают разную дестабилизацию, и поэтому происходит расщепление энергетического уровня d -электронов под воздействием поля лигандов. Характер этого расщепления определяется пространственной конфигурацией лигандов в комплексе, точнее, симметрией создаваемого ими поля.

Рассмотрим самый простой с точки зрения теории случай октаэдрического комплекса, содержащего центральный ион с одним валентным d -электроном сверх замкнутой оболочки (таким комплексом является, например, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, где центральный катион Ti^{+3} имеет электронную конфигурацию $[\text{Ar}] 3d^1$). В этом случае пять одинаковых по энергии состояний d -электронов отвечают пяти обычным d -орбиталям, которые характеризуются одинаковым радиальным распределением. Допустим, что в рассматриваемом комплексе шесть лигандов, образующих правильную октаэдрическую конфигурацию, располагаются на координатных осях на равных, разумеемся, расстояниях от центра комплекса (рис. 31)¹. Раньше было показано (с. 28), что три орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , объединяемые под общим названием d_e или t_{2g} , расположены таким образом, что их участки с наибольшей зарядовой плотностью попадают в области между координатными осями (рис. 3). У остальных двух орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, называемых также d_γ или e_g , такие участки расположе-

¹ Окончательный результат совершенно не зависит от этого исходного допущения.

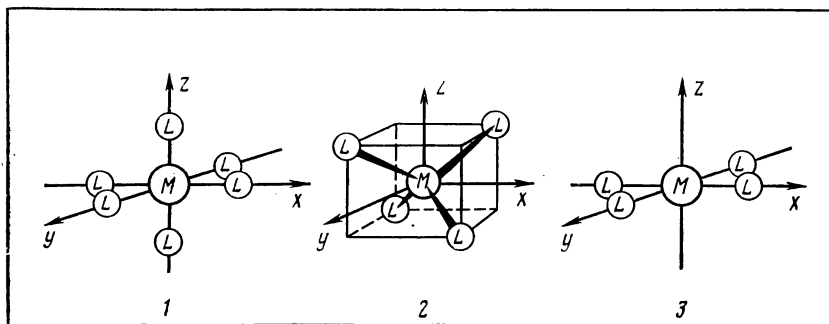


Рис. 31. Расположение лигандов вокруг центрального иона в октаэдрическом (1), тетраэдрическом (2) и плоскостном (3) комплексах.

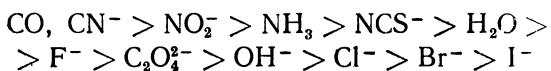
ны вдоль координатных осей. С учетом обращенного к центральному иону отрицательного заряда на лигандах указанное d -электронное распределение позволяет сделать выводы об относительном энергетическом расположении различных d -орбиталей в поле лигандов в октаэдрическом комплексе. Действительно, электрон в d_{z^2} - или $d_{x^2-y^2}$ -состоянии испытывает большее электростатическое отталкивание от лигандов, расположенных на координатных осях, чем электрон в d_{xy} -, d_{xz} - или d_{yz} -состоянии. С энергетических позиций это соответствует снятию первоначального вырождения d -электронного уровня центрального иона и расщеплению этого пятикратно вырожденного уровня в октаэдрическом поле лигандов на два, как показано на рисунке 30, 1, а именно: на верхний дважды вырожденный уровень e_g и нижний трижды вырожденный уровень t_{2g} . Электрон в d_{z^2} - и $d_{x^2-y^2}$ -состоянии уровня e_g имеет одинаковую энергию, поскольку обе эти d -орбитали совершенно симметричны по отношению к шести октаэдрически расположенным лигандам. Аналогично трехкратное вырождение по энергии t_{2g} -уровня объясняется симметричностью (относительно этих шести лигандов) трех орбиталей d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} . Энергетическая разность между образующимися уровнями t_{2g} и e_g в кристаллическом поле лигандов называется энергией расщепления (иногда параметром расщепления) и обозначается как $\Delta_{\text{окт}}$. В соответствии с теоремой о сохранении центра тяжести вырожденного терма уровень e_g расположен по энергии на $\frac{3}{5}\Delta_{\text{окт}}$ выше, а уровень t_{2g} на $\frac{2}{5}\Delta_{\text{окт}}$ ниже уровня энергии нерасщепленных d -орбиталей.

Для тетраэдрического или плоскоквадратного окружения центрального иона лигандами картина расщепления будет иной (рис. 30 и 31). В теории кристаллического поля можно найти схему расщепления для любого случая, когда электростатическое поле вокруг центрального иона создается определенным числом лигандов, расположенных по вершинам соответствующего полиэдра. Следует только иметь в виду, что в том случае, когда электронная конфигурация центрального иона сложнее, чем d^1 , наглядное воспроизведение расщепления термов становится затруднительным. Существенную роль в этом случае играют эффекты межэлектронных взаимодействий, т. е. взаимодействие d -электронов между собой. При этом правило сохранения энергетического центра тяжести нерасщепленного терма носит общий характер и справедливо для любого расщепления.

Значение энергии расщепления Δ зависит от нескольких факторов: природы лигандов, природы комплексообразователя, конфигурации комплекса. Разным пространственным конфигурациям комплексов соответствуют разные значения энергии расщепления. Так, при прочих равных условиях (одинаковые лиганды, центральные ионы, длины связей $M-L$) значение расщепления в тетраэдрическом комплексе ML_4 составляет примерно половину расщепления

в октаэдрическом комплексе ML_6 : $\Delta_{\text{тетр}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{окт}}$.

При одном и том же центральном ионе и одинаковой пространственной конфигурации комплексов значение энергии расщепления увеличивается при усилении создаваемого лигандами поля. Эта зависимость энергии расщепления от природы лигандов позволяет использовать величину Δ для характеристики силы создаваемого лигандами поля. Экспериментальное исследование спектров комплексных соединений и квантовохимические расчеты позволили определить значения Δ для разных лигандов. По способности вызывать расщепление d -уровня центрального иона в комплексах (по силе создаваемого поля) лиганды могут быть расположены в следующий ряд:



Этот ряд, называемый спектрохимическим рядом лигандов, составлен для октаэдрических комплексов, но приблизительно та же последовательность сохраняется и при других пространственных конфигурациях лигандов.

Спектрохимический ряд неуниверсален. Он основан на свойствах комплексов, включающих ионы переходных металлов в обычных состояниях окисления. Природа взаимодействий между лигандами и ионами металлов в необычно низких или необычно высоких состояниях окисления может сильно отличаться от природы связей M—L при нормальных состояниях окисления ионов металлов. В таких случаях обычная последовательность в ряду лигандов может нарушаться. Иногда наблюдается аномальная последовательность у соседних или близко расположенных в спектрохимическом ряду лигандов даже в случае ионов металлов в нормальных состояниях окисления.

Влияние природы комплексообразователя на значение энергии расщепления d -уровней проявляется в том, что при прочих равных условиях (одинаковые лиганды и конфигурации комплексов) величина Δ , как правило, значительно увеличивается при переходе от $3d^n$ - к $4d^n$ - и далее к $5d^n$ -комплексам (из-за увеличивающейся при этом протяженности d -орбиталей и сопутствующего возрастания отталкивания d -электронов центрального атома и лигандов) и с ростом степени окисления d -элемента (с ростом заряда катиона металла из-за уменьшающегося расстояния M—L в однитипных комплексах); она сложным образом зависит от вида электронной конфигурации (d^n) иона переходного металла.

Теория кристаллического поля достаточно просто и наглядно объясняет спектры комплексов, их магнитные свойства и многие другие характеристики, включая механизмы реакций комплексных соединений, искажения высокосимметричных комплексов некоторых переходных металлов, дополнительную стабилизацию некоторых комплексов полем лигандов. Для их выявления необходимо знать характер распределения валентных электронов по d -орбиталям центрального иона, находящегося в определенном поле лигандов.

Это распределение определяется числом компонентов расщепления первоначального терма и их относительными энергиями.

Если энергия электронного спаривания оказывается большей, чем энергия расщепления, то распределение *d*-электронов в комплексе происходит в соответствии с первым правилом Хунда: электроны по одному заполняют возникшие после расщепления состояния в последовательности возрастания их энергий, и только при большом числе валентных *d*-электронов центрального иона происходит заселение расщепленных состояний вторыми электронами. Это случай слабого поля лигандов (H_2O , Cl^- , OH^-), отвечающий возникновению высокоспиновых или спин-свободных комплексов.

Если же энергия расщепления превышает энергию электронного спаривания, то распределение *d*-электронов в комплексе происходит иначе: сначала полностью заполняются электронами расщепленные состояния с меньшими энергиями и только затем состояния с большими энергиями. Это случай сильного поля лигандов (CO , CN^- , NH_3), отвечающий возникновению низкоспиновых или спин-спаренных комплексов.

Поле лигандов считается слабым, если производимое им расщепление термов центрального иона мало по сравнению с энергетическими расстояниями между термами свободного иона; термы центрального иона сохраняют физический смысл, и можно рассматривать возмущение этих термов полем лигандов. Поле лигандов считается сильным, если оно преодолевает взаимодействие между *d*-электронами центрального иона; его термы теряют смысл, и каждый *d*-электрон ориентируется в пространстве в большей мере под влиянием лигандов, чем под влиянием остальных *d*-электронов.

Теория кристаллического поля наиболее хорошо применима к комплексам, в которых лиганды имеют компактную электронную структуру, почти не меняющуюся при комплексообразовании. К ним относятся анионы с замкнутыми электронными оболочками и с малыми зарядами или прочные, малореакционноспособные молекулы (F^- , H_2O и др.). Круг возможных лигандов можно расширить, если небольшое изменение их электронной структуры при комплексообразовании учесть в виде поляризации, индуцированной полем центрального иона и остальных лигандов. Но это все же не позволяет рассматривать в ТКП ковалентные связи, так как поляризация отображает только деформацию электронных оболочек лигандов, но не описывает обменных эффектов между валентными электронами лигандов и центрального атома, т. е. не учитывает обобществления этих электронов.

Существенным ограничением ТКП является невозможность описания π -связей, что связано с электронным строением лигандов.

Согласно ТКП основным физическим явлением, сопутствующим комплексообразованию, является расщепление термов центрального иона под влиянием электростатического поля лигандов. В картине расщепления атомных термов выделяются два аспекта: качественный (число компонентов расщепления и их симметрия)

и количественный (абсолютные энергии расщепления). Основную ценность имеют качественные выводы ТКП, которые основаны на общих свойствах симметрии координационной системы относительно характеру связей $M-L$. Они более надежны и сохраняются неизменными и в других теориях координационной связи и электронной структуры комплексов. Но это касается только неорганических комплексов, так как их отличительной чертой является высокая симметрия. Именно симметрия в большой мере определяет их физико-химические свойства, тогда как влияние природы связей $M-L$ здесь значительно меньше. Собственно, это и поясняет, почему теория кристаллического поля, основанная на грубом приближении электростатического характера связей $M-L$, часто дает хорошие результаты для неорганических комплексов, в то время как для других соединений она совершенно неприемлема.

Теорию кристаллического поля, усовершенствованную таким образом, что она становится способной учитывать в некоторой степени перекрывание валентных орбиталей центрального атома и лигандов, называют модифицированной теорией кристаллического поля. В модифицированной ТКП принимают во внимание все параметры межэлектронного взаимодействия и учитывают, что при перекрывании валентных атомных орбиталей центрального атома и лигандов электроны центрального атома не только подвергаются воздействию электростатического поля заряженных или полярных лигандов, но испытывают также воздействие ядер лигандов. Это вызывает оттягивание электронов от центрального атома, вследствие чего ослабевает межэлектронное взаимодействие. Модифицированный вариант ТКП иногда называют теорией поля лигандов, подчеркивая тем самым роль индивидуальной электронной структуры лигандов. Теория поля лигандов выступает здесь как обобщение ТКП, учитывающее эффекты ковалентности. Но она в целом не отличается от применяемого к любым многоатомным системам метода молекулярных орбиталей, отражая лишь специфику применения метода МО к координационным системам.

Теории координационной связи, и в том числе теория кристаллического поля, широко используются для объяснения и предсказания различных характеристик комплексных соединений и прежде всего таких свойств, как стереохимических, термодинамических, кинетических, магнитных и разнообразных спектроскопических. Обсуждение всех этих вопросов выходит за пределы нашей книги. Единственное, что нельзя полностью обойти вниманием, касается стереохимических форм комплексов.

Стереохимия комплексов, тесно связанная с их физическими и химическими свойствами, очень разнообразна. Координационные числа центральных атомов в комплексах охватывают широкий интервал значений от 2 до 12 (нельзя совсем исключить возможность образования комплексов с координационными числами больше 12).

Координационные числа 2 и особенно 3 очень редки: они встре-

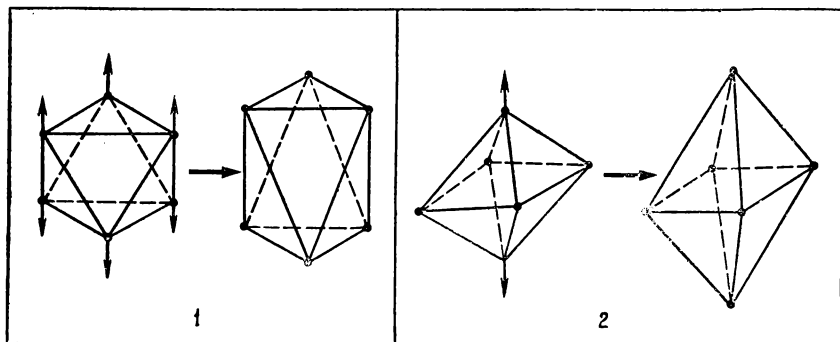


Рис. 32. Тригональное (1) и тетрагональное (2) искажения октаэдрической конфигурации.

чаются в линейных комплексах (AuCl_2^- , CuCl_2^- и др.) и в плоскостреугольных комплексах (HgI_3^-).

Координационное число 4 весьма типично и характерно в основном двум геометрическим конфигурациям комплексов: тетраэдрической (BF_4^- , $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) и плоскочватратной ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, PtCl_4^{2-}).

Координационное число 5 встречается относительно редко. Известны две правильные формы координации пятого порядка: тригональная бипирамида (PF_5 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$) и тетрагональная пирамида (ClF_5 , $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$). Пентакоординированные комплексы с конфигурацией тетрагональной пирамиды преимущественно образуются переходными металлами (Ni, Co, Pd) со сложными полидентатными лигандами.

Координационное число 6 самое распространенное. Наиболее обычная конфигурация шестикординированных комплексов — октаэдр, хотя часто наблюдаются значительные искажения правильной октаэдрической формы. Известны тригональное искажение, при котором октаэдр вытянут или сжат по оси третьего порядка (рис. 32, 1), и тетрагональное искажение, при котором октаэдр удлиннен или укорочен по оси четвертого порядка (рис. 32, 2). Октаэдр с тригональным искажением представляет собой тригональную антипризму; тетрагонально искаженный октаэдр является тетрагональной бипирамидой. Приведем лишь несколько примеров из очень большого их числа: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, SF_6 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Te}(\text{OH})_6$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и т. д.

Координационные числа 7, 8 и 9 встречаются, за немногими исключениями, лишь в комплексах тяжелых (4d, 5d) переходных металлов, лантаноидов и актиноидов. Отчасти это объясняется большими размерами атомов этих элементов и доступностью многих их орбиталей для связывания с лигандами.

Для координационного числа 7 известны три геометрические конфигурации: пентагональная бипирамида (HfF_7^{3-} , UF_7^{3-}), октаэдр с лишней вершиной над одной из его тригональных граней

($[\text{NbOF}_6]^{-3}$) и треугольная призма с дополнительной вершиной над серединой одной из ее квадратных граней (TaF_7^{-2} , NbF_7^{-2}).

Наиболее симметричной конфигурацией для координационного числа 8 является куб, но она неизвестна для каких-либо отдельных ML_8 -групп. Два основных вида искажения куба приводят к квадратной антипризме (ReF_8^{-2} , TaF_8^{-3}) или к додекаэдру ($[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{-4}$, CrO_8^{-3} , $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{-2}$). Редкой конфигурацией восьмикоординированных комплексов является гексагональная бипирамида ($[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^{-}$).

Для координационного числа 9 известна лишь одна устойчивая конфигурация — тригональная призма с тремя дополнительными вершинами над серединой каждой из трех прямоугольных граней (OsF_9^{-} , ReH_9^{-2}).

Высшие координационные числа (10, 11, 12 и, возможно, больше 12) встречаются относительно редко. Обычно они наблюдаются у сферических (с замкнутой оболочкой) катионов больших размеров, т. е. катионов тяжелых щелочных и щелочноземельных металлов. Геометрические формы таких комплексов обычно неправильные. Вообще приписывание центральному атому высокого координационного числа в известной мере спорно, так как некоторые межъядерные расстояния $\text{M}—\text{L}$ сравнительно велики, хотя и не настолько, чтобы соответствующие лиганды можно было рассматривать лежащими вне пределов истинной координации.

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К непереходным элементам, называемым также *s*- и *p*-элементами, относятся элементы главных подгрупп периодической системы, включая группу благородных газов.

Водород и гелий отличаются ярко выраженной аномалией в химии вообще и не имеют даже отдаленных аналогов среди всех остальных химических элементов (см. главы 2 и 3). Поэтому первыми непереходными элементами оказываются восемь элементов II периода системы (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne), которые являются родоначальниками главных подгрупп и называются иногда типическими элементами. Непереходные элементы, замыкающие главные подгруппы (Tl, Pb, Bi, Po, At, Xe), часто называются тяжелыми непереходными элементами. Ниже мы уделим основное внимание непереходным элементам III—VIII групп периодической системы, оставив в стороне щелочные (I группа) и щелочноземельные (II группа) металлы с их специфическими особенностями. Эти особенности проявляются прежде всего в высокой степени ионности связей в образуемых этими элементами соединениях, а также в том, что щелочные и щелочноземельные металлы образуют соединения лишь на первой и второй ступенях окисления. Вместе с тем следует иметь в виду, что и для этих элементов присущи все те наиболее общие тенденции и закономерности в изменении свойств, которые характеризуют химическое поведение всех остальных элементов главных подгрупп.

В систематическом обзоре свойств непереходных элементов необходимо четко выделить два основных момента: 1) сходство и различие свойств элементов одного и того же периода системы и 2) сходство и различие свойств элементов одной и той же главной подгруппы. Впервые такой подход к обсуждению свойств непереходных элементов (как и переходных металлов) был развит в одной из лучших книг по неорганической химии — в монографии Ф. Коттона и Д. Уилкинсона¹. Согласно периодическому закону общностью свойств обладают не только элементы одной и той же подгруппы, но и одного и того же ряда периодической системы, несмотря на свою принадлежность к разным подгруппам. В частности, подчер-

¹ Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М., 1969.

кивая общие свойства O, S, Se, Te, Po и указывая на их отличие от свойств непереходных элементов других групп системы, ни в коем случае не следует забывать о серьезных различиях в химии O, S, Se, Te, Po и, наоборот, об общих особенностях какого-либо элемента этой главной подгруппы (например, Se) с элементами того же самого ряда (Ge, As, Br).

В изменении свойств элементов в пределах главной подгруппы на первый план выдвигаются:

1) нарастание металлического характера со всеми вытекающими отсюда последствиями (в этом отношении показательно сравнение свойств C и Pb, N и Bi, O и Po);

2) увеличение тенденции к образованию гидроксокомплексов вместо оксокомплексов ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_6^-$, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Te}(\text{OH})_6$, $\text{ClO}_4^- \rightarrow \text{H}_5\text{IO}_6$ и т. д.);

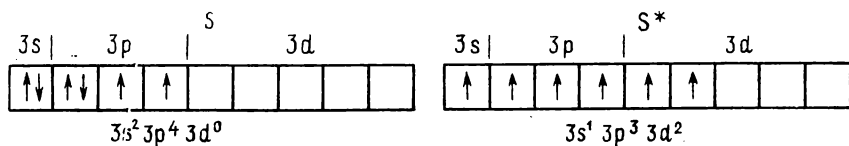
3) снижение устойчивости высших окисленных форм на фоне возрастания устойчивости низших окисленных форм (например, пониженная устойчивость Ti_2O_3 , PbO_2 , Bi_2O_5 по сравнению с Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 и, наоборот, повышенная устойчивость Ti_2O , PbO , Bi_2O_3 по сравнению с Al_2O , CO , P_2O_3 и т. д.). Изменение свойств элементов в пределах главной подгруппы носит вторично-периодический характер (это будет подробно рассмотрено ниже).

При движении в периодической системе сверху вниз, т. е. при увеличении номера периода, общность свойств непереходных элементов, принадлежащих разным группам и находящихся в одном и том же ряду, как правило, нарастает и соответственно уменьшаются различия между ними. В качестве упрощенных примеров можно указать на то, что в химии Al, Si, P, S, Cl и тем более Tl, Pb, Bi, Po, At больше общих свойств, чем в химии B, C, N, O, F.

Для описания химических связей и строения соединений непереходных элементов в теоретической неорганической химии используются два альтернативных подхода. Первый из них, называемый теорией полной гибридизации (ТПГ), основан на том положении, что все связи между центральным атомом и лигандами (связи $\text{A}^1\text{—L}$) являются двухэлектронными двухцентровыми взаимодействиями. Для их образования центральный атом использует гибридные орбитали, занятые неспаренными валентными электронами и получившиеся из атомных *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Следовательно, ТПГ включает в общем случае представления о валентном возбуждении центрального атома, в ходе которого происходит распаривание валентных электронов на его *np*- или *ns*-орбиталях и заселение неспаренными электронами ранее вакантных *nd*-орбиталей с таким же главным квантовым числом. Например, молекула SF_6 описывается в этом приближении как система с шестью двухэлектронными двухцентровыми связями S—F, образовавшимися при взаимодействии шести неспаренных валентных электронов атома серы с шестью неспарен-

¹ А — обозначение непереходного элемента.

ными $2p\sigma$ -электронами шести атомов фтора. Шесть неспаренных электронов атома серы получаются в результате валентного возбуждения и располагаются на шести гибридных (sp^3d^2)-орбиталях:



Но, как известно, в атомах непереходных элементов атомные вакантные nd -орбитали (nd -АО) далеки (лежат слишком высоко) по энергии от заселенных электронами ns - и np -АО и слишком диффузны, чтобы в достаточной мере перекрываться с валентными орбиталями лигандов. Поэтому можно полагать, что эти nd -орбитали атомов непереходных элементов не в состоянии внести сколь-нибудь значительный вклад в образование связей с лигандами. Это означает, что в соединениях непереходных элементов nd -орбитали практически не участвуют в связывании с лигандами и связи образуются в основном за счет валентных ns - и np -орбиталей¹. Вот почему второй подход, называемый концепцией гипервалентных связей или теорией трехцентровых связей (ТТС), предполагает, что центральный атом использует для образования связей с лигандами лишь свои валентные ns - и np -орбитали; использование же nd -орбиталей настолько незначительно, что ими можно пренебречь. При этом ТТС исходит из того, что центральный атом образует с лигандами двухэлектронные двухцентровые связи $A-L$ только за счет своих неспаренных p -электронов, а остальные связи с лигандами представляют собой четырехэлектронные трехцентровые (гипервалентные) взаимодействия $L_{(1)}-A-L_{(2)}$, образованные за счет p^2 - или s^2 -электронных пар центрального атома и двух неспаренных электронов двух лигандов одновременно. Например, молекула PF_5 описывается в этом приближении как система с тремя двухэлек-

¹ Окончательно этот вопрос до сих пор не решен, но такие представления подтверждаются многими аргументами. Среди них прямые экспериментальные доказательства методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии, стереохимические особенности соединений непереходных элементов, наконец, сам факт существования многочисленных соединений благородных газов, не укладывающийся в рамки представлений теории полной гибридизации по причине очень высоких энергий валентного возбуждения атомов ксенона, криптона и др. Имеется в виду следующее: эндозффект перехода атомов в состояние с неспаренными валентными электронами за счет nd -орбиталей (типа $ns^2np^6nd^0 \rightarrow ns^2np^6nd^1$) слишком велик и не может быть скомпенсирован энергией образующихся связей с лигандами, что должно отвечать нестабильности соединений благородных газов в полном противоречии с экспериментом; это противоречие и порождает серьезные сомнения в существовании валентных возбуждений за счет nd -орбиталей.

тронными двухцентровыми связями $P-F$, образовавшимися при взаимодействии трех неспаренных валентных p -электронов атома фосфора ($3s^2 3p^3$) с тремя неспаренными $2p\sigma$ -электронами трех атомов фтора, и с одной четырехэлектронной трехцентровой связью $F_{(1)}-P-F_{(2)}$, образовавшейся при взаимодействии s^2 -электронной пары атома фосфора с двумя неспаренными $2p\sigma$ -электронами остальных двух атомов фтора одновременно.

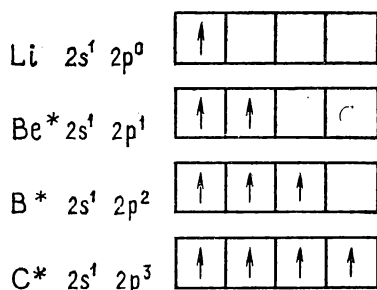
Теория трехцентровой связи представляется более строгой и универсальной по сравнению с традиционной, но менее обоснованной теорией полной гибридизации. Поэтому в последнее время она вытесняет ТПГ в химии непереходных элементов. Следует отметить, что участие nd -орбиталей центрального атома в связывании с сильно электроотрицательными лигандами становится все более благоприятным по мере образования первоначальных связей $A-L$ за счет неспаренных валентных p -электронов атома A , когда на нем появляется достаточно большой положительный эффективный заряд, способствующий понижению энергии и уменьшению диффузности его nd -орбиталей.

Однако полностью отказаться от представлений ТПГ было бы преждевременно, и поэтому в дальнейшем при обсуждении проблем химии непереходных элементов будут использоваться как ТТС, так и ТПГ.

Пожалуй, самый важный момент химии непереходных элементов состоит в отличии типических элементов от их последователей в главных подгруппах. Это проявляется в большей или меньшей степени в свойствах любых форм химических соединений, на любых ступенях окисления центрального атома. Но наиболее сильно отличия элемента, открывающего главную подгруппу, от всех остальных ее членов выражены в свойствах высших соединений, где степень окисления центрального элемента равна номеру группы в периодической системе, и в резко пониженной устойчивости высших соединений (вплоть до отсутствия) родоначальника главной подгруппы по сравнению с аналогичными соединениями остальных ее элементов. Классическими примерами в этом отношении являются отсутствие соединений OF_6 и NF_5 в противоположность стабильным гексафториду серы SF_6 и пентафториду фосфора PF_5 , малая устойчивость и высокая окислительная способность N_2O_5 , HNO_3 , $NO_{3(aq)}^-$, нитратов и других соединений азота (V) в сравнении с P_2O_5 , H_3PO_4 , $PO_{4(aq)}^{3-}$, фосфатами и другими соединениями фосфора (V), обладающими высокой стабильностью и практически не проявляющими окислительных свойств, и т. д.

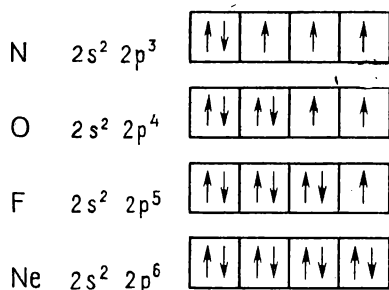
Обсуждаемые отличия типических элементов от всех остальных элементов главных подгрупп сильнее выражены в группах с большим порядковым номером (V, VI, VII), т. е. в химии непереходных элементов правой половины периодической системы. Принята градация типических элементов (равно как и непереходных элементов любого другого периода системы) на *ранние* и *поздние*. В атомах ранних элементов (элементов первой половины ряда — Li, Be, B, C)

число валентных электронов не превышает числа (4) имеющихся валентных орбиталей:



Эти атомы образуют с лигандами связи главным образом за счет своих неспаренных электронов (например, BF_3), а также за счет вакантных АО и неподеленных электронных пар лигандов (например, BF_4^-). Особое положение занимает углерод, в атомах которого число валентных электронов в точности равно числу валентных орбиталей. Это позволяет атомам углерода в подавляющем большинстве случаев образовывать связи за счет неспаренных электронов.

В атомах поздних элементов (элементов второй половины ряда: N, O, F, Ne) число валентных электронов всегда больше числа имеющихся (4) валентных орбиталей:



Эти атомы образуют с лигандами связи главным образом за счет своих неспаренных электронов (NH_3), а также за счет неподеленных электронных пар и вакантных орбиталей лигандов (NH_4^+). Особое положение занимает неон, в атомах которого все валентные электроны спарены. Атомы неона должны образовывать связи исключительно за счет неподеленных электронных пар, что весьма затруднительно.

Именно в химии поздних непереходных элементов наиболее сильны отличия в свойствах типического элемента и всех его последователей в главной подгруппе. Например, свойства соединений N_2O_5 и P_2O_5 резко отличаются, а свойства соединений B_2O_3 и Al_2O_3 или BeO и MgO незначительно.

Принципиальной основой всех отличий типических элементов

от остальных непереходных элементов является пониженная валентность атомов типического элемента по сравнению с его последователями в главной подгруппе, которые всегда в той или иной мере проявляют тенденцию к увеличению валентности. Это прослеживается в химии элементов любой главной погруппы, но для ранних непереходных элементов она выражена слабо, например в соединениях SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, отсутствует в химии углерода и бора, тогда как для поздних переходных элементов она выражена весьма отчетливо.

Сниженную валентность атомов азота, кислорода и фтора в сравнении с атомами элементов подгрупп фосфора, серы и хлора и отсутствие высших соединений поздних типических элементов (NF_5 , OF_6 , F_2O_7 и др.) в рамках представлений ТПГ связывают с отсутствием в атомах азота, кислорода и фтора вакантных *d*-орбиталей с таким же главным квантовым числом (2), что и у заселенных электронами валентных орбиталей 2*s* и 2*p*. Это объясняется ограниченностью набора валентных орбиталей атомов азота, кислорода и фтора (2*s*, 2*p*) в противоположность атомам фосфора, серы и хлора и их аналогов, которые могут образовывать дополнительные связи с лигандами за счет своих *nd*-орбиталей.

Те же самые явления с точки зрения ТТС объясняют иначе. В атомах азота, кислорода и фтора орбитальные энергии 2*p*- и особенно 2*s*-электронов сильно стабилизированы (это находит отражение в очень высоких первых потенциалах ионизации атомов N, O, F по сравнению со всеми их аналогами в подгруппах), и поэтому их атомы могут образовывать с лигандами лишь ковалентные связи $\text{A}-\text{L}$ за счет своих неспаренных электронов и практически не могут образовывать гипервалентных связей $\text{L}_{(1)}-\text{A}-\text{L}_{(2)}$ за счет p^2 - и тем более s^2 -электронных пар. В атомах же фосфора, серы и хлора и их аналогов орбитальные энергии валентных *ns*- и *np*-электронов значительно повышены, и эти атомы могут образовывать значительно больше связей с лигандами как за счет двухэлектронных двухцентровых (ковалентных) взаимодействий, так и за счет четырехэлектронных трехцентровых (гипервалентных) взаимодействий.

Большую роль в соединениях непереходных элементов играют кратные связи, обладающие специфическими особенностями в зависимости от положения элемента в главной подгруппе. Атомы открывающих подгруппы типических элементов никаких других валентных орбиталей, кроме 2*s*- и 2*p*-АО, не имеют и поэтому образуют в своих соединениях лишь $p_\pi-p_\pi$ -связи, которые часто оказываются очень прочными (CO , N_2 , BF , NO , CN , O_2 и др.). Наоборот, атомы фосфора, серы и хлора и их аналогов почти не образуют $p_\pi-p_\pi$ -связей из-за своих больших эффективных размеров, предопределяющих значительно повышенные межъядерные расстояния между центральными атомами и лигандами. Но зато для этих атомов характерно образование $d_\pi-p_\pi$ -связей за счет экстравалентных¹ *nd*-АО, что,

¹ Экстравалентные орбитали — не занятые электронами орбитали валентного слоя.

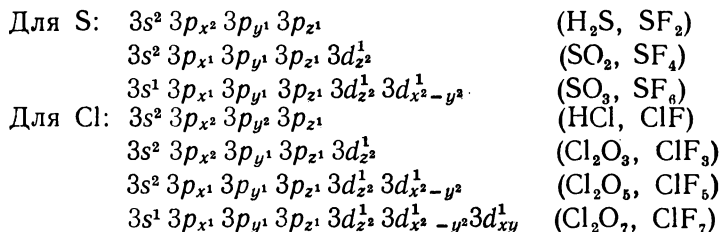
естественно, полностью исключается в структурах соединений типических элементов.

Для химии высших соединений непереходных элементов V, VI и VII групп периодической системы характерно также то, что высшие соединения часто оказываются достаточно стабильными лишь при сильно электроотрицательных лигандах. Эти лиганды способны заставить центральный атом образовывать связи за счет всех его валентных электронов как по ковалентному механизму с предварительным возбуждением экстравалентных *nd*-АО (ТПГ), так и по гипервалентному механизму без участия *nd*-АО (ТТС). Например, существуют достаточно устойчивые высшие соединения непереходных элементов с кислородом, фтором, хлором, но часто отсутствуют высшие соединения этих элементов со многими другими лигандами, не отличающимися высокой электроотрицательностью.

2. ПРАВИЛО ЧЕТНОСТИ

Одной из закономерностей в химии непереходных элементов является менделеевское правило четности, согласно которому относительно большей энергетической стабильностью обладают (а иногда оказываются единственно существующими) те формы соединений элемента главной подгруппы, в которых центральный атом имеет степень окисления той же четности, что и четность номера соответствующей группы в периодической системе. Среди множества известных примеров укажем на четные соединения ксенона (XeO , XeO_2 , XeO_3 , XeO_4) и серы (H_2S , SO_2 , H_2SO_3 , SO_3 , H_2SO_4), являющихся элементами четных групп, и на нечетные соединения хлора (HCl , Cl_2O , HClO , Cl_2O_3 , HClO_2 , Cl_2O_5 , HClO_3 , Cl_2O_7 , HClO_4) и фосфора (PH_3 , H_3PO_2 , P_2O_3 , H_3PO_3 , P_2O_5 , H_4PO_4) — элементов нечетных групп. Согласно ТПГ это объясняется тем, что в соединениях непереходных элементов связь между центральным атомом и лигандами осуществляется двухэлектронными двухцентровыми взаимодействиями за счет валентных неспаренных электронов. В основном состоянии центрального атома число его неспаренных электронов всегда соответствует по своей четности номеру группы в периодической системе, например два неспаренных электрона на атоме серы, элемента четной (VI) группы, или один неспаренный электрон на атоме хлора, элемента нечетной VII группы. При валентном возбуждении, захватывающем вакантные *nd*-орбитали центрального атома, происходит последовательное распаривание электронов на его валентных *ns*- и *np*-орбиталях. При этом число неспаренных электронов на каждом этапе валентного возбуждения центрального атома увеличивается на две единицы, что и сохраняет все время неизменной исходную четность или нечетность их суммарного числа. Поэтому и образуются соединения с четными степенями окисления центрального атома для непереходного элемента четной группы

и с нечетными — для непереходного элемента нечетной группы:



Иллюстрацией правила четности служит система фторидов непереходных элементов V—VII групп периодической системы:

V группа	PF	PF ₂	PF ₃	(PF ₄)	PF ₅	(PF ₆)
VI группа	SF	SF ₂	(SF ₃)	SF ₄	(SF ₅)	SF ₆
VII группа	ClF	(ClF ₂)	ClF ₃	(ClF ₄)	ClF ₅	(ClF ₆)
VIII группа	(XeF)	XeF ₂	(XeF ₃)	XeF ₄	(XeF ₅)	XeF ₆

В скобках приведены малоустойчивые или несуществующие фториды. Хорошо видно, что правило четности выполняется для большинства фторидов и «отступают» от него только два соединения: PF₂ и SF. Но, как мы увидим ниже, в действительности ни PF₂, ни SF не являются отступлениями от обсуждаемого правила.

В рамках представлений ТТС правило четности уточняется и находит свое более естественное объяснение. Согласно этой теории правило четности начинает действовать только с некоторой определенной степени окисления центрального атома, а именно с момента возникновения первых гипервалентных связей. До тех пор, пока на валентных *np*-орбиталях центрального атома имеются неспаренные электроны, образуется непрерывный ряд фторидов с молекулярными структурами, включающими только ковалентные связи. Как только в этих связях оказываются занятыми все неспаренные электроны, фториды с ковалентными связями A—F далее не образуются. В этот момент степень окисления центрального атома по своей четности соответствует четности номера его группы в периодической системе (число неспаренных *np*-электронов в основном состоянии атома четное для непереходного элемента четной группы и нечетное — для нечетной). Дальнейшее увеличение степени окисления центрального атома (и его координационного числа) происходит за счет образования гипервалентных связей F_(i)—A—F₍₂₎. Но эти связи в присущей им трехцентровой природой возникают только лишь при одновременном присоединении к центральному атому *сразу двух* новых лигандов, т. е. степень окисления центрального атома возрастает сразу на две единицы, что и определяет правило четности. Итак, «скачки» в изменении степени окисления центрального атома в ряду его устойчивых соединений начинаются лишь с момента возникновения гиперструктур. Эта граница в вышеприведенной системе фторидов элементов главных подгрупп проходит через XeF—ClF₂—SF₃—PF₄. Естественно, чем раньше (т. е. чем на меньшей

ступени окисления центрального атома) появляются гиперструктуры, тем в большей мере правило четности охватывает соединения непереходных элементов данной группы периодической системы. Это происходит при уменьшении числа неспаренных *np*-электронов, т. е. при увеличении суммарного числа валентных электронов в атомах непереходных элементов и, значит, при возрастании номера группы в периодической системе. Соединения инертных элементов, в которых ковалентные связи отсутствуют и гиперструктуры появляются на самых ранних, начальных ступенях окисления, полностью следуют правилу четности.

В химии переходных металлов это правило практически не выполняется. И это вполне понятно: атомы переходных металлов могут последовательно использовать в ковалентном связывании все свои валентные ($n-1$) *d*-, *ns*- и *np*-орбитали и не прибегать к помощи гипервалентных связей в своем взаимодействии с лигандами.

3. ВТОРИЧНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ

Вторичная периодичность является важнейшей закономерностью изменения свойств элементов в пределах главных подгрупп. Под вторичной периодичностью понимают особый, немонотонный характер изменения различных физических и химических свойств непереходных элементов и их соединений в зависимости от положения элементов в подгруппе, т. е. от их принадлежности к тому или иному периоду системы.

Вторичная периодичность проявляется уже на первых ионизационных потенциалах J_i атомов элементов той или иной главной подгруппы (рис. 33). Она проявляется, во-первых, в аномально высоких значениях J_i для атомов элемента II периода (родоначальников главных подгрупп) и, во-вторых, в «повышенных» значениях J_i для атомов элементов IV и VI периодов по сравнению со значениями, ожидаемыми на основе представлений о плавном снижении первых ионизационных потенциалов атомов при движении в подгруппе сверху вниз, т. е. при последовательном увеличении главных квантовых чисел валентных *ns*- и *np*-электронов и при соответствующей дестабилизации их орбитальных энергий.

Фактором, определяющим немонотонный, вторичнопериодический характер изменения свойств элементов в главной подгруппе, являются эффекты взаимодействий валентных электронов со сложным остовом многоэлектронного атома. Поясним это, обратившись к электронным конфигурациям свободных невозбужденных атомов непереходных элементов (n от 1 до 6):

II период [He]		$2s^2$	$2p^n$	—
III период [Ne]		$3s^2$	$3p^n$	$3d^0$
IV период [Ar]		$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^n$
V период [Kr]		$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^n$
VI период [Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^2$	$6p^n$

Сначала не будем принимать во внимание тот факт, что начиная с непереходного элемента III периода в валентной структуре атомов появляются незанятые электронами *nd*-орбитали с тем же главным квантовым числом, что и заселенные электронами *ns*- и *np*-орбитали.

Аномально высокие значения J_1 и все особенности химии переходных элементов II периода обязаны своим происхождением особым свойствам валентных *2s*- и *2p*-электронов в их атомах (с. 230).

«Повышенные» значения J_1 и вместе с этим общие особенности химии непереходных элементов IV периода (Ga, Ge, As, Se, Br, Kr) имеют своей основой ту специфику электронной структуры их атомов, что в них *первые* появляется сабвалентный (подвалентный)

10-электронный экран ($3d^{10}$) сверхзамкнутой электронной оболочки предшествующего инертного элемента аргона. В этом состоит принципиальное отличие электронной структуры как атомов элементов предшествующих периодов, в которых такой экран отсутствует, так и атомов элементов последующих периодов, в которых аналогичные внутренние экраны ($4d^{10}$ или $5d^{10}$) являются повторными и уже не оказывают особого влияния на валентную структуру (точнее, на характеристики валентных *ns*- и *np*-электронов). Поэтому вполне естественно существенное отличие свойств непереходных элементов IV периода от свойств элементов предшествующего (III) и последующего (V) периодов системы.

Воздействие экрана $3d^{10}$ -электронов на энергетическое состояние валентных *4s*- и *4p*-электронов проявляется двояким образом. С одной стороны, в результате межэлектронного отталкивания $3d^{10}$ -экран дестабилизирует орбитальные энергии *4s*- и *4p*-электронов (по сравнению с гипотетическим случаем отсутствия $3d^{10}$ -экрана). С другой стороны, $3d^{10}$ -экран, появляясь в атомах лишь при возрастании положительного заряда атомного ядра на десять единиц (опять-таки по сравнению с гипотетическим случаем отсутствия $3d^{10}$ -экрана), сильно стабилизирует орбитальные энергии *4s*- и *4p*-электронов. Но дестабилизирующее воздействие возрастающего (при появлении $3d^{10}$ -электронов) межэлектронного отталкивания на орбитальные энергии *4s*- и *4p*-электронов оказывается

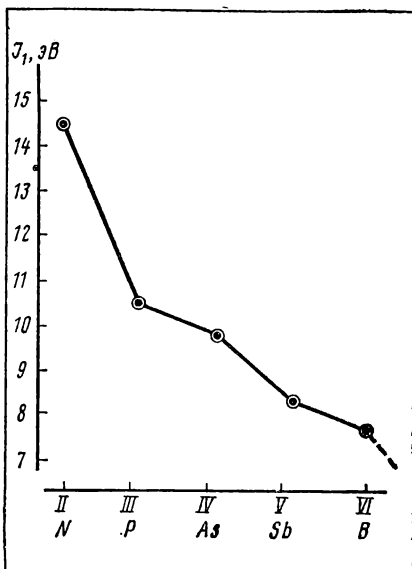


Рис. 33. Первые ионизационные потенциалы атомов непереходных элементов V группы периодической системы.

значительно меньшим, чем стабилизирующее воздействие, оказываемое «возросшим» ядерным зарядом. Валентные $4s$ - (особенно) и $4p$ -электроны являются глубоко проникающими, и заметная власть их зарядовой плотности расположена в атоме в близких к ядру областях пространства, перед $3d^{10}$ -экраном. Поэтому $4s$ - и $4p$ -электроны особо сильно воспринимают стабилизирующее воздействие относительного возрастания (на десять единиц) заряда атомного ядра, предопределяющего появление в атоме $3d^{10}$ -электронного экрана. Все это поясняет причины повышенной энергетической стабильности валентных электронов на $4s$ - и $4p$ -орбиталях в атомах непереходных элементов IV периода и повышенных значений их ионизационных потенциалов. Именно эти обстоятельства и лежат в основе во многом специфического поведения непереходных элементов IV периода.

Поскольку проникающая способность $4s$ -электронов (три внутренних максимума зарядовой плотности, причем один из них в непосредственной близости от ядра, с. 27) существенно выше, чем у $4p$ -электронов (только два таких максимума и отсутствие зарядовой плотности в примыкающей к ядру области пространства), постольку обсуждаемое стабилизирующее воздействие в значительно большей мере сказывается на энергетических характеристиках именно $4s$ -валентных (а не $4p$ -) электронов в атомах непереходных элементов IV периода.

Аналогично причину «повышенных» значений J_1 и связанных с этим общих особенностей химии непереходных элементов VI периода (Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn) следует, естественно, видеть в принципиальном отличии электронной структуры их атомов от атомов-предшественников в соответствующих подгруппах. Это отличие выражается в появлении в атомах Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn субвалентного 14 -электронного экрана ($4f^{14}$) сверхзамкнутой электронной оболочки ксенона. Такой экран отсутствует в атомах непереходных элементов предшествующих периодов системы. Это в конечном счете и определяет существенные отличия химических свойств непереходных элементов VI периода от свойств всех их предшественников в главных подгруппах.

Воздействие экрана $4f^{14}$ -электронов (как и $3d^{10}$ -электронов) на энергетическое состояние валентных $6s$ - и $6p$ -электронов в атомах непереходных элементов VI периода приводит в целом к повышенной энергетической стабильности валентных электронов на $6s$ - и $6p$ -орбиталях в этих атомах и к повышенным значениям их ионизационных потенциалов. Это объясняет особенности химии непереходных элементов VI периода в сравнении со всеми остальными элементами главных подгрупп.

Стабилизирующее воздействие $4f^{14}$ -экрана на энергетические характеристики валентных $6s$ -электронов оказывается также значительно большим, чем для $6p$ -электронов (с. 27). Объясняется это тем, что проникающая способность $6s$ -электронов (пять внутренних максимумов зарядовой плотности, первый из которых в

непосредственной близости от ядра) существенно выше, чем у *бр*-электронов (четыре таких максимума и отсутствие зарядовой плотности в примыкающей к ядру области пространства).

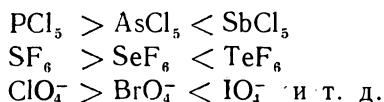
Таким образом, вторичная периодичность в целом есть отражение особенностей свойств непереходных элементов четных (II, IV, VI) периодов системы, вытекающих из электронных характеристик их атомов. Она проявляется все ярче по мере увеличения номера группы в периодической системе, т. е. при переходе от непереходных элементов III группы к галогенам (VII группа). При этом все отчетливее проявляются особенности химических свойств непереходных элементов четных периодов. В частности, в VII группе отсутствуют или очень нестабильны высшие соединения фтора (VII), брома (VII) и астата (VII), а для хлора (Cl_2O_7 , HClO_4) и иода (I_2O_7 , H_5IO_6 , F_7) они вполне устойчивы. В III же группе таких резких различий в химии бора, галлия и таллия, с одной стороны, и алюминия — с другой, почти нет, хотя конкретные характеристики одноклассных соединений бора, алюминия, галлия, индия и таллия указывают на многие особенности бора, галлия и таллия и их соединений. Причину нарастания специфики непереходных элементов четных периодов (и вторичной периодичности в целом) при увеличении номера группы следует, по-видимому, видеть в том, что эффекты, вызывающие энергетическую стабилизацию валентных *2s*-, *2p*- (атомы II периода), *4s*-, *4p*- (атомы IV периода) и *6s*-, *6p*-электронов (атомы VI периода), проявляются все интенсивнее в полях ядер со все большим зарядом. При увеличении же номера группы (в рядах типа Ga — Ge — As — Se — Br) как раз и происходит возрастание ядерных зарядов и сопутствующее увеличение числа валентных электронов в атомах.

Вторичная периодичность непереходных элементов затрагивает в той или иной степени все возможные ступени окисления, но особенно отчетливо проявляется на некоторых, строго определенных ступенях окисления элементов данной главной подгруппы. Так, наиболее ярко она выражена в свойствах высших соединений непереходных элементов, где центральный атом имеет максимально допустимую (равную номеру группы) степень окисления. Обусловлено это тем, что изменения в электронной структуре атомов, происходящие при увеличении порядкового номера элемента в главной подгруппе (при движении в ней сверху вниз), наиболее сильно сказываются на состоянии валентных *ns*-электронов, являющихся наиболее проникающими. Поэтому из всех валентных электронов атома непереходного элемента вторичнопериодическое изменение характеристик (при увеличении главного квантового числа) наиболее сильно проявляется именно в случае *ns*-электронов. Только участие валентных *ns*-электронов в связях с лигандами приводит к образованию высших окисленных форм. Иначе говоря, поскольку высшие окисленные формы образуются при обязательном участии *ns*-электронов центрального атома, которые в наибольшей степени

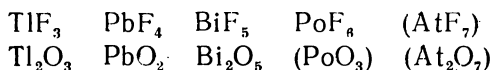
подвержены вторичнопериодическому изменению в пределах главной подгруппы, постольку именно на свойствах высших соединений непереходных элементов вторичная периодичность проявляется в самой ясной форме.

Так как валентные 2s-, 4s- и 6s-электроны в атомах непереходных элементов четных периодов более стабилизированы, чем 3s- и 5s-электроны в атомах элементов нечетных периодов (с. 230), 2s-, 4s- и 6s-электроны испытывают наибольшие энергетические затруднения в образовании прочных связей с лигандами. Следовательно, высшие соединения непереходных элементов той или иной подгруппы малоустойчивы. Рассмотрим несколько примеров.

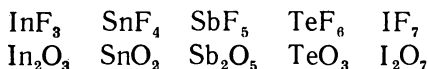
В химии элементов IV периода¹ яркими примерами являются следующие факты. Высший оксид брома Br_2O_7 и бромную кислоту HBrO_4 получить не удастся из-за их полной неустойчивости, тогда как соединения Cl_2O_7 , I_2O_7 , HClO_4 достаточно стабильны. Недавно полученный перброматный анион BrO_4^- обладает несравненно меньшей стабильностью и столь же более высокой окислительной способностью, чем перхлоратный и периодатный анионы ClO_4^- и IO_4^- . Селеновая кислота H_2SeO_4 резко выделяется своим окислительным действием на фоне серной и теллуровой кислот. Мышьяковая кислота H_3AsO_4 — довольно сильный окислитель и легко переходит в мышьяковистую кислоту, в то время как для фосфорной и сурьмяной кислот окислительная способность несвойственна. В целом для высших соединений непереходных элементов IV периода всегда характерна пониженная устойчивость в сравнении с соответствующими соединениями элементов, обрамляющих их в подгруппе:



В химии элементов VI периода обращает на себя внимание пониженная устойчивость или просто отсутствие высших фторидов и оксидов:



Для аналогичных соединений непереходных элементов предыдущего (V) периода характерна умеренная устойчивость; они даже не всегда проявляют окислительные свойства:



Подобные примеры можно привести для высших хлоридов обсуждаемых элементов, их нитридов и других соединений.

¹ Примеры для элементов II периода были рассмотрены в первом разделе этой главы.

Еще раз подчеркнем, что причина сниженной устойчивости высших окисленных форм тяжелых непереходных элементов состоит в том, что в их образовании обязательно участвуют валентные $6s^2$ -электроны атомов таллия, свинца, висмута, полония и астата. Эти электроны энергетически наиболее стабилизированы внутренними $4f^{14}$ -электронными экранами. Такое упрочнение связи валентных $6s^2$ -электронов с остовом в атомах непереходных элементов IV периода выражено настолько сильно, что носит название *эффекта инертной пары*. Именно этим принято объяснять снижение максимально достижимой степени окисления тяжелых непереходных элементов на две единицы по сравнению с высшей формальной валентностью, равной номеру группы (Tl_3N , PbI_2 , Bi_2O_3 , PoO_2 , $BiCl_3$, $PoCl_4$ вместо TlN , PbI_4 , Bi_2O_5 , PoO_3 , $BiCl_5$, $PoCl_6$ и т. д.). Концепция инертной пары очень полезна, хотя и не конкретизирует действительные причины различной устойчивости разных соединений окисления того или иного тяжелого переходного элемента. В соответствии с данной концепцией принято считать, что два спаренных электрона на валентной $6s$ -орбитали атома таллия, свинца, висмута, полония или астата очень прочно связаны с остовом и обладают особенно высоким потенциалом ионизации. Это в целом препятствует, хотя и не исключает полностью, участию $6s$ -электронов атомов непереходных элементов VI периода в связывании с лигандами. Истинную причину пониженной устойчивости высших окисленных форм этих элементов не следует прямо отождествлять с инертностью $6s^2$ -электронной пары в их атомах. Она состоит в резко пониженной энергии связей, образуемых атомами этих элементов с лигандами за счет $6s^2$ -электронов, по сравнению с такими же связями, образуемыми этими атомами за счет валентных $6p$ -электронов.

Пониженная устойчивость высших окисленных форм тяжелых непереходных элементов наиболее отчетливо выражена у элементов V, VI и особенно VII групп. И причина нарастания эффекта инертной пары в ряду



заключается в том, что энергетическая стабилизация валентных $6s^2$ -электронных пар в атомах этих элементов тем больше, чем больше заряд ядра атома.

С позиций ТПГ особенности непереходных элементов II, IV и VI периодов и вторичная периодичность объясняются тем, что из-за повышенной (по уже известным причинам) стабилизации валентных $2s$ -, $2p$ -, $4s$ -, $4p$ -, $6s$ -, $6p$ -электронов в атомах этих элементов являются весьма большими энергии валентного возбуждения, при котором увеличивается число неспаренных электронов (например, $4p^4 4d^0 \rightarrow 4p^3 4d^1$ или $4s^2 4d^0 \rightarrow 4s^1 4d^1$ и т. д.). Большие значения этих энергий объясняют относительно небольшие суммарные энергии связей в молекулах, образуемых такими валентно возбужден-

ными атомами, и тем самым относительно малую устойчивость соответствующих соединений.

Энергия валентного возбуждения электронной пары на s -орбитали больше, чем на p -орбитали. Поэтому пониженная устойчивость характерна именно для высших соединений, в молекулярных структурах которых, как уже отмечалось, центральный атом образует с лигандами связи не только за счет своих валентных p -электронов, но и при участии валентных s -электронов. Энергии валентного возбуждения (как с участием электронной пары ns^2 , так и для np^2) могут иметь столь высокие значения, что в предполагаемых молекулах энергии связей между центральным атомом и лигандами не в состоянии компенсировать эндозэффект возбуждения, и поэтому соответствующие соединения не образуются (NF_5 , OF_4 , OF_6 , F_2O_5 , PoO_3 , At_2O_7 и др.).

С позиций ТТС особенностям непериодических элементов четных периодов и вторичной периодичности можно дать ясное и более достоверное объяснение. Из-за повышенной стабилизации орбитальных энергий валентных $2s$ -, $2p$ -, $4s$ -, $4p$ -, $6s$ -, $6p$ -электронов в атомах этих элементов оказываются сравнительно небольшими энергии гипервалентных связей центрального атома с лигандами, т. е. связей $L_{(1)} - A - L_{(2)}$, образуемых за счет валентных неподеленных электронных пар ns^2 или np^2 атома A . Это приводит к небольшим усредненным энергиям всех (ковалентных и гипервалентных) связей в молекулах и, следовательно, к пониженной устойчивости соответствующих соединений в целом. Из-за преимущественной стабилизации ns^2 -орбитали центрального атома особенно слабыми оказываются гипервалентные связи $L_{(1)} - A - L_{(2)}$ на основе ns^2 -электронной пары атома A . Именно поэтому наименее прочными, имеющими наименьшие усредненные энергии связей между центральным атомом и лигандами, оказываются высшие соединения элементов, где участие ns^2 -электронной пары центрального атома в связях с лигандами обязательно. Количественной мерой стабилизации ns^2 -орбитали атома A может служить разность в энергиях его np - и ns -орбиталей (так называемая энергия $np - ns$ -разделения). Чем более стабилизирована ns^2 -орбиталь атома A , тем больше эта энергетическая разность, но тем меньше усредненная энергия связей $A - L$ в молекулах высших соединений, где обязательны гипервалентные связи $L_{(1)} - A (ns^2) - L_{(2)}$. Поэтому можно предвидеть, что с увеличением (уменьшением) энергии $np - ns$ -разделения в атомах непериодических элементов будет уменьшаться (увеличиваться) усредненная энергия связей $A - L$ в образуемых этими атомами однопериодических молекулах. Поскольку в пределах главной подгруппы энергия $np - ns$ -разделения меняется вторичнопериодически (по причинам, подробно рассмотренным выше), постольку и усредненная энергия связей $A - L$ в молекулах (и вместе с нею прочность соединений в целом) должна меняться в главной подгруппе вторичнопериодически. На рисунке 34 приведены средние значения энергии двухцентровых связей $A - F$

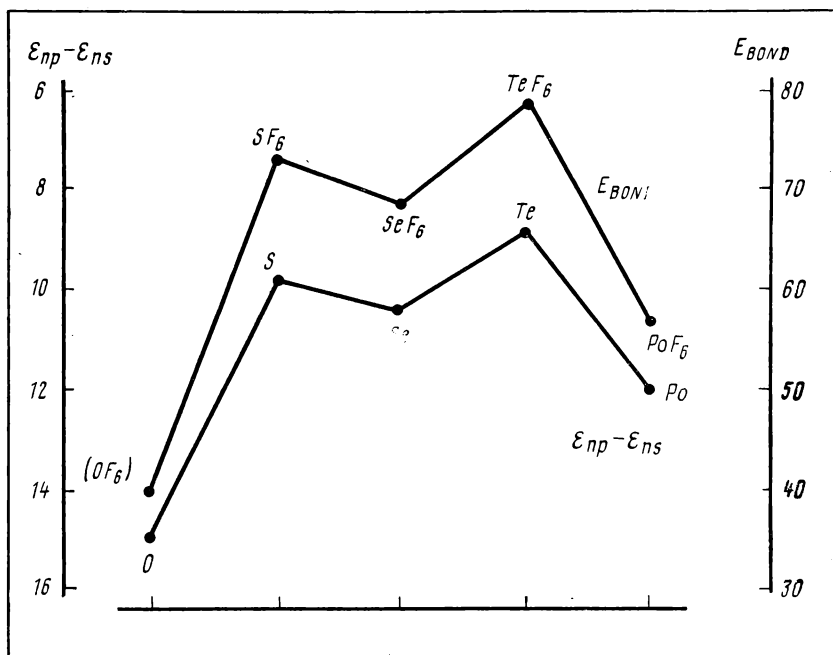


Рис. 34. Средние энергии двухцентровых связей А—F в молекулах гексафторидов группы кислорода и серы и энергии np — ns -разделения для свободных атомов кислорода, серы, селена, теллура и полония.

в молекулах гексафторидов элементов группы кислорода и серы (OF_6 не существует) вместе со значениями энергии np — ns -разделения для свободных атомов кислорода, серы, селена, теллура, полония. Отчетливо видно, что действительно вторичнопериодическая зависимость величин E_{BOND} в точности повторяет вторичнопериодическую зависимость величин энергий разделения валентных np - и ns -орбиталей центральных атомов. Подчеркнем, что после атома кислорода с его особой электронной структурой (с. 230) наибольшим значением $\epsilon_{np} - \epsilon_{ns}$ обладает атом полония, что характерно для всех тяжелых непереходных элементов (Tl, Pb, Bi, Po, At). Именно эта особенность их атомов лежит в основе эффекта инертной пары, у которых затруднено (по энергетическим причинам) участие валентных $6s^2$ -электронов в образовании гипервалентных связей $L_{(1)}-A(6s^2)-L_{(2)}$, резко понижены энергия этих связей и прочность высших окисленных форм элементов, замыкающих главные подгруппы.

Следовательно, вторичная периодичность затухает в рядах соединений, где гипервалентные связи $L_{(1)}-A-L_{(2)}$ образуются без участия валентных ns^2 -электронов, хотя и сохраняется как результат немонотонного изменения энергий валентных np -орби-

талей атомов в главной подгруппе. Тем более вторичная периодичность близка к вырождению в соединениях с низкой формальной валентностью центрального атома непереходного элемента, где существуют только обычные ковалентные связи $A-L$. Таким образом, вторичная периодичность начинает проявляться только с появлением в молекулах гипервалентных связей $L_{(1)}-A-L_{(2)}$.

4. ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ФТОРА И КИСЛОРОДА

В предыдущих разделах этой главы мы уже отмечали особенности химического поведения фтора и кислорода, но при этом затрагивали лишь те из них, которые отличают фтор и кислород от соседей по ряду периодической системы или от последователей в соответствующих главных подгруппах. Другая, не менее важная сторона особого химического поведения фтора и кислорода связана с их индивидуальными атомными характеристиками, наивысшей их электроотрицательностью. Атомы фтора или кислорода, во-первых, способствуют образованию наибольшего (в сравнении со всеми остальными лигандами) числа соединений того или иного химического элемента, во-вторых, отвечают наибольшему числу его устойчивых степеней окисления и, в-третьих, обеспечивают наибольшее многообразие форм его соединений (все это относится к элементам как главных, так и дополнительных подгрупп). Например, только со фтором или кислородом образуют устойчивые соединения сера (SF_6 , SO_2 , SO_4^{2-}), хром (CrF_6 , CrO_3 , CrO_4^{2-}), иод (IO_4^- , IF_7), висмут (BiF_5 , BiO_3), полоний (PoF_6), ксенон (XeO_4 , XeO_6^{4-}) и многие другие элементы с высокой (равной номеру группы) формальной валентностью. Ни с какими другими лигандами указанные элементы не образуют соединений на своих высших степенях окисления. Даже с хлором пределы устойчивости значительно ниже: SCl_4 , $CrCl_4$, $BiCl_3$ и т. д.

В качестве лигандов атомы кислорода и особенно фтора способствуют появлению таких стереохимических форм (особенно при высоких координационных числах центрального атома), которые с другими лигандами или не существуют, или оказываются очень редкими. Так, стереохимия фторокомплексов включает многочисленные гепта-, окта- и нонапроизводные типа IF_7 , ReF_7 , NbF_7^- , TaF_7^{2-} , ZrF_7^{3-} , HfF_7^{3-} , WF_7^- , XeF_7^- , PuF_7^- , PaF_7^{2-} , TeF_8^{2-} , UF_8^{2-} , ReF_8^- , MoF_8^{2-} , WF_8^{3-} , TaF_8^{3-} и даже OsF_9^- в то время, как аналогичные производные непереходных элементов и переходных металлов с другими лигандами очень редки: $Mo(CN)_8^{3-}$, $W(CN)_8^{3-}$, $U(NCS)_8^{4-}$, $Re(CN)_8^{2-}$, ReH_9^{2-} и некоторые другие.

Наконец, в качестве лигандов атомы фтора являются единственными партнерами, обеспечивающими для некоторых элементов (Kr , Ar) стабильность молекулярных структур.

Полностью следуя фтору и занимая в «табели о рангах» второе место после фтора, кислород вместе с тем в некоторых случаях способствует образованию таких высших окисленных форм, кото-

рые отсутствуют даже в химии фтора. Так, октафторид ксенона XeF_8 скорее всего неустойчив, в то время как кислородные соединения формально восьмивалентного ксенона известны: это оксид ксенона XeO_4 и его гидратные формы H_4XeO_6 , H_3XeO_6^- , $\text{H}_2\text{XeO}_6^{2-}$, HXeO_6^{3-} и, наконец, перксенатный анион XeO_6^{4-} . Не существуют фториды железа, хлора, марганца (FeF_8 , ClF_7 , MnF_7), но известны их кислородные соединения (ферратный анион FeO_4^{2-} , перхлоратный ClO_4^- и перманганатный анионы MnO_4^- и даже оксид хлора Cl_2O_7 и оксид марганца Mn_2O_7). Преимущественная стабильность высших окисленных форм того или иного элемента в присутствии атомов кислорода, а не атомов фтора объясняется, очевидно, тем, что при одной и той же формальной степени окисления центрального атома реальное число координированных им лигандов для кислородного соединения меньше (XeO_4), чем для его фторидного аналога (XeF_8), и решающим фактором оказывается эндоэффект межлигандного отталкивания. Этот эндоэффект в случае фторокомплексов становится (из-за большого числа лигандов) слишком большим, не допускающим их образования в сколь-нибудь устойчивом состоянии. С позиций ТПГ атомы фтора или кислорода своей наивысшей электроотрицательностью обуславливают появление на центральном атоме А достаточно большого эффективного положительного заряда уже при образовании первых связей $\text{A}-\text{F}$. Они создают наиболее выгодные (в сравнении с другими лигандами при прочих одинаковых факторах) условия для вовлечения в связывание валентных *nd*- (непереходные элементы) или *np*-орбиталей (переходные металлы) центрального атома А, которые были вакантными в невозбужденном состоянии. Эти экстравалентные орбитали атома А необходимы для образования молекулярных структур с высокими координационными числами атома А, без которых невозможно образование высших соединений. Таким образом, именно атомы фтора или кислорода в качестве лигандов создают наиболее благоприятные условия для образования прочных связей $\text{A}-\text{L}$ при высоких координационных числах атома А и для наибольшей энергетической стабилизации высших окисленных форм.

С позиций ТТС специфика атомов фтора или кислорода в качестве лигандов в высших соединениях непереходных элементов находит более естественное и простое объяснение. Атомы фтора или кислорода, как наиболее электроотрицательные, способны образовывать прочные гипервалентные четырехэлектронные трехцентровые связи $\text{L}_{(1)}-\text{A}-\text{L}_{(2)}$, ответственные за устойчивость (а часто и за сам факт существования) высших окисленных форм непереходных элементов. Это объясняется тем, что происходит перераспределение зарядовой плотности валентной электронной пары центрального атома А на лиганды, приводящее к наибольшей энергетической стабилизации единственной связывающей молекулярной орбитали трехцентрового трехорбитального фрагмента $\text{L}_{(1)}-\text{A}-\text{L}_{(2)}$ и, следовательно, к наибольшей прочности гипервалентных связей между центральным атомом и лигандами.

Подводя итоги обсуждению особенностей химии фтора и кислорода, подчеркнем самое существенное: в силу своих особых характеристик атомы фтора и кислорода в качестве лигандов могут значительным образом модифицировать электронную структуру любого центрального атома и «заставить» его образовывать соединения таких форм на таких ступенях окисления, какие с другими лигандами просто невозможны. Наиболее ярко эта черта проявляется для элементов главных подгрупп.

С некоторой условностью химию непереходных элементов можно разделить на две части. Первую составляют соединения с самыми разнообразными лигандами и сравнительно невысокими степенями окисления центральных атомов; в этом отношении благородные газы действительно оказываются инертными и почти не вступают в химические взаимодействия. Другую составляют главным образом высшие соединения элементов V—VIII групп, где лигандами являются атомы фтора, кислорода, реже атомы хлора и некоторые другие частицы. Тогда для благородных газов почти полностью «закрыта» половина неорганической химии — химия сульфидов, селенидов, нитридов, фосфидов, карбидов, гидридов и многих других, типичных для остальных элементов, неорганических соединений.

ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЮ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Переходными металлами называют элементы дополнительных подгрупп периодической системы; другое их название — элементы вставных декад или *d*-элементы, так как в их нейтральных атомах частично заселены электронами валентные *d*-орбитали. К ним принадлежат также элементы семейств лантана (лантаноиды) и актиния (актиноиды), называемые *f*-элементами (в этой книге они рассматриваться не будут). Переходные металлы составляют большинство (60) элементов современной периодической системы. Особое место среди них занимают цинк, кадмий и ртуть, атомы которых в невозбужденном состоянии имеют полностью занятые электронами валентные *ns*- и $(n-1)d$ -орбитали (s^2d^{10}). Несмотря на все свое многообразие, переходные металлы обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от непереходных элементов. Остановимся на наиболее важных из этих различий:

1. Все переходные элементы являются типичными металлами, обладающими значительной твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, высокой проводимостью, способностью образовывать сплавы.

2. Для переходных металлов характерен более широкий набор степеней окисления (формальных валентностей) и, как следствие этого, изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств их соединений в более широких пределах.

3. С наличием незавершенных конфигураций *d*-состояний атомов переходных металлов связаны особенности магнитного поведения их соединений.

4. Соединения переходных металлов гораздо чаще бывают окращенными, чем соединения непереходных элементов.

5. Для переходных металлов характерны нестехиометрические соединения, не отвечающие целочисленным формальным валентным состояниям атомов *d*-элементов.

6. Различные соединения переходных металлов часто обладают ярко выраженной кластерной структурой.

7. Переходные металлы образуют многочисленные и разнообразные комплексы, включая комплексы с акцепторными лигандами (карбонилы, цианиды, нитрозилы и т. д.) и π -комплексы (сэндвичевые соединения типа ферроцена, дибензолхрома и т. д.). В таких комплексах степень окисления *d*-элемента нередко оказывается нулевой или даже принимает отрицательные значения.

8. Особой природой обладают соединения переходных металлов с водородом, которые в большинстве случаев можно рассматривать как фазы внедрения.

9. В атомах непереходных элементов энергии вакантных *nd*-орбиталей сильно отличаются от энергий заселенных электронами валентных *ns*- и *np*-орбиталей, поэтому образование связей с участием *nd*-АО затруднено, и связи с лигандами образуются в основном за счет *ns*- и *np*-АО. В атомах переходных металлов энергии вакантных *np*-орбиталей близки энергиям заселенных электронами валентных *ns*- и $(n-1)d$ -орбиталей, и поэтому связи с лигандами образуются с участием АО всех трех типов. Это обуславливает особую природу химических связей в соединениях переходных металлов. Их иногда называют координационными связями. Для них специфичны ярко выраженная делокализация и многоцентровой характер молекулярных орбиталей. Те же самые эффекты лежат в основе еще двух важных моментов. Во-первых, главная особенность почти любого *d*-элемента — переменная валентность его атомов. Так, марганец образует соединения, в которых его формальная валентность принимает любые значения вплоть до 7. Причем в химии переходных металлов обычно не выполняется менделеевское правило четности (например, среди многих оксидов марганца, элемента VII (нечетной) группы, выделяются своей устойчивостью оксиды двух- и четырехвалентного марганца — MnO и MnO_2). Во-вторых, атомы *d*-элементов часто имеют высокие координационные числа (NbF_7^{2-} , WF_8^{2-} , TaF_9^{2-}) и проявляют высокую валентность, включая шести-, семи-, восьми- и даже, по-видимому, девятивалентные состояния (ReF_6 , ReF_7 , RuO_4 , OsO_4 , OsF_9).

Различия в свойствах переходных металлов и непереходных элементов одной и той же группы периодической системы проявляются тем сильнее, чем ниже валентность элементов; наоборот, в высших валентных состояниях свойства переходных и непереходных элементов схожи. Классическим примером являющиеся свойства элементов VII группы — хлора и марганца. Их высшие соединения близки по своим свойствам. В частности, высшим оксидам Cl_2O_7 и Mn_2O_7 соответствуют одноосновные кислоты $HClO_4$ и $HMnO_4$ с сильной окислительной способностью. При обычных условиях это жидкости, разлагающиеся со взрывом от удара или при нагревании. Но низшие оксиды марганца и хлора почти совсем не похожи друг на друга: Cl_2O — газообразное вещество, которому соответствует хлорноватистая кислота $HClO_2$ с окислительными свойствами; MnO — твердый основной оксид, его гидрат $Mn(OH)_2$ имеет восстановительные свойства.

В систематическом обзоре свойств переходных металлов, как и в химии непереходных элементов, следует отличать характер изменения свойств *d*-элементов в рядах и в дополнительных подгруппах (Т-образно).

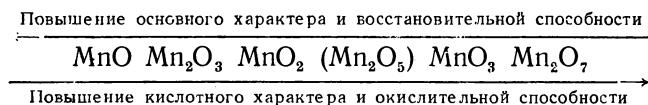
Как и в химии непереходных элементов, металлы первой вставной декады (*3d*-элементы), являющиеся родоначальниками допол-

нительных подгрупп, отличаются от металлов второй и третьей вставных декад (4*d*- и 5*d*-элементов).

Кроме того, для переходных металлов в большей, чем для непереходных элементов, мере характерно «горизонтальное» сходство, которое в пределах вставной декады проявляется очень отчетливо. Иногда сходство между *d*-элементами, соседними по ряду, больше, чем между соседями по группе. Например, железо, кобальт и никель имеют больше общего в свойствах, чем железо, рутений и осмий. Рассмотрим отдельно вставные декады.

Все переходные металлы первой вставной декады обладают большим сходством стехиометрии образуемых ими соединений. Схожи и стереохимические особенности соединений 3*d*-элементов. Чаще всего их атомы обладают тетраэдрической (как в типичных анионах MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) или октаэдрической (как в типичных низших оксидах и галогенидах MnO , CrCl_2 , FeCl_2 или гидратах и аммиакатах $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) координацией. Иногда 3*d*-элементы образуют плоскочетырехугольные комплексы ($\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, CrCl_4^{2-}). Другие типы координации для них малохарактерны.

По мере возрастания степени окисления 3*d*-элемента повышается кислотный характер его оксидов и их окислительная способность:



Так же ведут себя и многие другие производные.

Для 3*d*-элементов состояние окисления меньше двух обнаруживается только в комплексах с π -акцепторными лигандами или в π -комплексах. В остальных случаях низшая степень окисления 3*d*-элементов оказывается равной двум (за исключением Cu). Что же касается высших степеней окисления, то их устойчивость зависит главным образом от положения 3*d*-элемента во вставной декаде. В этом отношении вставную декаду удобно разделить на две части: на ранние и поздние 3*d*-элементы. Ранние 3*d*-элементы, атомы которых имеют валентные электронные конфигурации $4s^2 3d^n$ с $n \leq 5$, проявляют различные степени окисления вплоть до значений, равных номеру группы: Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII). Поздние *d*-элементы ($4s^2 3d^n$ с $n > 5$) проявляют, как правило, лишь невысокие степени окисления. Их известные соединения с высокими степенями окисления, например Fe(VI), Co(IV) и даже Ni(III), очень неустойчивы. Соответствующим образом меняются и свойства 3*d*-элементов в ряду периодической системы. Так, многие низшие соединения ранних 3*d*-элементов (TiO , VO , VCl_2 , TiCl_2) являются сильными восстановителями, тогда как аналогичные соединения для поздних 3*d*-элементов (NiO , CuO ,

NiCl_2 , CuCl_2) наиболее устойчивы. В водных растворах низкозарядные катионы ранних $3d$ -элементов ($\text{Ti}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{V}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$) неустойчивы, наоборот, аналогичные состояния поздних $3d$ -элементов ($\text{Co}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Ni}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$) стабильны. Характерной чертой ранних $3d$ -элементов является образование прочных кислородсодержащих катионов (TiO_2^{2+} , VO_2^+ , CrO_2^{2+}), отсутствующих в химии поздних $3d$ -элементов. По-видимому, решающей причиной здесь является наличие в атомах титана, ванадия, хрома вакансий в $3d$ -состоянии, за счет которых возможно образование дополнительных донорно-акцепторных π -связей $M \leftarrow O$ при участии неподеленных электронных пар кислородных атомов, и отсутствие таких вакансий в атомах железа, кобальта, никеля, меди, где в $3d$ -состоянии атома M появляются во все возрастающем числе электронные пары. Устойчивость высоких степеней окисления ранних $3d$ -элементов проявляется в образовании пероксидных соединений (CrO_5 , CrO_8^{3-} , VO_8^{3-} , VO_7^-), отсутствующих в химии поздних $3d$ -элементов.

Общие принципы изменения свойств переходных металлов во второй ($4d$) и третьей ($5d$) вставных декадах остаются теми же. Специфика состоит в том, что различия в свойствах ранних и поздних металлов вставной декады приглушены и проявляются далеко не так отчетливо, как в химии легких d -элементов.

При «вертикальном» (в пределах той или иной дополнительной подгруппы) сопоставлении свойств переходных металлов выявляется повышение устойчивости высших окисленных форм и понижение стабильности низших степеней окисления при переходе от $3d$ - к $4d$ - и $5d$ -элементам (эта тенденция противоположна для элементов главных подгрупп). Одновременно увеличиваются координационные числа атомов переходных металлов, и становится намного разнообразнее стереохимия их соединений. Приведем несколько примеров: анионы MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TcO_4^- , ReO_4^- не склонны к превращению в восстановленные состояния, тогда как аналогичные CrO_4^{2-} , MnO_4^- являются сильными окислителями. Тяжелые d -элементы часто образуют такие соединения, как RuO_4 , OsO_4 , WCl_6 , PtF_6 , KOsF_6 , K_2ReH_9 , не имеющие аналогов в химии легких d -элементов. В химии $3d$ -элементов очень важны состояния окисления $+2$ и $+3$, для $4d$ - и $5d$ -элементов они не имеют столь большого значения. Достаточно вспомнить неустойчивость двухвалентных соединений рения и технеция (по сравнению с Mn), отсутствие катионных комплексов низковалентных циркония, гафния, ниобия, тантала, молибдена и т. д. Разумеется, вполне определенные и существенные различия между d -элементами разных вставных декад никоим образом не противоречат отражаемой периодическим законом общности свойств переходных металлов в пределах одной и той же дополнительной подгруппы.

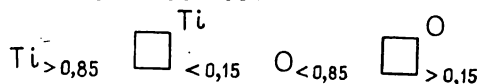
Изменение свойств d -элементов в пределах дополнительной подгруппы немонотонно. Но эти подгруппы включают лишь по три элемента (за исключением Sc , Y , La , Ac , Ti , Zr , Hf , Ku), и поэтому немонотонность не проявляется столь отчетливо, как в

главных подгруппах. К тому же ее причины в химии элементов дополнительных подгрупп выявить значительно труднее, чем в химии элементов главных подгрупп.

2. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

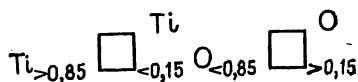
Большое место в химии переходных металлов занимают нестехиометрические соединения (или соединения переменного состава), которые невозможно охарактеризовать на основе представлений о целочисленных степенях окисления составляющих эти соединения элементов. Например, оксид магния как индивидуальное химическое соединение существует только при точном составе MgO , а оксид титана существует в пределах некоторого интервала составов $\text{TiO}_{0,88} - \text{TiO}_{1,20}$. Такой интервал составов, в пределах которого возможна лишь одна структура и изменение состава в пределах которого не приводит к появлению нового соединения (новой фазы), называется *областью гомогенности*. В этой области изменение свойств с составом происходит непрерывно.

В основе теории соединений переменного состава лежат представления о строении реального кристалла. Реальные кристаллы дефектны, и одним из важных типов дефектов кристаллической структуры является наличие вакансий, т. е. отсутствие части атомов в узлах решетки. Так, в структуре оксида титана вакантны 15% позиций, предназначенных для атомов титана, и столько же для атомов кислорода. Решетку оксида титана можно представить себе как совокупность двух субрешеток, составленных соответственно из атомов титана или из атомов кислорода. Когда в каждой такой субрешетке число вакантных позиций одинаково, оксид титана имеет точный стехиометрический состав TiO , но при этом он имеет (в отличие от MgO) дефектную структуру:

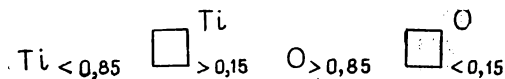


Знаками $\square_{\text{Ti}}^{<0,15}$ и $\square_{\text{O}}^{>0,15}$ символизируют вакансии в суб-

решетке атомов титана и в субрешетке атомов кислорода. При других условиях число вакантных позиций в обеих субрешетках неодинаково. Если позиции, предназначенные атомам титана, заняты больше чем на 85% и число соответствующих вакансий меньше 15%, а позиции, предназначенные кислородным атомам, заняты меньше чем на 85% и число соответствующих вакансий больше 15%, то структура оксида титана имеет вид:



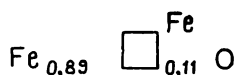
или TiO_{1-x} (например, $\text{TiO}_{0,95}$, $\text{TiO}_{0,88}$ и др.). При обратной ситуации структура оксида титана имеет вид:



или TiO_{1+x} (например, $\text{TiO}_{1,05}$, $\text{TiO}_{1,20}$ и др.).

Ярко выраженным нестехиометрическим соединением является оксид железа FeO_{1+x} , существующий в области гомогенности $\text{FeO}_{1,04}$ — $\text{FeO}_{1,12}$ и неустойчивый при точном стехиометрическом составе FeO . В дефектной кристаллической структуре FeO_{1+x} вакантна часть позиций, предназначенных для атомов железа, и в результате этого нестехиометрический оксид железа (II) имеет относительный избыток кислорода. Его формулу лучше записывать

как $\text{Fe}_{1-y} \boxed{}_y \text{O}$. Например, при составе $\text{FeO}_{1,12}$ структура имеет вид:



Вакантны 11% позиций в субрешетке атомов железа:

Отсутствие некоторой доли атомов металла в кристаллической структуре нестехиометрического оксида должно приводить к валентной ненасыщенности кислородных атомов, контактирующих с вакансиями в субрешетке атомов металла. Поэтому часть атомов металла находится в более высоком валентном состоянии по сравнению с тем, которое отвечает стехиометрическому соединению. В случае нестехиометрического оксида железа (II) большинство атомов железа находится в двухвалентном состоянии, а некоторая их часть — в трехвалентном. Это подтверждается экспериментальными данными, в частности результатами изучения FeO_{1+x} методом спектроскопии. Атомы двух- и трехвалентного железа и вакантные позиции расположены в кристаллической структуре в определенном порядке, отвечающем соседству атомов железа с повышенной валентностью (III) и вакансий.

Итак, кристаллические структуры нестехиометрических соединений всегда включают вакансии (не все позиции в структуре заняты) и содержат разновалентные атомы одного и того же d -элемента. Дефектность структуры и, главное, наличие атомов переходного металла в двух разных валентных состояниях придают нестехиометрическим соединениям особые свойства, среди которых очень интересны электрофизические характеристики (проводимость и т. д.).

В принципе любое твердое соединение, кроме веществ с молекулярной решеткой, может быть соединением переменного состава

хотя бы с очень малым, не регистрируемым обычными методами химического анализа отклонением от стехиометрии. Даже хлорид натрия обнаруживает отклонения от стехиометрии: нагревание его в атмосфере паров натрия приводит к яркому (синему) окрашиванию кристалла из-за внедрения сравнительно небольшого числа атомов натрия в решетку хлорида натрия. По-видимому, по мере повышения чувствительности методов исследования все большее число твердых соединений будут относить к соединениям переменного состава.

Нестехиометрические соединения гораздо более характерны для переходных металлов, чем для непереходных элементов. Объясняется это тем, что соединения переменного состава, в структурах которых сосуществуют разновалентные атомы M , могут быть устойчивыми лишь при условии одновременной устойчивости этих разновалентных состояний центральных атомов. Последнее характерно именно для переходных металлов и нетипично для непереходных элементов. Поэтому наиболее яркие и многочисленные примеры соединений переменного состава встречаются именно в химии d -элементов.

3. КЛАСТЕРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Переходные металлы образуют очень интересные соединения, в которых наряду со связями между атомами металла и лигандами ($M-L$) существуют связи непосредственно между атомами металла ($M-M$). Сравнительно недавно такие соединения считались необычными, но сейчас выяснено, что практически нет ни одного d -элемента, для которого не было бы известно хотя бы по одному такому соединению. В химии некоторых тяжелых d -элементов тенденция к образованию соединений со связями $M-M$ является важнейшим свойством.

Особый интерес представляют соединения d -элементов, в структурах которых образование прочных связей $M-M$ вызывает возникновение так называемых кластеров¹. Кластером называют группировку из нескольких связанных друг с другом атомов металла ($M_2, M_3, M_4, M_5, M_6, M_7$) в обрамлении лигандов. Химия кластерных соединений, обладающих специфическими (подчас неожиданными и уникальными) свойствами, в последнее время развивается очень интенсивно, и к настоящему времени кластеры обнаружены в соединениях самых разных типов. Кластерные структуры наиболее характерны для галогенидов, оксидов, сульфидов, карбониллов переходных металлов, а также для таких их соединений, где лигандами являются производные фосфина PR_3 , карбоксилатные анионы $[O_2CR]^-$, нитрозильная группа NO , циклопентадиенил C_5H_5 и многие другие частицы. Кластеры сущест-

¹ Cluster (англ.). — рой, гроздь, группа.

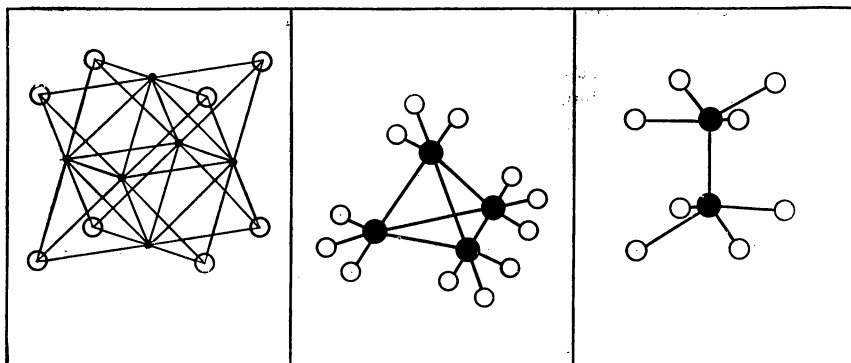


Рис. 35. Молекулярные структуры кластеров Mo_6Cl_8 , $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$.

вуют в виде квазиизолированных фрагментов в молекулярных кристаллах ($\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$), в виде структурных фрагментов, соединенных друг с другом мостиковыми лигандами, в координационных кристаллах (Mo_6Cl_8 в $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$, $\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}$ в $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$) и в виде многоатомных узлов в квазионных кристаллах ($\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$ в $\text{K}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$, $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ в $\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$), в виде свободных молекул ($\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Re_3Cl_9), и, вероятно, они могут быть фрагментами сложных элементоорганических соединений. Стереохимия кластеров очень разнообразна (рис. 35) и часто отвечает высоким координационным числам каждого атома M в кластере. В частности, координационное число атомов молибдена в кластерном хлориде $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ равно 9.

Кластеры возникают в формально низковалентных соединениях d -элементов, т. е. при условии, что только часть валентных электронов каждого атома M занята в связях с лигандами; остальные валентные электроны образуют связи $M-M$. Например, в кластерном хлориде $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ из тридцати шести валентных электронов шести атомов молибдена (Mo здесь формально двухвалентен) только двенадцать участвуют в связывании с атомами хлора, а двадцать четыре электрона образуют двенадцать двухцентровых двухэлектронных связей $M-M$ в октаэдрическом металл-кластере Mo_6 . В карбонильном кластере $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ из тридцати шести валентных электронов четырех атомов формально нульвалентного иридия в связях с лигандами участвуют двадцать четыре, а двенадцать электронов образуют шесть двухцентровых двухэлектронных связей в тетраэдрическом металл-кластере Ir_4 . В двухъядерном хлоридном анионе $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ из четырнадцати валентных электронов формально трехвалентного рения и двух электронов, принадлежащих аниону в целом (т. е. из $16 \bar{e}$), восемь электронов реализуют связи с лигандами, а остальные восемь электронов участвуют в образовании очень прочной четверной по своей кратности ($\sigma + \pi_1 + \pi_2 + \delta$) двухцентровой связи $M-M$.

К тому же следует учесть, что кластеры образуются главным образом в соединениях тех переходных металлов, которые имеют высокие энергии атомизации.

Оба указанных фактора объясняют, почему кластерообразование наиболее характерно для $4d$ - и $5d$ -элементов (а не $3d$ -), занимающих места в средней части своих вставных декад: Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir. Наибольшей способностью к образованию кластеров обладает молибден, причем эта способность простирается на соединения с самыми разнообразными по свойствам лигандами.

Образование кластеров в соединениях переходных металлов придает этим соединениям, как уже указывалось, совершенно особые свойства. И среди таких свойств большой интерес вызывает способность кластерных структур выступать в роли эффективных катализаторов многочисленных и весьма разнообразных реакций.

УКАЗАТЕЛЬ

А

- Аквокомплексы 209, 210, 211
Актиноиды 46, 51, 59
Амфотерность 185, 186, 188
Аналогия вертикальная 67
— диагональная 67, 68, 69
— горизонтальная 67, 68
Антибатность 195
Атомов невозбужденное состояние 51
— электронное строение 51, 62
— энергетическое состояние 38
— эффективный размер 35

Б

- Бальхаузен К. 221
Бете Г. 221
Бор Н. 19, 38, 47, 70
Бренстед И. Н. 191
де Бройль Л. 19, 20
ван ден Брук А. 8, 9

В

- Валентность атомов 118, 119, 120, 121, 122, 124
Ван-Флек Д. 221
Взаимодействие ван-дер-ваальсово 169, 170
— межэлектронное 37, 56
транс-Влияние 215, 216, 217, 218, 219, 220
цис-Влияние 220
Водородный показатель 175

Г

- Гайзенберг В. 20
Гамма-резонанс ядерный 72
Гибридизация атомных орбиталей 87, 89, 115
Гидрокомплексы 209, 210
Гипотеза Аррениуса 190
Гоудсмит С. 26

Д

- Деберейнер И. 5
Дирак П. 20
Дуализм корпускулярно-волновой 71

З

- Закон периодический 7, 9, 16, 42, 43, 44, 51, 70
— разбавления 178, 183
Запрет Паули 42, 76, 92
Заряд ядра эффективный 9, 17
Заряда ядерного увеличения 43
Зоммерфельд А. 19

И

- транс*-Изомер 216
цис-транс-Изомерия 206
Изомерия геометрическая (пространственная) 206, 207
— гидратная 205
— ионизационная 205
— координационная 205
— лигандов (конформационная) 206
— оптическая 207
— связей 206
Индикаторы 176
Ионное произведение воды 174, 175, 182, 183
Иоргенсен К. 221

К

- Кластеры 255, 256
Клечковский В. М. 53
Колебания валентные 80
— деформационные 80
Комплексообразователи 198
Константа диссоциации 177, 179, 180, 181, 182, 183, 184
— равновесия 174, 183, 184, 193
— Фарадея 132

Конфигураций электронных периодич-
ность 67

Конфигурация электронная 39, 60,
61, 62, 64, 161

— — замкнутая 58

Коттон Ф. 230

Кратность связей 121, 122, 123, 125, 126

Л

Лантаноиды 46, 51, 59

Лиганды 198, 203, 204, 221

— амбидентатные 206

— координированные 211

— монодентатные 199

— полидентатные 199, 200

— хелатные 200

Лоури Т. М. 191

М

Майер Л. 5, 7

Малликен Р. 12, 115

Менделеев Д. И. 6, 7, 8, 42, 44, 45,
66, 67

Металлы переходные 47, 59, 61, 62, 238

— — (*d*-элементы) 249, 250, 252, 255

Метод валентных связей 86, 90, 92,
101, 220, 221

— молекулярных орбиталей 92, 93,
101, 102, 220, 221, 227

— рентгеновский 72

— рентгеноэлектронной спектроско-
пии 72

— фотоэлектронной спектроскопии 72

Методы резонансные 71

Модель локализованных электронных
пар 109, 110, 111, 115

— максимального перекрывания 115,
116

— орбитально-дефицитных связей 116,
118

Мозли Г. 8

Молекул пространственные конфигу-
рации 111, 112

Молекулы амфипротные 188

— гетероядерные 98

— гомоядерные 97, 98,

— изоэлектронные 99, 124

Момент дипольный 163, 164

Н

Непереходный элемент 116, 117

Номер атомный 66

Ньюлендс Д. 6

О

Облако электронное 22, 23, 24, 27, 29, 30

Область гомогенности 253

Оболочка атома слоистая 39

— электронная 66

— — незамкнутая 35

— — замкнутая 35, 56

Одлинг 5

Орбиталей проникающая способность
34

— энергетическая последовательность
52, 53, 54, 56

— эффективный размер 35

Орбитали атомные 23, 24, 25, 26, 28,
30, 33, 34, 37, 38, 40, 41, 53, 78

— вакантные 58

— вырожденные 35, 36

— гибридные 161, 231

— молекулярные 95

Орбитали молекулярные вырожденные
93

— — локализованные 115

— — невырожденные 93

— — несвязывающие 94, 95, 96, 161,
172

— — разрыхляющие 98, 100, 101, 102,
105, 172

— — связывающие 94, 95, 96, 98, 100,
102, 105, 161, 172

— экстравалентные 235

Оргел Л. 221

Оствальд В. 178

П

Периодичность вторичная 230, 241, 245

Плотности электронной распределение
33, 34

— — сдвиг 170

Плотность зарядовая 22, 32, 54

— электронная 24, 32, 35, 75, 82, 83
84, 94, 101

Поверхности узловые 33, 34

Полинг Л. 11, 81, 87, 115

Полимерия координационная 205

Последовательность энергетическая 59, 65, 97
 Постоянная Планка 20, 26
 Потенциал ионизации 69
 Потенциалы окислительные 9, 16, 131, 132, 134, 141, 142, 144
 Правила Хунда 41, 226
 Правило четности 236, 237
 Принцип Гиббса 131
 — изоэлектронности 99
 — исключения 38
 — неопределенности 21, 22
 — Паули 38, 39, 43, 56, 70, 86, 96
 Принцип периодичности 42
 — Полинга 85
 Производство растворимости 185
 Процессы диспропорционирования (дисмутации) 130
 — конпропорционирования (конмутации) 129, 130

Р

Реакции аутопротолитические 174, 175, 188, 193
 — внутримолекулярные 129
 — внутрисферного замещения 187
 — гидролиза 182, 183, 184
 — диспропорционирования 155, 156, 159, 160
 — межмолекулярные 129
 — окислительно-восстановительные 128, 129, 130, 143, 156
 — протолитические 187, 188, 189, 190, 193, 194
 Редокс-реакции 128
 Резерфорд Э. 19, 42
 Резонанс электронный парамагнитный 72
 — ядерный магнитный 72
 Радиус атома ковалентный 79, 80
 Радиусы атома орбитальные 13
 — атомные 9, 12
 — ван-дер-ваальсовы 13, 79
 — орбитальные 35
 Растворитель амфипротный 188, 194
 Растворы буферные 180, 181, 182
 Распределение орбиталей вырожденных 42

Расстояние междядерное 12
 Ряд напряжений металлов 142

С

Свободная энергия Гиббса 130, 131, 132
 Свойства химических элементов 9
 Связей силовая постоянная 79
 — химических классификация 74, 75
 — — локализация 73, 74
 — — направленность 108
 π -Связи 75, 76, 90, 91
 σ -Связи 75, 76, 89, 90
 Связи двухцентровой кратность 95
 — дипольный момент 80, 82, 83
 — длина 78, 79, 80, 81, 84, 85
 — кратность 81
 Связь валентная 75
 — водородная 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 189, 198
 — гипервалентная 244, 245
 — г-тереоатомная 11, 80
 — гипервалентная 104, 105, 106, 107, 117
 — гомеоатомная 11, 80
 — дативная 75, 116
 — двойная 91
 — двухэлектронная двухцентровая 75, 76, 78, 79, 92
 — делокализованная 73, 74, 75
 — донорно-акцепторная 75, 86, 116, 121, 123, 124, 126, 169, 171, 189, 197, 200, 252
 — ковалентная 200
 — координационная 197, 198, 250
 — мостиковая 17
 — орбитальная 75
 Связь орбитально-дефицитная 171
 — ординарная 76, 91
 — химическая 71
 Сиборг Г. 19, 44, 47
 Системы молекулярные квазиизолированные 71
 Слои сабвалентные (подвалентные) 239, 240
 — электронные 39
 Соединения внутрикомплексные 201
 — комплексные 198, 220
 — переменного состава (нестехиометрические) 253, 254, 255

Состояния сабвалентные 65
Спектрохимический ряд лигандов 225
Спин электрона 38, 43
Степень диссоциации 177, 178, 179
— ионности 79, 80, 81, 82, 84, 99, 163
— окисления 9, 14, 15, 68, 69, 119, 127
Стереоиomerия 206, 207
Сtereoхимия комплексов 227
Сфера внутренняя координационная 198

Т

Теория делокализованных молекулярных орбиталей 120, 121
— квантовомеханическая 53, 64, 70, 73
— координационная Вернера 198
— координационной связи 227
— кристаллического поля 221, 224, 225, 226, 227
— локализованных связей 119, 120
— направленных валентностей 88
— полной гибридизации 231, 233, 243
— поля лигандов 227
— протонная 191, 192, 193, 196
— стереохимии 108
— трехцентровых связей (концепция гипервалентных связей) 232, 237, 244
— химических связей 71, 86
— электронная Льюиса 196, 197
— электронного строения 71, 72, 73, 74
Терм 222, 224, 226

У

Увеличение числа электронов 43
Уилкинсон Д. 230
Уленбек Г. 26
Уравнение Нернста 137, 138, 139, 144
— Шредингера 20, 23, 28, 29, 30

Ф

Фок В. А. 43

Х

Характеристичность связей 85, 86

Ч

Числа главного квантового значения 36, 39, 52

Числа квантовые 38, 40, 41
— атомных орбиталей 39
Число квантовое главное 23, 24, 25, 29, 30, 34, 54, 64, 67
— орбитальное 24, 25, 27, 30, 34, 52, 64
— спиновое 26
— магнитное 25, 29
— координационное 202
— электронов на атомной орбитали 40, 41
— слоя 40, 41
Чугаев Л. А. 7

Ш

де Шанкуртуа А. 6
Шредингер Э. 20

Э

Эквивалентность энергетическая 35
Электронные облака 78
Электроны спаренные 38
Электроотрицательность 179
— атома 9, 11, 12, 81
— орбитальная 12
Элементы непреходные 47, 59, 62, 63
— переходные 230, 233, 235, 236, 241, 242, 243
— редкоземельные 46, 62
— типические 97, 98
— трансурановые 61
— сверхтяжелые 64, 65
Энантиомеры 207
Энергия активации 14, 78, 189, 190
— атомизации 9, 14
— ионизации атомов 9, 10, 23, 47
— орбитальная 36, 37, 52, 54
Энергия разрыва связи 77
— связи 23, 24, 76, 78
— сольватации протона 194, 195
— сродства атомов к электрону 9, 10, 11, 12
транс-Эффект 215
Эффект инертной пары 243, 245
— интерференционный 72, 73
— трансляция 214, 219
— Штарка 222

Приложение

Таблица 1

Радиусы атомов и ионов элементов

Периоды	Группы периодической системы									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
I	H 0,046							He 0,122		
II	Li 0,156 0,068	Be 0,111 0,034	B 0,089 (0,020)	C 0,077 (0,019)	N 0,074 (0,015)	O 0,073 (0,009)	F 0,072 (0,007)	Ne 0,160		
III	Na 0,192 0,098	Mg 0,160 0,075	Al 0,143 0,057	Si 0,117 (0,039)	P 0,111 (0,034)	S 0,104 (0,029)	Cl 0,099 (0,026)	Ar 0,192		
IV	K 0,238 0,133	Ca 0,197 0,106	Sc 0,164 0,083	Ti 0,145 0,064	V 0,136 0,059	Cr 0,128 0,035	Mn 0,131 0,046	Fe 0,127 0,067	Co 0,125 0,064	Ni 0,124 0,074
	Cu 0,128 0,096	Zn 0,139 0,083	Ga 0,139 0,062	Ge 0,139 0,044	As 0,148 0,047	Se 0,116 (0,035)	Br 0,114 (0,039)	Kr 0,198		
V	Rb 0,250 0,149	Sr 0,215 0,120	Y 0,180 0,096	Zr 0,159 0,082	Nb 0,147 0,066	Mo 0,140 0,065	Tc 0,136 0,056	Ru 0,132 0,062	Rh 0,134 0,065	Pd 0,137 0,064
	Ag 0,144 0,113	Cd 0,156 0,100	In 0,166 0,092	Sn 0,158 0,067	Sb 0,161 0,062	Te 0,143 (0,056)	I 0,136 (0,050)	Xe 0,218		
VI	Cs 0,270 0,165	Ba 0,224 0,140	La 0,186 0,099	Hf 0,157 0,082	Ta 0,147 0,066	W 0,141 0,065	Re 0,137 0,052	Os 0,134 0,065	Ir 0,135 0,065	Pt 0,138 0,064
	Au 0,144 0,137	Hg 0,160 0,112	Tl 0,170 0,105	Pb 0,174 0,076	Bi 0,182 0,074					

Примечание. Подчеркнуты радиусы для ковалентных структур, остальные — радиусы атомов в металлических структурах. Верхняя цифра под символом элемента — радиус атома, нижняя — радиус иона (нм).

Данные по ионизации элементов

z	Элемент	Потенциалы ионизации атомов, эВ			Молярная энергия ионизации, кДж/моль		
		I_1	I_2	I_3	E_1	E_2	E_3
1	H	13,599	—	—	1312,1	—	—
2	He	24,588	54,418	—	2372,3	5250,5	—
3	Li	5,392	75,641	122,42	520,2	7298,2	11 812
4	Be	9,323	18,211	153,85	899,5	1757,1	14 844
5	B	8,298	25,156	37,92	800,6	2427,2	3 659
6	C	11,260	24,383	47,87	1086,4	2352,6	4 619
7	N	14,534	29,602	47,43	1402,3	2856,1	4 576
8	O	13,618	35,118	54,89	1313,9	3388,4	5 296
9	F	17,423	34,987	62,65	1681,1	3375,7	6 045
10	Ne	21,565	41,08	63,5	2080,7	3963,6	$6,13 \cdot 10^3$
11	Na	5,139	47,304	71,65	495,8	4564,1	6913
12	Mg	7,646	15,035	80,12	737,7	1450,7	7730
13	Al	5,986	18,828	28,44	577,6	1816,6	2744
14	Si	8,152	16,342	33,46	786,5	1576,8	3228
15	P	10,487	19,73	30,16	1011,8	1904	2910
16	S	10,360	23,35	35,0	999,6	2253	$3,38 \cdot 10^3$
17	Cl	12,968	23,80	39,9	1251,2	2296	$3,85 \cdot 10^3$
18	Ar	15,760	27,63	40,90	1520,3	2666	3946
19	K	4,341	31,820	46	418,8	3070,1	$4,4 \cdot 10^3$
20	Ca	6,113	11,871	51,21	589,8	1145,4	4941
21	Sc	6,562	12,80	24,75	633,1	1235	2388
22	Ti	6,82	13,58	27,5	658	1310	$2,65 \cdot 10^3$
23	V	6,740	14,21	29,3	650,3	1372	$2,83 \cdot 10^3$
24	Cr	6,765	16,50	31,0	652,7	1592	$2,99 \cdot 10^3$
25	Mn	7,435	15,640	33,69	717,4	1509,0	3251
26	Fe	7,893	16,183	30,64	761,6	1561,4	2956
27	Co	7,87	17,06	33,49	759	1646	3231
28	Ni	7,635	18,15	35,16	736,7	1751	3392
29	Cu	7,726	20,292	36,83	745,4	1957,9	3554
30	Zn	9,394	17,964	39,70	906,4	1733,3	3830
31	Ga	5,998	20,514	30,70	578,7	1979,3	2962
32	Ge	7,900	15,935	34,21	762,2	1537,5	3301
33	As	9,82	18,62	28,34	947	1797	2734
34	Se	9,752	21,19	32,0	940,9	2045	$3,09 \cdot 10^3$
35	Br	11,84	21,80	35,9	1142	2103	$3,46 \cdot 10^3$
36	Kr	14,000	24,37	36,9	1350,8	2351	$3,56 \cdot 10^3$
37	Rb	4,177	27,5	40	403,0	$2,65 \cdot 10^3$	3900
38	Sr	5,694	11,030	43,6	549,4	1064,2	4210

z	Эле- мент	Потенциалы ионизации атомов, эВ			Молярная энергия ионизации, кДж/моль		
		I_1	I_2	I_3	E_1	E_2	E_3
39	Y	6,217	12,24	20,5	599,8	1181	1980
40	Zr	6,837	13,13	22,98	659,7	1267	2217
41	Nb	6,882	14,32	25	664,0	1382	2400
42	Mo	7,10	16,15	27,13	685	1558	2618
43	Tc	7,28	15,26	32	702	1472	3100
44	Ru	7,366	16,76	28,46	710,7	1617	2746
45	Rh	7,46	18,08	31,05	720	1744	2996
46	Pd	8,336	19,43	32,9	804,3	1875	3170
47	Ag	7,576	21,487	34,82	731,0	2073,2	3360
48	Cd	8,994	16,908	37,5	867,8	1631,4	3610
49	In	5,786	18,870	28,0	558,3	1820,7	2700
50	Sn	7,344	14,632	30,49	708,6	1411,8	2942
51	Sb	8,64	16,5	25,3	834	1590	2440
52	Te	9,010	18,6	31	869,3	1790	3000
53	I	10,451	19,100	—	008,4	1842,9	—
54	Xe	12,130	21,25	32,1	1170,4	2050	3100
55	Cs	3,894	25,1	—	1375,7	2420	—
56	Ba	5,211	10,004	37	502,8	965,2	3600
57	La	5,577	11,06	19,17	538,1	1067	1850
58	Ce	5,47	10,85	19,5	528	1047	1880
59	Pr	5,42	10,55	—	523	1018	—
60	Nd	5,49	10,72	—	530	1034	—
61	Pm	5,55	10,90	—	535	1052	—
62	Sm	5,63	11,07	—	543	1068	—
63	Eu	5,664	11,25	—	546,5	1085	—
64	Gd	6,16	12,1	—	594	1170	—
65	Tb	5,85	11,52	—	564	1112	—
66	Dy	5,93	11,67	—	572	1126	—
67	Ho	6,02	11,80	—	581	1139	—
68	Fr	6,10	11,93	—	589	1151	—
69	Tm	6,181	12,05	—	596,4	1163	—
70	Yb	6,25	12,18	—	603	1175	—
71	Lu	5,426	13,9	—	523,5	1340	—
72	Hf	7,5	14,9	—	720	1440	—
73	Ta	7,89	16,2	—	761	1560	—
74	W	7,98	17,7	—	770	1710	—
75	Re	7,88	16,6	—	760	1600	—
76	Os	8,5	17	—	8200	1600	—
77	Ir	9,1	17,0	—	880	1640	—

Продолжение табл. 2

Z	Эле- мент	Потенциалы ионизации атомов, эВ			Молярная энергия ионизации, кДж/моль		
		I_1	I_2	I_3	E_1	E_2	E_3
78	Pt	8,9	18,563	—	860	1791,1	—
79	Au	9,226	20,5	—	890,2	1980	—
80	Hg	10,438	18,756	—	1007,1	1809,7	—
81	Tl	6,108	20,428	—	589,3	1971,0	—
82	Pb	7,417	15,032	—	715,6	1450,4	—
83	Bi	7,287	16,74	—	703,1	1615	—
84	Po	8,43	19,4	—	813	1870	—
85	At	9,2	20,1	—	890	1940	—
86	Rn	10,749	—	—	1037,1	—	—
87	Fr	3,98	—	—	384	—	—
88	Ra	5,279	10,147	—	509,3	979,0	—
89	Ac	5,1	12,06	—	490	1164	—
90	Th	6,1	11,5	—	590	1110	—
91	Pa	5,9	—	—	570	—	—
92	U	6,19	11,6	—	597	1120	—
93	Np	6,2	—	—	600	—	—
94	Pu	6,06	—	—	585	—	—
95	Am	5,99	—	—	578	—	—
96	Cm	6,09	—	—	588	—	—
97	Bk	6,30	—	—	608	—	—
98	Cf	6,4	—	—	6200	—	—
99	Es	6,5	—	—	6300	—	—
100	Fm	6,6	—	—	6400	—	—
101	Md	6,7	—	—	6500	—	—
102	(No)	6,8	—	—	6600	—	—

Электроотрицательности элементов

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIIIB	IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H 2,20	Be 1,47									B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10	He
Li 0,97	1,57									2,04	2,55	3,04	3,44	3,98	Ne
0,98	1,46									2,01	2,63	2,33	3,17	3,91	
0,94										Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na 1,01	1,23									1,47	1,74	2,06	2,44	2,83	
0,93	1,31									1,61	1,90	2,19	2,58	3,16	
0,93	1,32									1,81	2,44	1,81	2,41	3,00	
K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0,91	1,04	1,20	1,32	1,45	1,56	1,60	1,64	1,75	1,75	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,91	1,90	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96	
0,80									1,36	1,95		1,75	2,23	2,76	
Rb	Sr	V	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Pb	Ag	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0,89	0,99	1,11	1,22	1,23	1,30	1,36	1,42	1,35	1,42	1,46	1,72	1,82	2,01	2,21	

[illegible]

Пр и м е ч а н и е. Значения, набранные полужирным, получены с использованием формулы (z^* — эффективный заряд ядра) Олбрета — Рохова $\chi_A = e^2 z^*/2$; значения, набранные курсивом, определены методом Полинга: $\chi_A - \chi_B = K^{1/2}$ ($K = 23^{-1/2}$; $\Delta = E_{AB} - \sqrt{E_{AA}E_{BB}}$); набранные светлым, рассчитаны методом Маллиkena $\chi = (I + A)/2$; I — потенциал ионизации; A — сродство к электрону.

Соединения благородных элементов

Формула	Степень окисления	Температура плавления, °C	Физическое состояние, устойчивость	Структура молекулы
KrF ₂	II	Сублимируется при температуре ниже 0°C	Белое кристаллическое вещество. Разлагается при комнатной температуре. Гидролизуется	—
KrF ₂ ·2SbF ₅	II	—	Более устойчив, чем KrF ₂	—
KrF ₄	IV	—78	Неустойчив	—
XeF ₂	II	140	Бесцветные кристаллы: гидролизуются до Xe+O ₂	—
XeF ₂ ·2SbF ₅	I	63	Твердое желтое вещество	—
XeF ₄	IV	114	Устойчив, ΔH ₂₉₈ = —285,6 кДж/моль	Плоская
XeOF ₂	IV	90	Бесцветные кристаллы. Неустойчив	—
XeF ₆	VI	47,7	Бесцветные кристаллы. Устойчив, ΔH ₂₉₈ = —403 кДж/моль	Октаэдр (искаженный)
XeO ₃	VI	—	Бесцветные кристаллы. Взрывчат. ΔH ₂₉₈ = +403 кДж/моль	Тригональная пирамида
XeOF ₄	V	—28	Бесцветная жидкость. Устойчивая	Квадратная пирамида
Cs ₂ XeF ₈	VI	—	Твердое желтое вещество. Устойчиво до 400°C	—
XeO ₄	VIII	—	Бесцветный газ. Неустойчив, взрывчат	Тетраэдр
XeO ₆ ⁴⁻ , [H ₄ XeO ₆]	VIII	—	Бесцветные соли	Октаэдр
RnF ₂	II	—	—	—
RnF _x (RnF ₂ ; RnF ₄ ; RnF ₆)	(?)	Возгоняется при 250°C	Твердое, устойчивое вещество	—

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Принцип периодичности	5
1. К истории открытия периодического закона	—
2. Периодический закон Д. И. Менделеева	7
3. Периодические свойства химических элементов	9
4. Периодический закон — основа химической систематики	16
Глава 2. Введение в теорию электронного строения атомов	19
1. Состояние электронов в атомах	—
2. Квантовые числа электронов в атомах	23
3. Пространственные и энергетические характеристики электронов в атомах	27
4. Принцип Паули для многоэлектронных атомов	38
Глава 3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	44
1. Структура системы элементов	—
2. Периодическая система элементов и электронное строение атомов	51
3. Положение химического элемента в периодической системе как его важнейшая характеристика.	66
4. Вертикальные, горизонтальные и диагональные аналоги в периодической системе элементов	67
Глава 4. Введение в теорию электронного строения молекул	71
1. Химические связи в молекулах	—
2. Классификация химических связей	74
3. Свойства химических связей	76
4. Два основных метода теории химической связи	86
5. Направленность химических связей (введение в неорганическую стереохимию)	108
6. Валентность атомов в молекулах	118
Глава 5. Окислительно-восстановительные реакции	127
1. Окислители и восстановители в химических процессах	—
2. Классификация окислительно-восстановительных реакций	129
3. Окислительно-восстановительные реакции в водных растворах, окислительные потенциалы	130
4. Влияние среды на окислительно-восстановительные реакции	143
5. Условия существования ионов в водных растворах	150
6. Взаимодействие простых веществ с водными растворами	156
Глава 6. Вода и водные растворы электролитов	161
1. Структура воды и водородная связь	—
2. Природа водородной связи	166

3. Равновесные процессы в водных растворах электролитов	174
4. Амфотерные гидроксиды и их поведение в водных растворах	185
5. Протолитические реакции	188
6. Теория кислот и оснований	190
Глава 7. Комплексные соединения	198
1. Понятие комплексного соединения	—
2. Изомерия комплексных соединений	205
3. Комплексные ионы в водных растворах	207
4. Кислотно-основные свойства комплексов	209
5. Реакции замещения в комплексах	210
6. Взаимное влияние лигандов в комплексах	214
7. Электронная структура и стереохимия комплексных соединений	220
Глава 8. Введение в химию непереходных элементов	230
1. Общая характеристика непереходных элементов	—
2. Правило четности	236
3. Вторичная периодичность	238
4. Особенности химии фтора и кислорода	246
Глава 9. Введение в химию переходных металлов	249
1. Общая характеристика переходных металлов	—
2. Нестехиометрические соединения	253
3. Кластерные соединения	255
Указатель	258
<i>Приложение</i>	<i>262</i>

Корольков Дмитрий Васильевич

**ОСНОВЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Редактор Л. И. Соколова
Художественный редактор Л. Г. Бакушева
Технический редактор Н. Н. Бажанова
Корректоры Н. И. Новикова, Т. А. Кузнецова

ИБ № 5857

Сдано в набор 25.03.81. Подписано к печати 1.10.81. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. типограф. № 2.
Гарнит. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 17. Усл. кр. огт. 17,19.
Уч.-изд. л. 17,7. Тираж 109.000 экз. Заказ № 1786. Цена 65 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного
комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Москва,
3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с матриц ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного
Знамени Первой Образцовой типографии имени А. А. Жданова в областной типографии
управления издательств, полиграфии и книжной торговли Ивановского облисполкома,
153628, г. Иваново, ул. Типографская, 6.

Корольков Д. В.

К 68 Основы неорганической химии: Пособие для учителей.—
М.: Просвещение, 1982.— 271 с., ил.

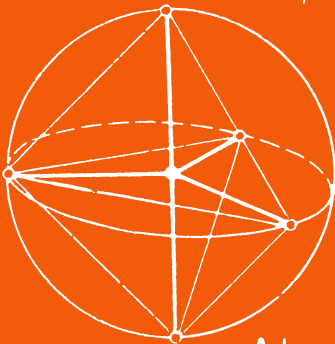
В книге изложены теоретические начала неорганической химии: принцип периодичности, электронное строение атомов и молекул, природа химической связи, окислительно-восстановительные процессы и протолитические реакции с участием кислот и оснований, комплексные соединения, систематика свойств непереходных элементов и переходных металлов в свете периодического закона. В книге нашли свое отражение новые взгляды на природу неорганических соединений, которые сформировались в последние 10—15 лет и которые способствовали переходу неорганической химии на более высокий уровень строгих и стройных представлений.

К $\frac{60501-843}{103(03)-82}$ 136-82 4306011400

ББК 74.265.7
540(07)



AL_4E



AL_5



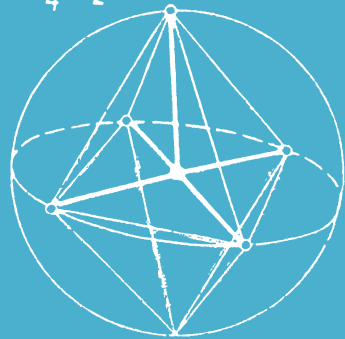
AL_6



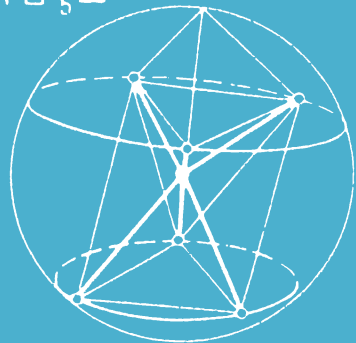
AL_7



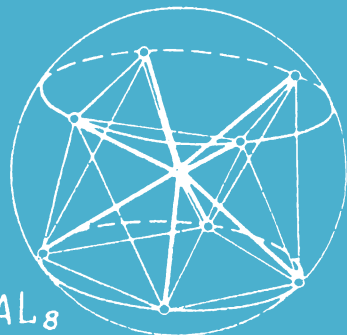
AL_4E_2



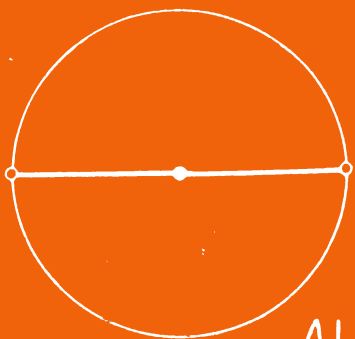
AL_5E



AL_6E



AL_8



AL_2



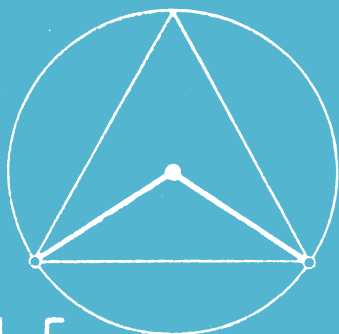
AL_2E_2



AL_3



AL_2E_2



AL_2E



AL_2E_3



AL_3E



AL_4

65 коп.

