М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ
С. И. ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов

МОСКВА
«ХИМИЯ»
1981

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

(ДЛИННОПЕРИОДНЫЙ

IA																
1 **H** 1,0079	IIA															
3 **Li** 6,941	4 **Be** 9,01218															
11 **Na** 22,9898	12 **Mg** 24,305	IIIB														
19 **K** 39,0983	20 **Ca** 40,08	21 **Sc** 44,9559														
37 **Rb** 85,4678	38 **Sr** 87,62	39 **Y** 88,9059														
55 **Cs** 132,9054	56 **Ba** 137,33	57 **La** 138,91	58 **Ce** 140,12	59 **Pr** 140,9077	60 **Nd** 144,24	61 **Pm** [145]	62 **Sm** 150,4	63 **Eu** 151,96	64 **Gd** 157,25	65 **Tb** 158,9254	66 **Dy** 162,50	67 **Ho** 164,9304	68 **Er** 167,26	69 **Tm** 168,9342	70 **Yb** 173,04	71 **Lu** 174,967
87 **Fr** [223]	88 **Ra** 226,0254	89 **Ac** [227]	90 **Th** 232,0381	91 **Pa** 231,0359	92 **U** 238,029	93 **Np** 237,0482	94 **Pu** [244]	95 **Am** [243]	96 **Cm** [247]	97 **Bk** [247]	98 **Cf** [251]	99 **Es** [254]	100 **Fm** [257]	101 **Md** [258]	102 **(No)** [255]	103 **(Lr)** [256]
s		**d**	**f**													

ЛАНТАНОИДЫ (57-71)

АКТИНОИДЫ (89-103)

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

1. **H**	1s	18. **K**	[K][L] $3s^2 3p^6$	4s	37. **Rb**	[K][L][M] $4s^2 4p^6$	5s
2. **He**	$[1s^2]$	20. **Ca**	[K][L] $3s^2 3p^6$	$4s^2$	38. **Sr**	[K][L][M] " "	$5s^2$
3. **Li**	[K] 2s	21. **Sc**	[K][L] $3s^2 3p^6 3d$	"	39. **Y**	[K][L][M] " " 4d	$5s^2$
4. **Be**	[K] $2s^2$	22. **Ti**	[K][L] " " $3d^2$	$4s^2$	40. **Zr**	[K][L][M] " " $4d^2$	"
5. **B**	[K] $2s^2 2p$	23. **V**	[K][L] " " $3d^3$	$4s^2$	41. **Nb**	[K][L][M] " " $4d^4$	5s
6. **C**	[K] $2s^2 2p^2$	24. **Cr**	[K][L] " " $3d^5$	4s	42. **Mo**	[K][L][M] " " $4d^5$	
7. **N**	[K] $2s^2 2p^3$	25. **Mn**	[K][L] " " "	$4s^2$	43. **Tc**	[K][L][M] " " $4d^5$	$5s^2$
8. **O**	[K] $2s^2 2p^4$	26. **Fe**	[K][L] " " $3d^6$	$4s^2$	44. **Ru**	[K][L][M] " " $4d^7$	5s
9. **F**	[K] $2s^2 2p^5$	27. **Co**	[K][L] " " $3d^7$	$4s^2$	45. **Rh**	[K][L][M] " " $4d^8$	5s
10. **Ne**	$[K\ 2s^2 2p^6]$	28. **Ni**	[K][L] " " $3d^8$	$4s^2$	48. **Pd**	[K][L][M] " " $4d^{10}$	
11. **Na**	[K][L] 3s	29. **Cu**	[K][L] $3s^2 3p^6 3d^{10}$	4s	47. **Ag**	[K][L][M] " " "	5s
12. **Mg**	[K][L] $3s^2$	30. **Zn**	[K][L][M]	$4s^2$	48. **Cd**	[K][L][M] " " "	$5s^2$
13. **Al**	[K][L] $3s^2 3p$	31. **Ga**	[K][L][M] "	4p	49. **In**	[K][L][M] " " " "	5p
14. **Si**	[K][L] $3s^2 3p^2$	32. **Ge**	[K][L][M] "	$4p^2$	50. **Sn**	[K][L][M] " " " "	$5p^2$
15. **P**	[K][L] $3s^2 3p^3$	33. **As**	[K][L][M] "	$4p^3$	51. **Sb**	[K][L][M] " " " "	$5p^3$
16. **S**	[K][L] $3s^2 3p^4$	34. **Se**	[K][L][M] "	$4p^4$	52. **Te**	[K][L][M] " " " "	$5p^4$
17. **Cl**	[K][L] $3s^2 3p^5$	35. **Br**	[K][L][M] "	$4p^5$	53. **I**	[K][L][M] " " " "	$5p^5$
18. **Ar**	[K][L] $3s^2 3p^6$	36. **Kr**	[K][L][M] "	$4p^6$	54. **Xe**	[K][L][M] " " " "	$5p^6$

ЭЛЕМЕНТОВ Д·И·МЕНДЕЛЕЕВА

ВАРИАНТ)

									VIIA	VIIIA	ПЕРИОД
										2 He 4,0028	1
									9 F 18,9984	10 Ne 20,179	2
IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,06	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948	3
22 Ti 47,90	23 V 50,9415	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,70	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80	4
40 Zr 91,22	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9062	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,4	47 Ag 107,868	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9045	54 Xe 131,30	5
72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,85	75 Re 186,207	76 Os 190,2	77 Ir 192,22	78 Pt 195,09	79 Au 196,9665	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	6
104 Ku [261]	105 (Ns) [261]														7
d									p						

В НОРМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

55. Cs [K][L][M] $4s^2 4p^6 4d^{10}$ $5s^2 5p^6$ 6s
56. Ba [K][L][M] " " " $5s^2 5p^6$ $6s^2$
57. La [K][L][M] " " " " " $5d 6s^2$
58. Ce [K][L][M] " " " $4f^2$ " " "
59. Pr [K][L][M] " " " $4f^3$ " " "
60. Nd [K][L][M] " " " $4f^4$ " " "
61. Pm [K][L][M] " " " $4f^5$ " " "
62. Sm [K][L][M] " " " $4f^6$ " " "
63. Eu [K][L][M] " " " $4f^7$ " " "
64. Gd [K][L][M] " " " $4f^7$ " " $5d$ "
65. Tb [K][L][M] " " " $4f^9$ " " "
66. Dy [K][L][M] " " " $4f^{10}$ " " "
67. Ho [K][L][M] " " " $4f^{11}$ " " "
68. Er [K][L][M] " " " $4f^{12}$ " " "
69. Tm [K][L][M] " " " $4f^{13}$ " " "
70. Yb [K][L][M] " " " $4f^{14}$ " " "
71. Lu [K][L][M] $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$ " " $5d$ "
72. Hf [K][L][M][N] $5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$
73. Ta [K][L][M][N] " " $5d^3$ "
74. W [K][L][M][N] " " $5d^4$ "
75. Re [K][L][M][N] " " $5d^5$ "
76. Os [K][L][M][N] " " $5d^6$ "
77. Ir [K][L][M][N] " " $5d^7$ "
78. Pt [K][L][M][N] " " $5d^9 6s$
79. Au [K][L][M][N] " " $5d^{10} 6s$
80. Hg [K][L][M][N] " " " $6s^2$
81. Tl [K][L][M][N] " " " " $6p$
82. Pb [K][L][M][N] " " " " $6p^2$
83. Bi [K][L][M][N] " " " " $6p^3$
84. Po [K][L][M][N] " " " " $6p^4$
85. At [K][L][M][N] " " " " $6p^5$
86. Rn [K][L][M][N] " " " " $6p^6$
87. Fr [K][L][M][N] $5s^2 5p^6 5d^{10}$ $6s^2 6p^6$ 7s
88. Ra [K][L][M][N] " " " " " $7s^2$
89. Ac [K][L][M][N] " " " " " $6d$ "
90. Th [K][L][M][N] " " " " " $6d^2$ "
91. Pa [K][L][M][N] " " " $5f^2$ " $6d$ "
92. U [K][L][M][N] " " " $5f^3$ " " "
93. Np [K][L][M][N] " " " $5f^4$ " $6d$ "
94. Pu [K][L][M][N] " " " $5f^6$ " " "
95. Am [K][L][M][N] " " " $5f^7$ " " "
96. Cm [K][L][M][N] " " " $5f^7$ " $6d$ "
97. Bk [K][L][M][N] " " " $5f^8$ " $6d$ "
98. Cf [K][L][M][N] " " " $5f^{10}$ " " "
99. Es [K][L][M][N] " " " $5f^{11}$ " " "
100. Fm [K][L][M][N] " " " $5f^{12}$ " " "
101. Md [K][L][M][N] " " " $5f^{13}$ " " "
102. (No) [K][L][M][N] " " " $5f^{14}$ " " "
103. (Lr) [K][L][M][N] " " " $6f^{14}$ " $6d$ "
104. Ku [K][L][M][N] " " " " " $6d^2$ "
105. (Ns) [K][L][M][N] " " " " " $6d^3$ "

ОБОЗНАЧЕНИЕ:

[ ] – ЗАКОНЧЕННЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ СЛОЙ

К21

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ
С. И. ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов

42, 373



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1981

НТБ з-д ПЛАСТМАСС

540

К 21

УДК 546(075.8)

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И.

Общая и неорганическая химия. Учебное пособие для вузов. — М.: Химия, 1981, 632 с., ил.

В книге изложены современные представления о строении атомов, молекул, кристаллических тел и о природе химической связи. Рассмотрены общие закономерности протекания химических реакций. Дано систематическое описание свойств элементов и их соединений.

Книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей вузов. Представляет интерес для инженерно-технических и научных работников.

632 с., 47 табл., 284 рис.

Рецензенты: 1. Кафедра общей и неорганической химии Казанского химико-технологического института

2. Проф. КУКУШКИН Ю. Н.

К $\frac{20502\text{-}005}{050(01)\text{-}81}$ 5.81.1802000000

© Издательство «Химия», 1981 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 5

Часть первая. Строение вещества 7

ГЛАВА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА 7

1.1. Введение 7
1.2. Атомные спектры 9
1.3. Волновые свойства материальных частиц 16
1.4. Квантовомеханическое объяснение строения атома 20
1.5. Периодический закон Д. И. Менделеева 33
1.6. Периодическая система элементов, строение и свойства атомов 39

ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ 52

2.1. Введение 52
2.2. Характеристики химической связи 57
2.3. Физические методы определения структуры молекул 62
2.4. Основные типы химической связи 66
2.5. Ковалентная связь. Квантовомеханическое объяснение 74
2.6. Ионная связь 110
2.7. Химические связи в комплексных соединениях 116
2.8. Водородная связь 131

ГЛАВА 3. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ 134

3.1. Введение 134
3.2. Кристаллическое состояние 137
3.3. Жидкое и аморфное состояния 154

Часть вторая. Теоретические основы химических процессов

ГЛАВА 4. ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ 161

4.1. Введение 161
4.2. Термохимия 162
4.3. Закон Гесса 164
4.4. Тепловые эффекты различных процессов 168
4.5. Необратимые и обратимые процессы 174
4.6. Энтропия 176
4.7. Энергия Гиббса 182
4.8. Влияние изменения условий на химическое равновесие 198
4.9. Направление окислительно-восстановительных процессов 202

ГЛАВА 5. СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 212

5.1. Введение 212
5.2. Влияние концентрации на скорость реакций 214
5.3. Влияние температуры на скорость реакций 217
5.4. Катализ 222
5.5. Цепные реакции 227

ГЛАВА 6. РАСТВОРЫ 229

6.1. Введение 229
6.2. Образование растворов 231
6.3. Разбавленные растворы неэлектролитов 239
6.4. Растворы электролитов 245
6.5. Ионные равновесия и обменные реакции в растворах электролитов 248
6.6. Теория кислот и оснований 270
6.7. Физико-химический анализ 287

Часть третья. Химия элементов

ГЛАВА 7. ХИМИЯ *s*- и *p*-ЭЛЕМЕНТОВ 296

7.1. Подгруппа IA (литий, натрий, калий, рубидий, цезий, франций) 296
7.2. Подгруппа IIA (бериллий, магний, кальций, стронций, барий, радий) 308
7.3. Подгруппа IIIA (бор, алюминий, галлий, индий, таллий) 326
7.4. Подгруппа IVA (углерод, кремний, германий, олово, свинец) 351
7.5. Подгруппа VA (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут) 392
7.6. Подгруппа VIA (кислород, сера, селен, теллур, полоний) 435
7.7. Подгруппа VIIA (водород, фтор, хлор, бром, иод, астат) 462
7.8. Подгруппа VIIIA (гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон) 496

ГЛАВА 8. ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ 491

8.1. Подгруппа IIIБ (скандий, иттрий, лантан, актиний) 496
8.2. Подгруппа IVБ (титан, цирконий, гафний) 502
8.3. Подгруппа VБ (ванадий, ниобий, тантал, протактиний) 514
8.4. Подгруппа VIБ (хром, молибден, вольфрам) 527
8.5. Подгруппа VIIБ (марганец, технеций, рений) 544
8.6. Подгруппа VIIIБ. Семейство железа (железо, кобальт, никель) 554
8.7. Подгруппа VIIIБ. Платиновые металлы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина) 572
8.8. Подгруппа IБ (медь, серебро, золото) 581
8.9. Подгруппа IIБ (цинк, кадмий, ртуть) 593

ГЛАВА 9. ХИМИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ 602

9.1. Лантаноиды 602
9.2. Актиноиды 607

Предметный указатель 611

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга, предназначенная в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов, написана на основе длительного опыта преподавания курсов неорганической химии и строения вещества в Московском химико-технологическом институте имени Д. И. Менделеева. Она состоит из трех частей: строение вещества, теоретические основы химических процессов, химия элементов.

Строение вещества рассматривается на основе представлений квантовой химии. При изложении теории химических процессов широко используются понятия химической термодинамики, в частности детально рассмотрено значение величин $\Delta G°$, $\Delta H°$ и $\Delta S°$ для решения вопроса о направлении протекания химических процессов. В третьей части систематически представлена химия элементов. При этом главное внимание уделено соединениям, имеющим значительное практическое применение, знание свойств которых необходимо химику-технологу. Сведения о других соединениях, а также о физико-химических свойствах веществ сосредоточены в основном в дополнениях к разделам. В начале разделов указаны характерные степени окисления рассматриваемых элементов и их важнейшие соединения, на которые следует обратить особое внимание.

Подготовка пособия была завершена после кончины М. Х. Карапетьянца (в 1977 г.) вторым автором С. И. Дракиным. Был использован материал изданных ранее учебных пособий: М. Х. Карапетьянц, С. И. Дракин. Строение вещества. М., Высшая школа, 1978; М. Х. Карапетьянц. Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1975 и других книг, брошюр, статей, а также рукописей М. Х. Карапетьянца. В составлении разд. 6.6 принял участие проф. В. Н. Дроздов (МХТИ им. Д. И. Менделеева).

При составлении таблиц и дополнений были использованы данные справочников: Н. Я. Турова. Справочные таблицы по неорганической химии. Л., Химия, 1977; Термические константы веществ; справочник в 10 выпусках под ред. акад. В. П. Глушко, АН СССР, ВИНИТИ, 1965—1978 и др.

Автор выражает глубокую благодарность профессору Ю. Н. Кукушкину (Ленинградский технологический институт им. Ленсовета), доцентам В. К. Половняк, М. С. Шапнику, Г. А. Ивановой (Казанский химико-техиологический институт имени С. М. Кирова) за полезные замечания, сделанные ими при ознакомлении с рукописью, проф. А. Ф. Воробьеву (МХТИ именн Д. И. Менделеева) за ценные советы по методике изложения ряда вопросов, канд. хим. наук С. Г. Соловьевой (МХТИ) за помощь при подготовке рукописи к печати.

С. И. Дракин

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1

СТРОЕНИЕ АТОМА И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1.1. ВВЕДЕНИЕ

1. Атомы. *Атомы*—это наименьшие частицы химических элементов, являющиеся носителями их химических свойств. Атомы состоят из положительного ядра и движущихся около него электронов *. Заряд электрона (элементарный электрический заряд) равен $-1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса электрона составляет $9{,}110 \cdot 10^{-31}$ кг.

Число электронов в атомах равно положительному заряду ядра, выраженному в единицах элементарного заряда. Атом электронейтрален. При удалении от атома одного или нескольких электронов образуется *положительный ион*, при присоединении к атому электрона — *отрицательный ион*.

Ядро атома очень мало; если атом имеет размер порядка 100 пм, то радиусы атомных ядер находятся в пределах 0,001 — 0,01 пм. Ядра атомов состоят из двух видов элементарных частиц — протонов и нейтронов. *Протон* — ядро атома легкого изотопа водорода $^{1}_{1}H$, он имеет положительный заряд, равный по абсолютной величине заряду электрона; *нейтрон* — элементарная незаряженная частица. Массы протона и нейтрона почти одинаковы, они больше массы электрона соответственно в 1836,12 и 1838,65 раз. Таким образом, почти вся масса атома сосредоточена в его ядре. Заряд ядра определяется числом находящихся в нем протонов. Сумма числа протонов Z и нейтронов N дает массовое число A, т. е. $A = Z + N$. Совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра называется *химическим элементом*. Разновидности элементов, атомы которых имеют одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют *изотопами*. Таким образом, изотопы данного элемента отличаются друг от друга числом нейтронов в ядрах их атомов. Массовое число и заряд ядра атомов

* Существуют атомы, образованные из позитрона и электрона (элемент позитроний). *Позитрон* — элементарная частица, аналогичная электрону, только имеющая положительный заряд; таким образом, у позитрония нет ядра. Известны также различные мезоатомы, которые вместо электрона имеют другую элементарную частицу — μ-мезон. Позитроний и мезоатомы малоустойчивы, среднее время их жизни составляет около 10^{-6} с.

изотопов обозначают соответственно верхним и нижним индексами слева у символа химического элемента, например, $^{23}_{11}Na$.

Массу атомов (молекул) принято выражать в виде относительной величины в атомных единицах массы (*относительная атомная или молекулярная масса*).

В настоящее время относительные атомные и молекулярные массы выражают в *углеродных единицах*. Углеродная единица — это $^1/_{12}$ часть массы атома изотопа углерода $^{12}_{6}C$.

Идея о том, что все тела состоят из предельно малых и далее неделимых частиц — атомов, широко обсуждалась еще древнегреческими философами. Современное представление об атомах как мельчайших частицах химических элементов, способных связываться в более крупные частицы — *молекулы*, из которых состоят вещества, было впервые высказано М. В. Ломоносовым в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»; эти взгляды он пропагандировал на протяжении всей своей научной деятельности. В начале XIX в. Дальтон (Англия) использовал менее совершенные представления об атомно-молекулярном строении вещества (в частности, в отличие от М. В. Ломоносова он не допускал возможности образования молекул из одинаковых атомов) для объяснения соотношений, в которых вещества вступают в реакции друг с другом (эти данные во времена М. В. Ломоносова не были известны). Дальтон ввел представление об относительных массах атомов. Работы Дальтона спустя несколько лет после их опубликования привлекли внимание большого числа исследователей; с этого времени началось широкое использование атомно-молекулярных представлений в химии и физике.

2. Моль, число Авогадро. За единицу количества вещества принят *моль* — количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (атомов, ионов, молекул и др.), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C. Число частиц, содержащееся в одном моле вещества, называют *числом Авогадро* и обозначают N_A. Измерения показывают, что $N_A \approx 6{,}022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$. Число Авогадро — одна из *универсальных постоянных* физики и химии, т. е. такая величина, которая не зависит от природы вещества и внешних условий. Значение N_A может быть найдено различными независимыми экспериментальными методами, их в настоящее время известно более 60.

Зная число Авогадро, можно найти абсолютное значение массы любого атома и оценить размеры атомов. Массу атома m находят делением массы моля элемента (*мольная масса*) A на число Авогадро: $m = A/N_A$. Сложнее определить размер атомов. В дальнейшем будет показано, что резкой границы между атомом и окружающим его пространством не существует. Поэтому размер атома можно определить только условно. Часто за радиус атома принимают половину расстояния между центрами соседних атомов в кристаллах простых веществ. Эту величину можно найти, зная плотность вещества и число Авогадро.

Если разделить объем, занимаемый одним молем (принимая за моль количество вещества, содержащее N_A атомов) твердого простого вещества, на число Авогадро, то найдем объем v, приходящийся на один атом. Приближенно атом можно рассматривать как

шар, вписанный в куб объемом v. Тогда диаметр атома выразится кубическим корнем из объема v или

$$r = {}^1/_2 \sqrt[3]{V_м/N_A} \qquad (1.1)$$

где r — радиус атома; $V_м$ — объем одного моля вещества.

Аналогично можно приближенно оценить радиусы молекул.

Для точного расчета размеров атомов необходимо знать их расположение в кристаллах твердых веществ. Эти сведения дает метод рентгеноструктурного анализа (см. разд. 3.2). Установлено, что многие простые вещества имеют структуру, аналогичную плотнейшей упаковке шаров. В такой упаковке на долю самих шаров приходится 74,05% от занимаемого ими объема. Поэтому точное значение радиуса атома в указанных структурах может быть найдено по формуле

$$r = \sqrt[3]{0{,}7405\,(V_м/N_A)\cdot 3/(4\pi)} \qquad (1.2)$$

Радиусы атомов имеют значения порядка 100 пм.

1.2. АТОМНЫЕ СПЕКТРЫ

Экспериментальным основанием теории строения атома служат в основном данные о спектрах химических элементов, с рассмотрения которых мы начнем изучение строения атома.

1. Принцип действия спектрографа; виды спектров. В спектрографе пучок света, проходящий через щель, попадает в устройство, которое разлагает излучение на его составляющие и направляет их в разные места фотографической пластинки, соответствующие определенным длинам волн λ и частотам ν. Для исследования видимого и ультрафиолетового излучения обычно используют оптические спектрографы, в которых излучение разлагают, пропуская его через призму из стекла (для видимого света) или из кварца (для ультрафиолетового излучения). Принципиальная схема спектрографа показана на рис. 1.1. Разложение света призмой обусловлено зависимостью показателя преломления от длины волны света; для большинства сред показатель преломления уменьшается с увеличением длины волны.

Спектры, получаемые разложением испускаемого телами излучения, называются *эмиссионными*. Они бывают *непрерывными*, *линейчатыми* или *полосатыми*. Непрерывный спектр имеет излучение раскаленных твердых и жидких тел. Излучение газов (его можно



Рис. 1.1. Схема действия спектрографа.

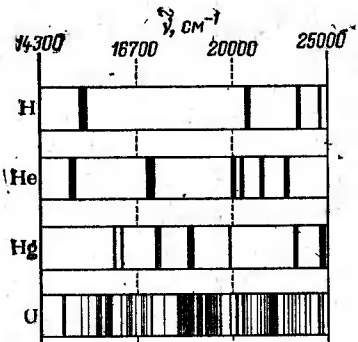


Рис. 1.2. Схематическое изображение спектров некоторых элементов.

Различная толщина спектральных линий на рисунке условно характеризует их относительную интенсивность; в действительности все линии имеют одну и ту же толщину, соответствующую ширине щели спектрографа, во избежание загромождения рисунка изображены только наиболее интенсивные линии.

вызвать нагреванием или электрическим разрядом) дает линейчатый спектр, состоящий из отдельных линий, или полосатый спектр, состоящий из полос *. Применение спектрографов высокой разрешающей способности показывает, что эти полосы состоят из большого числа линий, расположенных очень близко друг к другу. Установлено, что линейчатый спектр получается от излучения испускаемого атомами, а полосатый — молекулами. Атом каждого элемента и молекула индивидуального вещества имеет свой характерный спектр, который состоит из совершенно определенного набора линий или полос, отвечающих соответствующим значениям длин волн. В данном разделе рассмотрены атомные спектры. Примеры таких спектров показаны на рис. 1.2, на котором помимо шкалы длин волн нанесена шкала волновых чисел $\tilde{\nu}$ **.

Спектры многих элементов очень сложны. Например, в спектре железа насчитывается свыше пяти тысяч линий. Работа с чувствительной аппаратурой показывает, что многие линии в атомных спектрах состоят из нескольких очень близко расположенных линий — являются *мультиплетами*. Если поместить источник излучения в магнитное поле, то произойдет расщепление одиночных линий — вместо одной линии в спектре появится несколько близко расположенных линий (*эффект Зеемана*). Аналогичное явление наблюдается при помещении источника излучения в электрическое поле (*эффект Штарка*).

2. Спектр водорода. Наиболее прост спектр водорода. В видимой области в нем имеются только 4 линии (см. рис. 1.2), они обозначаются H_α, H_β, H_γ и H_δ. В прилегающей к видимой ультрафиолетовой области имеется еще ряд линий, которые вместе с указанными четырьмя линиями образуют серию (рис. 1.3), получившую название *серии Бальмера* по имени швейцарского ученого. В 1885 г. он обнаружил, что волновые числа $\tilde{\nu}$ линий этой серии

---

* Многие газы (H_2, Cl_2 и др.) при нагревании или действии электрического разряда наряду с линейчатым или полосатым спектром дают также непрерывный спектр.

** Волновым числом $\tilde{\nu}$ называется величина, обратная длине волны: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, оно измеряется в $см^{-1}$. Волновое число характеризует частоту колебаний $\nu = c\tilde{\nu}$, где c — скорость света.

очень точно выражаются формулой, которую можно записать следующим образом:

$$\tilde{\nu} = (R/2^2) - (R/n^2) \qquad (1.3)$$

где $R = 109\,678$ см$^{-1}$, $n = 3, 4, 5\ldots$

Входящая в эту формулу константа R называется *постоянной Ридберга.*

При изучении спектра водорода в дальней ультрафиолетовой и в инфракрасной областях было обнаружено еще несколько серий линий, названных по имени исследовавших их ученых *сериями Лаймана* (ультрафиолетовая область), *Пашена, Брекетта* и *Пфунда* (инфракрасная область). Оказалось, что волновые числа линий в этих сериях выражаются формулами, аналогичными формуле Бальмера, содержащими вместо 2^2 соответственно 1^2, 3^2, 4^2 и 5^2.

Таким образом, водородный спектр можно описать общей формулой

$$\tilde{\nu} = \left(R/n_1^2\right) - \left(R/n_2^2\right) \qquad (1.4)$$

где n_1 и n_2 — целые числа, принимающие значения от 1 до ∞, при этом $n_2 > n_1$.

Как видно из (1.4), число линий в спектре водорода бесконечно велико (по краям серий, соответствующим большим значениям n_2, линии располагаются очень близко друг к другу и становятся трудно различимыми). Итак, большое число линий, наблюдаемых в спектре водорода, описывается весьма простой зависимостью.

3. Спектры других элементов. Серии линий были обнаружены и в спектрах всех других элементов. Эти спектры более сложны. В отличие от спектра водорода серии линий здесь не располагаются отдельно в различных участках спектра, а накладываются друг на друга. Тем не менее, по определенным признакам (внешний вид линий — резкий или размытый, «диффузный», способ их возбуждения — дуговой или искровой, мультиплетность, характер расщепления в магнитном и электрическом полях и др.) спектроскописты научились различать эти серии.

В 1889 г. Ридбергом (Швеция) было найдено, что волновые числа линий спектральной серии всегда могут быть выражены как

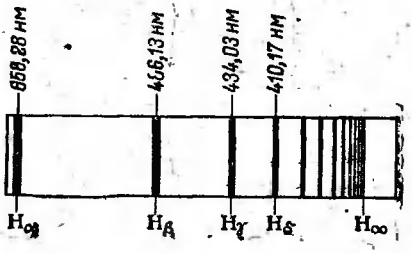


Рис. 1.3. Атомный спектр водорода в видимой и ближней ультрафиолетовой областях (серия Бальмера).

разности двух функций целых чисел n_1 и n_2:

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) \qquad (1.5)$$

при этом $n_2 > n_1$. Численные значения этих функций называются *спектральными термами* *.

Для атома водорода, однозарядного иона гелия He^+, двухзарядного иона Li^{2+} и других частиц, содержащих только один электрон, спектральные термы выражаются формулой

$$T = RZ^2/n^2 \qquad (1.6)$$

Для атома водорода величина $Z = 1$, для однозарядного иона He^+ $Z = 2$, для двухзарядного иона Li^{2+} $Z = 3$ и т. д. Для атомов других элементов термы могут быть выражеиы формулой **

$$T = RZ^2/(n + \alpha)^2 \qquad (1.7)$$

где α — число, меньшее единицы, которое постоянно для линий данной серии. Для различных серий поправки α обозиачаются буквами *s*, *p*, *d*, *f*. Эти обозначения являются первыми буквами аиглийских названий серий: «sharp» — «резкая», «principal» — «главная», «diffuse» — «днффузиая», «fundamental» — «основная».

Как и в формуле (1.6), для серий, отвечающих нейтральным атомам, $Z = 1$, для однозарядных ионов $Z = 2$ и т. д.

Таким образом, было обнаружено, что поистине необозримое число спектральных линий описывается сравнительно простыми зависимостями, отличительной особенностью которых является наличие целочисленных параметров.

4. Квантование энергии электронов в атомах. Для объяснения зависимости распределения лучистой энергии от длины волны в спектрах нагретых тел в 1900 г. Планком (Германия) была развита теория, основанная на предположении, что энергия передается колеблющимися в твердом теле атомами не непрерывно, а отдельными мельчайшими неделимыми порциями — *квантами*: Энергия кванта E зависит от частоты излучения ν, а именно

$$E = h\nu \qquad (1.8)$$

где h — постоянная Планка, равная $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Соотношение (1.8) называется *уравнением Планка*. В дальнейшем Эйнштейн распространил представления Планка о дискретности энергии на электромагнитное излучение, указав, что его можно рассматривать как поток квантов (см. разд. 1.3).

Поскольку каждая спектральная линия характеризуется строго определенной длиной волны, а следовательно, и строго определенной частотой, то это означает, что атомы могут излучать кванты

---

* Слово *«терм»* означает член алгебраического уравнения.

** Уравнение (1.7) наиболее точно описывает спектры щелочных металлов; для других элементов оно незначительно расходится с опытом; это расхождение может быть устранено введением кроме α еще одной небольшой поправки к целому числу n.

...ть только строго определенной энергии, которая для каждой спектральной линии может быть вычислена по уравнению Планка.

Излучая квант света, атом переходит из одного энергетического состояния с энергией E_2 в другое, с энергией E_1. В соответствии с уравнением Планка можно записать

$$h\nu = E_2 - E_1$$

или

$$\tilde{\nu} = (E_2/hc) - (E_1/hc) \qquad (1.9)$$

Сравнивая уравнения (1.5) и (1.9), мы видим, что они аналогичны. Отсюда следует, что энергия электрона в атоме связана с термом соотношением

$$E = -hcT \qquad (1.10)$$

Таким образом, спектральные термы характеризуют энергии электронов в атомах. Спектр каждого атома имеет свой набор термов и, следовательно, у электронов в данном атоме могут быть не какие угодно, а только строго определенные энергии. Когда какая-либо величина имеет ряд строго определенных, дискретных значений, говорят, что она *квантуется*. Теория строения атома должна объяснить квантование энергии E электронов в атомах и указать способ вычисления значений E, которые с большой точностью определяют из спектральных данных по соотношению (1.10).

Значение энергии электрона в атоме согласно (1.10) получается со знаком «минус», так как за состояние с нулевой энергией принимают такое, когда электрон с кинетической энергией равной нулю, удален от атома на бесконечно большое расстояние.

При сближении электрона с ядром атома энергия электрона уменьшается, т. е. становится отрицательной величиной, абсолютное значение которой растет с уменьшением расстояния между электроном и ядром.

В соответствии с (1.6) для атома водорода соотношение (1.10) принимает вид

$$E = -hcR/n^2 \qquad (1.11)$$

Так как энергия электронов в атомах квантуется, то говорят, что в атомах существуют определенные *уровни энергии* (или *энергетические уровни*) электронов. Изучение молекулярных спектров приводит к выводу, что и в молекулах имеется набор «дозволенных» уровней энергии электронов (см. разд. 2.3). Уровни энергии в атоме водорода представлены на рис. 1.4 *, который объясняет также возникновение спектральных линий при переходе электрона с одного уровня энергии на другой.

---

* При рассмотрении электронных процессов в атомах и молекулах удобной единицей энергии является *электронвольт* (эВ) — энергия, приобретаемая электроном при ускорении электрическим полем на участке с разностью потенциалов в 1 В. 1 эВ равен 96,49 кДж/моль.

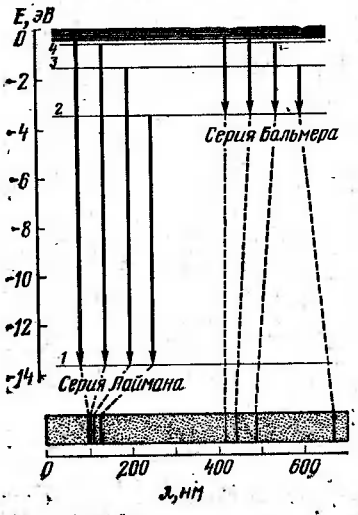


Рис. 1.4. Энергетические уровни электрона в атоме водорода.

Современная аппаратура для изучения спектров отличается высокой точностью. Так, длины волн спектральных линий обычно определяют с точностью порядка 0,0001%, а часто и значительно более высокой. Спектры химических элементов исследованы очень подробно (определены длины волн огромного числа спектральных линий, их интенсивность, тонкая структура и другие характеристики); получены весьма обширные и надежные данные об уровнях энергии электронов в атомах.

Кроме спектральных данных, имеется много других фактов, свидетельствующих о том, что электроны в атоме обладают строго определенными энергиями.

5. История развития представлений о строении атома. Резерфорд, установивший наличие у атомов ядра, предложил *планетарную модель атома* — электроны вращаются вокруг ядра так же, как планеты вращаются вокруг Солнца. Однако из электродинамики известно, что вращающийся вокруг некоторого центра заряд является источником электромагнитных колебаний, поэтому электрон, излучая, должен был бы непрерывно терять энергию и в итоге упасть на ядро.

В 1913 г. Бор (Дания) предположил, что электрон в атоме может двигаться без излучения энергии по стационарным орбитам. Для этих орбит, согласно Бору, должно выполняться соотношение

$$m_e v r = n\,(h/2\pi) \qquad (1.12)$$

где $m_e v r$ — *момент импульса* электрона; m_e и v — масса и скорость электрона; r — радиус орбиты; $n = 1, 2, 3, \ldots$, h — постоянная Планка.

Величину $h/2\pi$ принято обозначать $\hbar$, тогда (1.12) запишется

$$m_e v r = n\hbar \qquad (1.13)$$

Исходя из этого предположения, Бору удалось разработать теорию строения атома водорода. Приравнивая центростремительную силу, действующую на электрон, силе притяжения его к ядру, можно записать

$$m_e v^2/r = ke^2/r^2 \qquad (1.14)$$

где $k = 1/(4\pi\varepsilon_0)$, ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 10^7/(4\pi c^2) = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ ф/м (в СГСЭ системе единиц $k = 1$).

Решение системы уравнений (1.13) и (1.14) дает выражение для скорости движения электрона по стационарной орбите

$$v = ke^2/n\hbar \qquad (1.15)$$

и ее радиуса

$$r = n^2\hbar^2/km_ee^2 \qquad (1.16)$$

Подставляя значения величин, входящих в уравнение (1.16), находим

$$r = 52{,}9n^2 \text{ (пм)} \qquad (1.17)$$

Следовательно, радиус первой боровской орбиты, обозначаемый a_0, составляет 52,9 пм, что согласуется по порядку величины с известными размерами атомов. Величина a_0 имеет большое значение в теории строения атома.

Бор вычислил энергию электрона на различных орбитах. Принимая во внимание, что кинетическая энергия $T = m_ev^2/2$, а потенциальная $U = -ke^2/r$ и подставляя значения v и r [(1.15) и (1.16)], получаем выражение для полной энергии электрона $E = T + U$:

$$E = -\frac{k^2m_ee^4}{2n^2\hbar^2} \qquad (1.18)$$

Эта теоретическая формула согласуется с полученным из эксперимента соотношением (1.11). Совместное решение (1.11) и (1.18) приводит к теоретическому выражению для постоянной Ридберга

$$R = 2\pi^2k^2m_ee^4/(ch^3) \qquad (1.19)$$

которое дает значение, очень близкое к найденному из опыта. Полное совпадение рассчитанного по теории Бора значения R с экспериментом получается, если учесть, что электрон и ядро вращаются вокруг общего центра масс (лежащего близко к ядру). Тогда вместо m_e в выражение для R вводится *приведенная масса* электрона m_e^*:

$$m_e^* = \frac{m_e}{1 + m_e/M} \qquad (1.20)$$

где M — масса ядра.

В дальнейшем (1916—1925 гг.) Зоммерфельд (Германия) разработал теорию строения многоэлектронных атомов, которая явилась развитием теории Бора. Было предположено, что стационарные орбиты в атомах могут быть не только круговыми, но и эллиптическими и могут различным образом располагаться в пространстве. При этом размеры орбит и их расположение в пространстве задавались *правилами квантования,* представляющими обобщение уравнения (1.12). С помощью этой теории удалось объяснить многие закономерности, характерные для спектров. Однако теория Бора — Зоммерфельда не удовлетворяет современному состоянию науки. Несмотря на то, что она объясняет многие особенности спектров, она имеет ряд неустранимых недостатков, которые обусловливают необходимость ее замены более совершенными представлениями. Главные недостатки теории Бора — Зоммерфельда таковы.

1. Теория является «гибридом» несовместимых положений — уравнений классической механики и электростатики и никак не вытекающих из них правил квантования.

2. При расчете ряда спектральных характеристик, в частности интенсивности спектральных линий и их мультиплетности эта теория дает результаты, не совпадающие с опытом.

3. При расчете энергии электронов в многоэлектронных атомах она также дает не соответствующие эксперименту результаты (даже для самого простого случая — атома He).

4. Данную теорию оказалось невозможным применить для количественного объяснения химической связи. Так, расчет энергии разрыва связи в наиболее простой системе — ионизированной молекуле H_2^+ — дает отрицательное значение этой величины, т. е. расчет показывает, что такая молекула не может существовать. Однако в действительности эта частица существует, и энергия разрыва связи в ней равна +255 кДж/моль.

1.3. ВОЛНОВЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Современная теория строения атомов и молекул основана на законах, описывающих движение электронов и других частиц, обладающих весьма малой массой — *микрообъектов*. Эти законы были окончательно сформулированы в 1925—1926 гг. Они резко отличаются от законов, определяющих движение больших тел — *макрообъектов*, к которым принадлежат предметы, видимые в оптический микроскоп или невооруженным глазом.

В основе современной теории строения лежит представление о двойственной природе микрообъектов — они могут проявлять себя как частицы и как волны, т. е. микрообъекты обладают одновременно *корпускулярными* и *волновыми свойствами*.

1. Двойственная природа света. Впервые двойственная корпускулярно-волновая природа была установлена для света. В первой половине прошлого века в результате изучения *интерференции* и *дифракции* света было экспериментально обосновано, что свет представляет собой поперечные электромагнитные колебания. Возникновение в определенных условиях явлений интерференции и дифракции является неотъемлемой особенностью любого волнового процесса.

Однако в XX в. стало известно большое число явлений, свидетельствующих о том, что свет представляет собой поток материальных частиц, получивших название *световых квантов* или *фотонов*. Корпускулярные свойства света особенно отчетливо проявляются в явлении фотоэффекта.

Фотоэффектом называется испускание электронов металлами и полупроводниками при их освещении. Согласно волновой теории света энергия E вылетающих электронов должна быть пропорциональна освещенности. Однако опыт показывает, что E от освещен-

ности не зависит. Оказалось, что максимальная энергия электронов $E_{макс}$ соответствует *закону Эйнштейна для фотоэффекта*:

$$E_{макс} = h\nu - A \qquad (1.21)$$

где A — работа выхода электрона из металла.

Данное уравнение получается, если предположить, что фотон — частица, обладающая энергией $h\nu$, которую она передает электрону в металле.

Таким образом, фотоэффект совершенно определенно указывает на корпускулярную природу излучения, а интерференция и дифракция столь же определенно свидетельствуют о волновой природе света. Отсюда следует вывод, что движение фотонов характеризуется особыми законами, в которых сочетаются как корпускулярные, так и волновые характеристики.

Приравнивая энергию фотона $h\nu$ к полному запасу его энергии mc^2 и принимая во внимание, что $\nu = c/\lambda$, получаем соотношение

$$\lambda = h/(mc) \qquad (1.22)$$

2. Волны де Бройля. В 1924 г. де Бройль (Франция) предположил, что двойственная корпускулярно-волновая природа присуща не только фотонам, но также любым другим материальным частицам. Движение любой материальной частицы можно рассматривать как волновой процесс и для него справедливо соотношение, аналогичное (1.22)

$$\lambda = h/(mv) \qquad (1.23)$$

где m и v — масса и скорость частицы.

Волны, соответствующие движущимся частицам, получили название *волн де Бройля.*

Предположение де Бройля в дальнейшем подтвердилось — была обнаружена *дифракция электронов.* При прохождении пучка электронов через дифракционную решетку на фотопластинке наблюдается такая же дифракционная картина, как и при прохождении излучения с длиной волны, равной значению λ, вычисленному по уравнению (1.23). В качестве дифракционной решетки использовали кристаллы металлов (атомы в кристаллах расположены в правильном порядке, образуя естественную дифракционную решетку). Впервые опыты, обнаружившие дифракцию электронов, были проведены в 1927 г. Девиссоном и Джермером (США).

В настоящее время дифракция электронов широко используется для изучения структуры веществ. Установка, в которой наблюдается это явление — *электронограф* — стала обычным прибором в физико-химических лабораториях. Для структурных исследований применяется также *дифракция нейтронов.* Была изучена дифракция атомов гелия, молекул водорода и других частиц. Таким образом, двойственная корпускулярно-волновая природа микрообъектов является надежно установленным фактом.

3-я ТИПОГРАФИЯ

Если с помощью (1.23) вычислить значения λ для различных объектов, то окажется, что для макрообъектов эти значения исчезающе малы. Так, для частицы массой 1 г, движущейся со скоростью 1 см/с, $\lambda = 6{,}6 \cdot 10^{-27}$ см. Волновые свойства макрообъектов ни в чем не проявляются. Если длина волны значительно меньше размеров атома (10^{-8} см), то невозможно построить дифракционную решетку или какое-либо другое приспособление, позволяющее обнаружить волновую природу частицы. Иное дело — микрочастицы. Так, для электрона, ускоренного потенциалом в 1 В ($v = 5{,}93 \cdot 10^7$ см/с), $\lambda = 1{,}23 \cdot 10^{-7}$ см.

При прохождении потока электронов (или других микрочастиц) через дифракционную решетку интенсивность этого потока в одних направлениях увеличивается, а в других уменьшается, как это характерно для волн, длина волны которых соответствует уравнению де Бройля. Интенсивность потока электронов определяет вероятность попадания электрона в различные участки экрана.

Таким образом, распределение вероятности пребывания микрочастиц в пространстве описывается закономерностями, аналогичными закономерностям волнового движения. В этом проявляется двойственная корпускулярно-волновая природа микрочастиц — *их корпускулярно-волновой дуализм*. Волны де Бройля иногда называют *волнами вероятности*.

Уравнение де Бройля удобно для предсказания результатов дифракции потоков микрочастиц, обладающих постоянной кинетической энергией, когда скорость частиц v, следовательно, и длина волны де Бройля λ постоянны. Однако в атомах и молекулах потенциальная (а следовательно, и кинетическая) энергия электронов зависит от расстояния между частицами и непосредственно использовать уравнение де Бройля в этих случаях нельзя; требуется его обобщение, учитывающее указанное обстоятельство. Это было сделано квантовой механикой.

3. Квантовая механика. Уравнение Шредингера. В 1925—1926 гг. Гейзенберг (Германия) и Шредингер (Австрия) разработали новую механику, описывающую движение микрочастиц. Механика микрообъектов получила название *квантовой механики*. Механику, основанную на законах Ньютона, применимую к движению обычных тел, стали называть *классической механикой*.

В отличие от теории Бора — Зоммерфельда квантовая механика не является искусственным соединением законов классической механики с правилами квантования. Это стройная теория, основанная на системе понятий, не содержащей противоречий. Все результаты, полученные на основе квантовой механики, находятся в полном соответствии с экспериментом.

Законы движения микрочастиц в квантовой механике выражаются *уравнением Шредингера*, которое играет в ней ту же роль, что и законы Ньютона в классической механике. Как и законы Ньютона, это уравнение невозможно вывести из каких-либо более

фундаментальных положений. Оно было получено Шредингером на основании анализа аналогии между закономерностями классической механики и оптики.

Уравнение Шредингера является *дифференциальным уравнением в частных производных.* Для стационарного состояния одной частицы оно имеет вид *.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+U\psi=E\psi \qquad (1.24)$$

где ψ — переменная величина (см. ниже); U — потенциальная энергия; E — полная энергия; x, y, z — координаты.

Часто уравнение (1.24) записывают в компактной форме, обозначая символом $\mathcal{H}$ (оператор Гамильтона — гамильтониан) все те математические действия, которые производят в левой части над величиной ψ:

$$\mathcal{H}\psi=E\psi \qquad (1.25)$$

Переменная ψ называется волновой функцией. Ее квадрат ψ^2 имеет определенный физический смысл: произведение $\psi^2 dv$ равно вероятности нахождения рассматриваемой частицы в элементе объема dv **. Величину ψ^2 называют *плотностью вероятности,* или *электронной плотностью* (если речь идет об электроне).

В соответствии с физическим смыслом волновой функции она должна быть *конечной, непрерывной* и *однозначной,* а также обращаться в нуль для тех мест пространства, где частица не может находиться. Например, при рассмотрении движения электрона в атоме ψ должна становиться равной нулю на бесконечно большом расстоянии от ядра.

Из уравнения Шредингера находят полную энергию системы E и зависимость функции ψ (и ψ^2) от координат, т. е. распределение электронной плотности. Решение уравнения Шредингера для атомов и молекул всегда приводит к определенному набору дозволенных значений E. Таким образом, теоретически выводится известное из опыта квантование энергии. Примечательно, что этот результат получается из уравнения (1.24), которое само не содержит набора каких-либо чисел. Найдя E и $\psi(x, y, z)$, можно вычислить любые определяемые экспериментально характеристики рассматриваемой системы.

На первый взгляд может показаться странным, что из одного уравнения (1.24) в принципе можно получить полную информацию

* Уравнение (1.24) применимо только в тех случаях, когда состояние системы не изменяется с течением времени, — это уравнение Шредингера *для стационарных состояний.* В общей форме уравнение Шредингера включает время.

** Волновая функция может быть комплексной. В этом случае плотность вероятности определяется произведением $\psi\psi^*$, где ψ^* — комплексно-сопряженная величина. Величина $\sqrt{\psi\psi^*}$ называется модулем волновой функции и обозначается $|\psi|$. Таким образом, вероятность нахождения частицы в объеме dv в общем случае равна $|\psi|^2 dv$.

о всех свойствах самых разнообразных атомов и молекул. Однако по сути дела уравнение Шредингера представляет обобщенную запись множества различных уравнений, которые различаются выражением функции потенциальной энергии $U = f(x, y, z)$. От выражения U зависят как метод решения уравнения, так и результат.

Строгое аналитическое решение уравнения Шредингера возможно только для одноэлектронных систем. В более сложных задачах применяют приближенные методы, которыми пользуется квантовая химия.

Система понятий квантовой механики резко отличается от понятий классической механики. Квантовая механика оперирует с вероятностями нахождения частиц и ничего не говорит о траектории частицы, ее координатах и скорости в тот или иной момент времени, эти понятия в квантовой механике не имеют смысла. Однако в ней сохраняют свое значение понятия массы, энергии и момента импульса частицы.

Так как представление о движении в квантовой механике резко отличается от классического, часто вместо выражения «движение электрона» (в атоме, молекуле и т. д.) употребляют термин *«состояние электрона»*.

Одним из основных положений квантовой механики является *соотношение неопределенностей*, установленное Гейзенбергом. Согласно этому соотношению невозможно одновременно точно определить местоположение частицы и ее импульс $p = mv$. Чем точнее определяется координата частицы, тем более неопределенным становится ее импульс, и, наоборот, чем точнее известен импульс, тем более неопределенна координата. Соотношение неопределенностей имеет вид

$$\Delta x \, \Delta p_x \geqslant \hbar \qquad (1.26)$$

или

$$\Delta x \, \Delta v_x \geqslant \hbar/m \qquad (1.27)$$

где Δx — неопределенность положения частицы (значения ее координаты x в рассматриваемый момент времени), Δp_x и Δv_x — неопределенности составляющих импульса и скорости в направлении координаты x.

Поскольку величина $\hbar$, входящая в соотношение неопределенностей, очень мала, для макрообъектов неопределенности в значениях координат и импульсов совершенно ничтожны, обусловленные ими эффекты не могут быть обнаружены никакими приборами. При описании движения макрообъектов следует рассматривать их точную траекторию и пользоваться классической механикой.

1.4. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОБЪЯСНЕНИЕ СТРОЕНИЯ АТОМА

1. Строение атома водорода. Атом водорода имеет наиболее простое строение: в нем есть только один электрон, движущийся в поле ядра. Для такой системы функция потенциальной энергии,

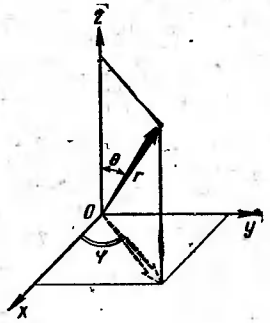


Рис. 1.5. Полярная система координат.
Пунктирная стрелка показывает проекцию радиуса-вектора на плоскость xy.

входящая в уравнение Шредингера, имеет вид:

$$U = -e^2/r \qquad (1.28)$$

где r — расстояние от ядра.

При решении уравнения Шредингера в данном случае пользуются полярной системой координат, центр которой совпадает с ядром атома (рис. 1.5). Если в прямоугольной (декартовой) системе координат положение частицы задается координатами x, y и z, то в полярной системе оно определяется радиусом-вектором r (расстоянием частицы от центра системы координат) и углами θ (угол широты) и φ (угол долготы).

В результате решения получают волновую функцию ψ в виде произведения трех функций, каждая из которых содержит только одну переменную:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\,\Theta(\theta)\,\Phi(\varphi) \qquad (1.29)$$

Выражение $R(r)$ называется *радиальной частью* волновой функции, произведение $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ составляет ее *угловую часть*.

Наличие трех степеней свободы приводит к тому, что в решении уравнения (1.24) появляются три величины, которые могут принимать только целочисленные значения — три квантовых числа; они обозначаются буквами n, l и m_l. Эти величины входят в выражения как радиальной, так и угловой составляющих волновой функции. В самом общем виде результат решения уравнения Шредингера для атома водорода можно выразить записью

$$R(r) = f_1(n, l); \quad \Theta(\theta) = f_2(l, m_l); \quad \Phi(\varphi) = f_3(m_l) \qquad (1.30)$$

Квантовые числа n, l и m_l могут принимать следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty; \quad l = 0, 1, 2, 3, \ldots, (n-1)$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm l \qquad (1.31)$$

Далее мы увидим, что квантовые числа n, l и m_l характеризуют состояние электрона не только в атоме водорода, но и в любом другом атоме.

Как видно из (1.30), квантовые числа n и l входят в выражение функции R, поэтому они определяют *функцию радиального распределения вероятности пребывания электрона в атоме*. Графики этих функций для атома водорода показаны на рис. 1.6. По оси ординат отложены значения $R^2(r)$, умноженные на $4\pi r^2$. Введение этого множителя связано с тем, что при рассмотрении задачи в полярной системе координат элемент объема dv можно представить как объем шарового слоя толщиной dr, т. е. $dv = 4\pi r^2 dr$.

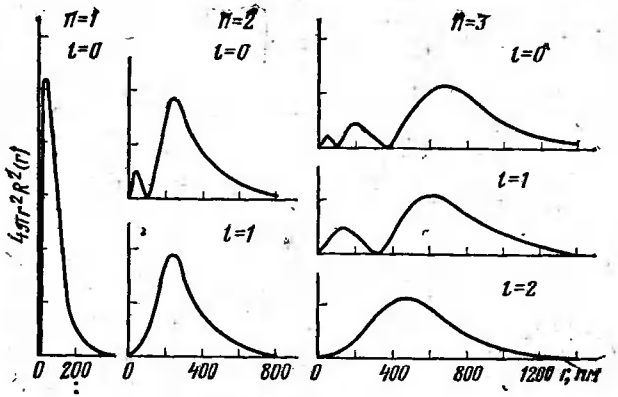


Рис. 1.6. Радиальное распределение вероятности пребывания электрона для различных состояний атома водорода.

Умножив ψ^2 на $4\pi r^2$, получаем вероятность, отнесенную не к единице объема, а к единице расстояния от ядра атома,— функцию радиального распределения электронной плотности.

Из рис. 1.6 следует, что в отличие от теории Бора — Зоммерфельда, согласно которой электрон движется по определенным орбитам, квантовая механика показывает, что электрон может находиться в любой точке атома, однако вероятность его пребывания в различных областях пространства неодинакова.

Современным представлениям о движении электрона в атоме отвечает понятие об *электронном облаке,* плотность которого в различных точках пространства определяется величиной ψ^2. В настоящее время вместо выражения «орбита» пользуются термином «*орбиталь*», который обозначает отвечающее законам квантовой механики распределение вероятности пребывания электрона в пространстве, определяемое соответствующей ψ-функцией. Волновую функцию, характеризующую орбиталь, часто для краткости также называют орбиталью.

Для записи характеристики состояния электронов в атомах используются следующие обозначения: квантовое число n обозначают цифрами, а l указывают строчными буквами в соответствии со схемой

Значение l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*

Первые четыре буквы совпадают с обозначениями спектральных серий (см. разд. 1.2); возникновение этих серий обусловлено переходами электронов, соответствующими определенным значениям квантового числа l.

Например, запись $1s$ следует понимать как обозначение состояния электрона, для которого $n = 1$ и $l = 0$; запись $2p$ — как обозначение состояния, для которого $n = 2$ и $l = 1$ и т. п. Число электронов в атоме с данными значениями n и l обозначается

индексом сверху. Так запись $2s^2$ (читается «два эс два») показывает, что в атоме есть два электрона с $n = 2$ и $l = 0$.

Существуют различные способы графического представления волновых функций. С одним из них — кривыми радиального распределения электронной плотности — мы уже познакомились (см. рис. 1.6).

Форму электронного облака в значительной степени определяет угловая составляющая волновой функции $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Для ее изображения часто пользуются *полярными диаграммами.* Если построить бесконечное множество отрезков, пропорциональных значениям $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ и выходящих из начала полярной системы координат (ядро атома) под всевозможными углами, то конечные точки этих отрезков образуют определенную поверхность, характеризующую форму орбитали. Полярная диаграмма — изображение этой поверхности. Часто также используют полярные диаграммы, представляющие не саму величину $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, а ее квадрат. На рис. 1.7 представлены полярные диаграммы ψ^2, показывающие форму электронного облака для некоторых состояний электрона.

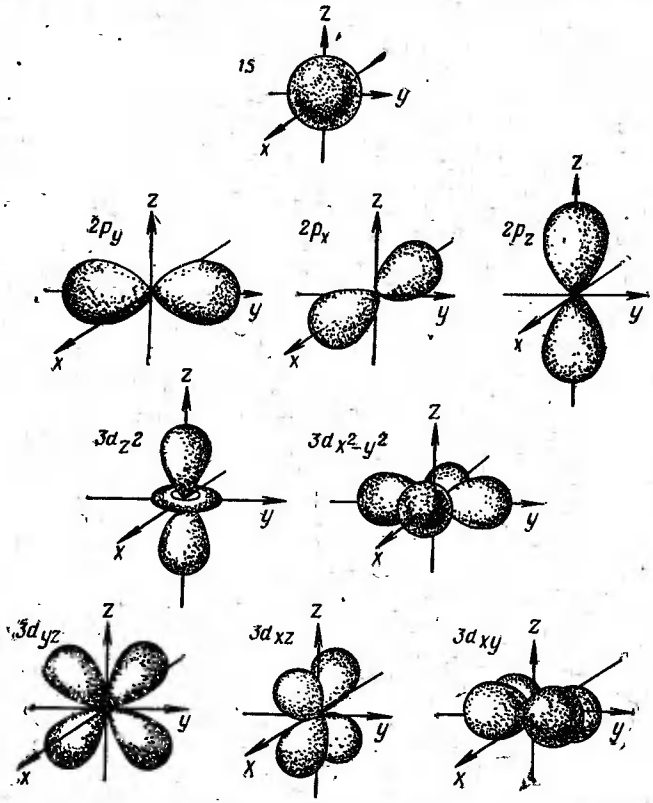


Рис. 1.7. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2).

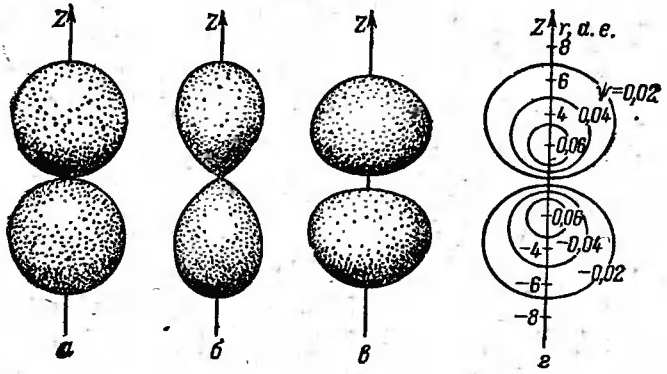


Рис. 1.8. Изображение $2p_z$-орбитали:

а — полярная диаграмма ψ; *б* — полярная диаграмма ψ^2; *в* — граничная поверхность ψ; *г* — контурная диаграмма в атомной системе единиц (в этой системе единицами заряда и длины являются заряд электрона и радиус первой боровской орбиты a_0).

Около фигур на рис. 1.7 даны обозначения орбиталей ($2p_x$, $3d$ и др.). Нижние индексы в этих обозначениях характеризуют расположение орбитали (в случае d_{z^2}-орбитали также ее форму). Эти индексы взяты из математических выражений соответствующих волновых функций, так, в формулу волновой функции d_{z^2}-орбитали входит величина, пропорциональная z^2.

Можно также показать форму электронного облака, изобразив *граничную поверхность*, внутри которой находится бо́льшая часть облака (95%). Если требуется показать на рисунке точное значение волновой функции, то пользуются *контурными диаграммами*, где линии соединяют точки, для которых ψ (или ψ^2) имеет определенное значение. На рис. 1.8 показаны различные изображения $2p_z$-орбитали атома водорода. Несмотря на то, что представленные здесь фигуры имеют различную форму, они обладают одинаковой симметрией, характерной для p_z-орбитали. Форма орбиталей важна для понимания особенностей химической связи, и в дальнейшем мы неоднократно будем пользоваться подобными изображениями орбиталей. На схемах часто рисуют орбитали стилизованно, несколько искажая их форму и пропорции.

2. Квантовые числа электронов в атомах. Квантовые числа очень важны для понимания свойств веществ и природы химической связи, поэтому следует подробнее обсудить их физическую сущность.

Квантовые числа n, l и m_l определяют геометрические особенности электронного облака. Они также связаны с физическими характеристиками движения электрона.

Квантовое число n равно числу узловых поверхностей орбитали. *Узловой поверхностью* называется геометрическое место точек, для которых $\psi = 0$. Очевидно, если $\psi = 0$, то $\psi^2 = 0$, поэтому плотность электронного облака на узловой поверхности равна нулю. В число узловых поверхностей включается также

поверхность, лежащая на бесконечно большом расстоянии от ядра; в этом случае ψ всегда равна нулю.

Наличие узловых поверхностей в атомах и молекулах связано с общими закономерностями микромира. Движение микрочастиц описывается соотношениями, аналогичными уравнениям волнового движения. В любой волне имеются точки, где смещение колеблющейся величины равно нулю. Если колебательный процесс происходит в трех измерениях, то совокупность данных точек образует узловую поверхность.

Узловые поверхности в атомах бывают двух видов — не проходящие через центр атома (ядро) и проходящие через него. Первые являются сферами, центр которых совпадает с ядром атома, вторые — плоскими или коническими поверхностями. Наличие сферических узловых поверхностей проявляется в радиальной части волновой функции — для определенных расстояний от ядра ψ бывает равна нулю; это хорошо видно из рис. 1.6.

Величина l показывает, сколько узловых поверхностей орбитали электрона проходит через ядро. Как указывалось, одна из узловых поверхностей всегда лежит на бесконечно большом расстоянии от ядра. Отсюда понятно, что l может изменяться в пределах от 0 до $n-1$. На рис. 1.9 показано расположение узловых поверхностей, проходящих через центр атома, для различных состояний электрона. Полезно сравнить этот рисунок с рис. 1.7, видно, что «лепестки» орбиталей располагаются между узловыми поверхностями.

Таким образом, l определяет форму (точнее симметрию) орбитали. Все s-орбитали ($l=0$) сферические (угловая составляющая волновой функции постоянна; узловых поверхностей, проходящих через ядро, нет), p-орбитали имеют форму гантели, d-орбитали — четырехлепестковой розетки и т. д.

Величина m_l определяет расположение орбитали в пространстве, она показывает число узловых поверхностей, которые пересекают любую окружность с центром в начале координат, лежащую в плоскости xy (не считая узловой поверхности, лежащей в плоскости xy).

Как уже отмечалось, в соответствии с представлениями квантовой механики электрон в атоме может находиться на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в разных местах атома различна. Зная распределение электронной плотности в атоме, можно вычислить *среднее расстояние* электрона от

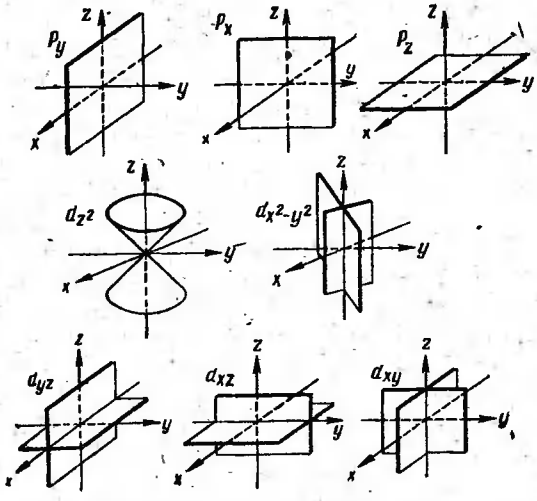


Рис. 1.9. Расположение узловых поверхностей для различных состояний электрона.

ядра $r_{ср}$, которое характеризует размер орбитали. Величина $r_{ср}$ определяется значениями n и l. Для электрона в атоме водорода и в водородоподобных ионах (He^+, Li^{2+} ...) расстояние $r_{ср}$ выражается соотношением

$$r_{ср} = \frac{a_0 n^2}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad (1.32)$$

где Z — заряд ядра; a_0 — радиус первой боровской орбиты.

Из уравнения (1.32) видно, что величина $r_{ср}$ приблизительно пропорциональна n^2. Таким образом, можно сказать, что квантовое число n определяет размер орбитали электрона.

Следует отметить, что максимум вероятности нахождения электрона в атоме водорода для $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ и т. п. состояний находится на расстоянии r от ядра, равном радиусу соответствующей боровской орбиты (см. рис. 1.6).

Энергия электрона в атоме водорода зависит только от числа n; решение уравнения Шредингера дает соотношение

$$E = -\frac{1}{2}\frac{k^2 m_e e^4}{n^2 \hbar^2} \qquad (1.33)$$

Как видно, получается то же выражение, что и в теории Бора [см. уравнение (1.18)], но в отличие от последней квантовая механика приходит к этому результату путем решения уравнения Шредингера, не прибегая к произвольному предположению о возможности движения электрона по определенному набору орбит, задаваемому рядом целых чисел.

Ввиду того, что n определяет основную характеристику электрона в атоме водорода — его энергию, эта величина получила название *главного квантового числа.* Квантовое число l называют *орбитальным*; оно определяет *орбитальный момент импульса* электрона M:

$$M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$$

Момент импульса является вектором. Его направление определяется квантовым числом m_l, т. е., как уже указано выше, m_l характеризует расположение орбитали в пространстве. Направление вектора может быть задано величиной проекции на какую-либо ось, например на ось z (может быть найдена проекция орбитального момента импульса только на одну ось, нахождение других проекций не допускается соотношением неопределенностей; если бы мы знали три проекции, то была бы известна траектория электрона). Проекция орбитального момента импульса электрона определяется соотношением

$$M_z = \hbar m_l \qquad (1.34)$$

Квантовое число m_l называется *магнитным*, так как от него зависит проекция *орбитального магнитного момента* электрона.

Квантовые числа n, l и m_l, фигурирующие в решении уравнения Шредингера для атома водорода, не полностью характеризуют движение электронов в атомах. Изучение спектров и другие исследования показали, что к этим характеристикам следует добавить еще одну. Как показывает опыт, электрон имеет фундаментальное свойство, называемое *спином*. Спин проявляется в существовании у электрона *собственного момента импульса* и связанного с ним магнитного момента. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси. Как показали экспериментальные исследования, проекция собственного момента импульса электрона может иметь только два значения $+^1/_2\hbar$ и $-^1/_2\hbar$ (знаки «плюс» и «минус» соответствуют различным направлениям вращения электрона). Поэтому в теорию строения атома введено еще *спиновое квантовое число* m_s, которое может иметь только два значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$, т. е. отличаться, как и остальные квантовые числа, на единицу. Учет спина волновой функции может быть осуществлен введением множителя в выражение, получаемое из уравнения Шредингера.

Четыре квантовых числа n, l, m_l и m_s полностью характеризуют движение электрона в атоме. Никаких других независимых от квантовых чисел характеристик у этого движения не может быть.

Поскольку энергия электрона в атоме водорода определяется величиной n и не зависит от остальных квантовых чисел, то, очевидно, может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Эти состояния являются *вырожденными*. Вырождение исчезает при воздействии на электрон в атоме внешнего электрического или магнитного поля. Электрон в состояниях с одними и теми же значениями n, но различными m_l или m_s по-разному взанмодействует с внешним полем, в результате энергии электрона в этих состояниях становятся неодинаковыми. Этим объясняется расщепление спектральных линий при помещении источника излучения в электрическое или магнитное поле (эффекты Штарка и Зеемана).

Сказанное об атоме водорода, полностью применимо к другим аналогичным одноэлектронным системам — ионам He^+, Li^{2+} и т. д. Энергия электрона в этом случае выразится соотношением

$$E = -\frac{1}{2}\frac{k^2me^4Z^2}{n^2\hbar^2} \qquad (1.35)$$

3. Многоэлектронные атомы. Как и в атоме водорода, в многоэлектронных атомах состояние каждого электрона определяется значениями четырех квантовых чисел n, l, m_l и m_s; эти числа могут принимать те же значения, которые характерны и для атома водорода.

В многоэлектронных атомах электрон движется не только в поле ядра, но и в поле других электронов. Влияние этого фактора приводит к тому, что энергии электронов, обладающих одина-

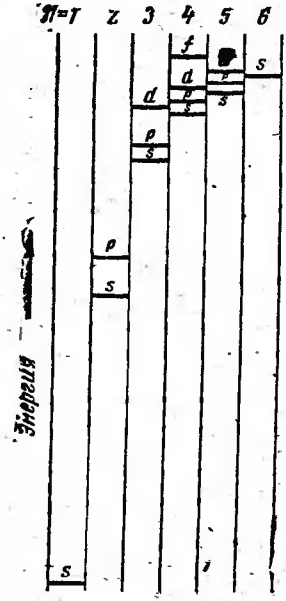


Рис. 1.10. Энергетические уровни в многоэлектронных атомах (примерная схема).

ковым n, но разными l становятся различными (причины этого явления обсуждены ниже (см. разд. 1.6). Таким образом, энергия электронов в многоэлектронных атомах определяется значениями двух квантовых чисел n и l. При этом энергия возрастает как с увеличением n, так и с увеличением l. Зависимость энергии от l становится тем более заметной по сравнению с зависимостью от n, чем больше электронов содержит атом.

В общем, энергетические уровни в многоэлектронных атомах описываются следующей закономерностью: уровни ns, $(n-1)d$ и $(n-2)f$ сравнительно мало различаются по энергии и всегда имеют более низкую энергию, чем уровень np. Последовательность энергетических уровней в порядке возрастания энергии примерно следующая:

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

На рис. 1.10 представлена схема, показывающая относительное расположение энергетических уровней в многоэлектронных атомах. Схема является приблизительной и справедлива для первых двадцати элементов в таблице Д. И. Менделеева; энергия уровней изменяется при переходе от одних атомов к другим.

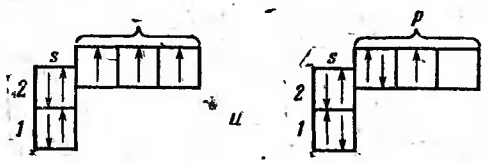
Состояние электронов в многоэлектронных атомах всегда отвечает квантовомеханическому закону, сформулированному Паули (*принцип Паули*). Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Принцип (запрет) Паули ограничивает число электронов в атоме, обладающих определенными значениями n, l, m_l, m_s (может быть только ограниченное число не повторяющих друг друга комбинаций этих величин). Максимальное число электронов в атоме, обладающих данным n, равно $2n^2$.

Совокупность электронов в атоме, обладающих одинаковым значением n, определяющим среднее расстояние электрона от ядра, будем называть *электронным слоем*. Электронные слои обозначаются прописными буквами в соответствии со следующей схемой:

n	1	2	3	4	5	6	7
Обозначение слоя	K	L	M	N	O	P	Q

Электроны в состояниях с одинаковыми значениями n и l составляют *электронную оболочку**; различают s-оболочки, p-оболочки и т. д. Максимальное число электронов в оболочке равно $2(2l+1)$. Про электроны, у которых одинаковы n, l, m_l, говорят, что они занимают определенную орбиталь. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами.

Если в s-оболочке могут быть только два электрона (с противоположными спинами), то уже в p-оболочке их число может достигнуть шести. Поэтому возникает вопрос, каким образом ориентированы спины электронов. Так, для атома азота конфигурации $1s2s^22p^3$ (2 электрона в первом слое, 5 — во втором) отвечают два возможных варианта электронного строения:



Каждой клеточке (называемой квантовой ячейкой) соответствует определенная орбиталь**. В первой схеме всé p-электроны имеют разные значéния m_s, во второй — у двух p-электронов они одинаковы. Квантовая механика и анализ спектров показывают, что заполнение квантовых ячеек, отвечающее низшему энергетическому состоянию атома, происходит следующим образом. При заполнении оболочки электроны сначала располагаются по ячейкам, отвечающим различным значениям магнитного квантового числа, и только после того как все ячейки в оболочке заполнены при дальнейшем прибавлении электронов в ячейках появляется по два электрона с противоположно направленными спинами. Иными словами, заполнение электронных оболочек происходит таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным***. Это важное положение носит название *правила Хунда*. Из двух приведенных схем строения атома азота устойчивому состоянию (с наименьшей энергией) отвечает первая, где все p-электроны занимают разные орбитали.

4. Происхождение спектров. Если атом не подвергается никаким внешним воздействиям, то его электроны находятся в таких состояниях, в которых их энергия минимальна. Состояние атома с минимальной энергией называется *нормальным* или *основным* его

* Указанные термины употребляются не всеми авторами. Вместо выражений «слой» и «оболочка» часто пишут «оболочка» и «подоболочка», «уровень» и «подуровень».

** Квантовые ячейки изображены со сдвигом по вертикали, чтобы наглядно показать возрастание энергий в ряду $1s$, $2s$, $2p$-состояний. Соответствующие схемы в третьей части книги даны без сдвига ячеек.

*** Спин, определяемый собственным моментом импульса электрона, является вектором, поэтому он обозначается стрелкой. Суммарный спин двух электронов с противоположными спинами равен нулю.

состоянием. При сообщении атому энергии (в результате столкновения с другим атомом, поглощения кванта света, электронного удара и т. п.) один или несколько электронов в атоме могут перейти на более высокий энергетический уровень. В этом случае атом становится *возбужденным*. В возбужденном состоянии атом, как правило, находится очень короткое время (порядка 10^{-5} — 10^{-8} с), после чего электрон возвращается на наиболее низкий энергетический уровень и атом снова переходит в нормальное состояние. Если между низшим уровнем энергии и тем уровнем, на котором находится электрон, имеются промежуточные уровни, то указанный переход может совершаться в несколько этапов.

При переходе электрона с более высокого энергетического уровня на более низкий излучается квант света, частота которого в соответствии с уравнением (1.8) определяется соотношением

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (1.36)$$

Эта частота характеризует соответствующую линию спектра. Таким образом, появление каждой спектральной линии обусловлено переходом электрона с одного энергетического уровня на другой (см. рис. 1.4). Поэтому спектр элемента позволяет судить об энергетических переходах электронов, происходящих при возвращении атома из возбужденного состояния в нормальное.

Переходы электронов, принадлежащих к внутренним слоям, дают *рентгеновское излучение,* длина волн которого значительно меньше, чем длина волн видимого света. Это обусловлено тем, что внутренние электроны более прочно связаны с ядром, поэтому их переходы сопряжены с большими энергетическими изменениями, что, согласно уравнению (1.36), приводит к излучению высокой частоты и, следовательно, малой длины волны. Рентгеновские спектры состоят из небольшого числа линий; их частоты закономерно изменяются с возрастанием заряда ядра при переходе от одного элемента к другому (см. разд. 1.5).

Переходы внешних электронов в атомах сопряжены с меньшими энергетическими изменениями и обусловливают возникновение спектра в видимой и ультрафиолетовой областях.

Исследование спектров дает возможность определить электронное строение атомов элементов — найти значения квантовых чисел и энергии электронов в атомах (обычно под термином «электронное строение атома» понимают его строение в нормальном состоянии).

Определение электронного строения по спектральным данным во многих случаях очень сложно. Для этого необходимо установить принадлежность линий в спектре к определенным сериям и выяснить, используя правила квантовой механики, каким переходом обусловлено появление каждой из спектральных линий. Учитывая огромное число линий в спектрах, можно понять трудность этой задачи. В результате кропотливой работы большого числа исследователей в настоящее время известно электронное строение боль-

ничества элементов. Большую роль для систематизации и расшифровки атомных спектров сыграл периодический закон Д. И. Менделеева.

Энергетические уровни и распределение электронной плотности в многоэлектронных атомах, так же как и в атоме водорода, могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики.

3. Энергетические характеристики атомов — энергия ионизации и сродство к электрону. Поведение атомов в химических процессах в значительной мере зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются на орбиталях. Важной характеристикой атома, количественно определяющей способность отдавать электрон, является *энергия ионизации* — энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома, находящегося в нормальном состоянии. Это понятие применимо и к молекулам. Энергию ионизации обычно выражают в электронвольтах. Энергию ионизации, так же как и уровни энергии электронов в атомах, можно определить из спектральных данных.

Коротковолновая граница спектральной серии, отвечающей переходам электрона в основное состояние, соответствует выделению энергии при переходе электрона, находящегося за пределами атома, в основное состояние. Очевидно, для отрыва электрона от

Таблица 1.1. Энергии ионизации атомов некоторых элементов

Атом	I, эВ				
	1	2	3	4	5
H	13,595				
He	24,581	54,403			
Li	5,390	75,619	122,419		
Be	9,320	18,206	153,850	217,657	
B	8,296	25,149	37,920	259,298	340,127
C	11,256	24,376	47,871	64,48	392,00
N	14,53	29,593	47,426	77,450	97,863
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873
F	17,418	34,98	62,646	87,23	114,214
Ne	21,559	41,07	63,5	97,16	126,4
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,60
Mg	7,644	15,031	80,12	109,29	141,23
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73
P	10,484	19,72	30,156	51,354	65,007
S	10,357	23,4	35,0	47,29	72,5
Cl	13,01	23,80	39,90	53,5	67,80
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0
K	4,339	31,81	46	60,90	82,6
Ca	6,111	11,868	51,21	67	84,39

атома необходимо затратить ту же энергию. Таким образом, эне гия ионизации может быть вычислена по уравнению (1.8) из ч стоты, соответствующей коротковолновой границе указанной с рий. (Терм, отвечающий наиболее низкому энергетическому уро ню, называют основным.) Энергию ионизации можно определить другими способами.

Многоэлектронные атомы имеют несколько энергий ионизаци I_1, I_2 ..., соответствующих отрыву первого, второго и т. д. элек ронов; при этом всегда

$$I_1 < I_2 < I_3 < \ldots$$

так как с увеличением числа отрываемых электронов растет заря образующегося положительного иона, который сильнее притягива ет электрон.

В табл. 1.1 приведены значения энергий ионизации некоторы атомов. Из нее следует, что наименьшее значение энергии иониза ции (I_1) имеют щелочные металлы и что для данного элемента пр переходе от одного значения I к другому часто наблюдается резко изменение энергии. Так, для бора отрыв 4-го и 5-го электрон требует примерно десятикратной (по сравнению с 1,2 и 3-м элек ронами) затраты энергии. В табл. 1.1 указанные скачки отмечены ступенчатыми линиями. Это непосредственно свидетельствует группировке электронов в слои.

Поле ядра атома, удерживающее электроны, притягивает так же и свободный электрон, если он окажется вблизи атома; правда этот электрон испытывает отталкивание со стороны электрон атома. Теоретический расчет и экспериментальные данные пока зывают, что для многих атомов энергия притяжения дополнитель ного электрона к ядру превышает энергию его отталкивания о электронных оболочек. Эти атомы могут присоединять электрон образуя устойчивый отрицательный однозарядный ион. Энергия отрыва электрона от отрицательного однозарядного иона называ ют *сродством атома к электрону*. Подобно энергии ионизации сродство к электрону обычно выражается в электронвольтах.

Квантовомеханические расчеты показывают, что при присоеди нении двух и более электронов к атому энергия отталкивания всегда больше энергии притяжения — сродство атома к двум более электронам всегда отрицательно. Поэтому одноатомны

Таблица 1.2. Сродство к электрону атомов некоторых элементов

Атом	E, эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ	Атом	E, эВ
H	0,754	C	1,27	Na	0,34	S	2,077
He	—0,22	N	—0,21	Mg	—0,22	Cl	3,614
Li	0,59	O	1,467	Al	0,5	Br	3,37
Be	0,38	F	3,448	Si	1,84	I	3,08
B	0,30	Ne	—0,22	P	0,8	Se	2,02

многозарядные отрицательные ионы (O^{2-}, S^{2-}, N^{3-} и т. п.) в свободном состоянии существовать не могут. Как мы увидим в дальнейшем, есть основания полагать, что такие ионы не существуют и в молекулах и в кристаллах; поэтому запись формул $Ca^{2+}S^{2-}$, $Cu^{2+}O^{2-}$ и т. п. следует рассматривать лишь как весьма грубое приближение.

Сродство к электрону известно не для всех атомов. В табл. 1.2 приводятся значения сродства к электрону E для атомов некоторых элементов. Максимальным сродством к электрону обладают атомы галогенов.

1.5. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

1. Периодический закон; периодичность свойств элементов. Периодический закон был открыт Д. И. Менделеевым в 1869 г. и сформулирован им следующим образом: свойства простых тел*, также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.

Выражением периодического закона является *периодическая система элементов*. Были предложены сотни различных вариантов периодической системы элементов, однако широкое применение получили только те из них, которые весьма близки к таблице, составленной Д. И. Менделеевым.

Изучение строения атомов показало, что периодическая система элементов может быть представлена таблицей, в которой элементы расположены в определенном порядке в соответствии со строением электронных оболочек их атомов.

Электронное строение атома в нормальном (невозбужденном) состоянии определяется числом электронов в атоме. Число электронов в атоме равно положительному заряду ядра. Таким образом, заряд ядра является характеристикой, определяющей электронное строение атомов, а следовательно, и свойства элементов. Поэтому в настоящее время периодический закон формулируется следующим образом: свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов. Заряд ядра определяет положение элемента в периодической системе Д. И. Менделеева: порядковый номер элемента в периодической системе равен заряду ядра атома (выраженному в единицах элементарного электрического заряда).

В большинстве случаев возрастание заряда ядра (увеличение в нем числа протонов) сопровождается увеличением среднего значения масс изотопов, образующих элемент,— атомной массы элемента. Благодаря этому обстоятельству Д. И. Менделееву удалось составить периодическую систему, расположив элементы в порядке

* Простым телом (теперь говорят «простое вещество» или «элементарное вещество») называли вещество, состоящее из атомов одного элемента. Примерами таких веществ являются металлический натрий, алмаз, графит, аргон и т. д.

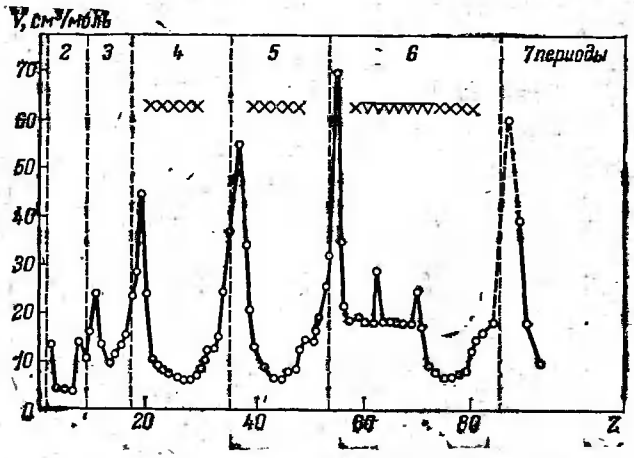


Рис. 1.11. Зависимость от порядкового номера элемента атомного объема простых веществ. Знаком X отмечены элементы побочных подгрупп, знаком ▽ — лантаноиды.

возрастания атомных масс. Исключение составляют четыре пары элементов: Ar и K, Co и Ni, Te и I, Th и Pa; первый из элементов каждой пары имеет немного большую атомную массу, чем второй, хотя заряд ядра атома у него меньше. Д. И. Менделеев расположил Ar, K, Co, Ni, Te и I в таблице не в порядке возрастания атомных масс (современная формулировка периодического закона устранила это кажущееся несоответствие) *.

Периодический закон указывает на периодический характер функциональной зависимости свойств элементов от заряда ядра атомов; такой вид имеет эта зависимость для огромного числа самых разнообразных характеристик. На рис. 1.11 и 1.12 показаны зависимости атомных объемов ** и первых энергий ионизации атомов от порядкового номера элементов. Эти зависимости выражаются кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов. Аналогичный характер имеет подобная зависимость и для многих других свойств (коэффициент сжимаемости, коэффициент расширения, температуры плавления и кипения, радиусы ионов и т. д.).

Свойств, для которых отсутствует периодическая зависимость от порядковых номеров элементов, очень мало. На первый взгляд, к непериодическим свойствам можно отнести удельную теплоемкость простых веществ. Действительно, атомная теплоемкость C —

---

* Первый элемент каждой из этих пар содержит сравнительно много тяжелого изотопа. Так, аргон, состоящий из изотопов с массовыми числами 36, 38 и 40, содержит 99% $^{40}_{18}Ar$; калий же, состоящий из изотопов с массовыми числами 39, 40 и 41, содержит 93% $^{39}_{19}K$. У кобальта известен один стабильный изотоп $^{59}_{27}Co$, но у никеля преобладает изотоп $^{58}_{28}Ni$.

** Атомным объемом называется объем, занимаемый молем простого вещества.

произведение удельной теплоемкости c [Дж/(г·К)] на атомную массу A, согласно *правилу Пти и Дюлонга*, есть величина приблизительно постоянная:

$$C = cA \approx 26 \text{Дж/(моль·К)} \qquad (1.37)$$

Правило Пти и Дюлонга раньше использовали для нахождения правильных значений атомных масс. Оно показывает, что с ростом атомной массы удельная теплоемкость плавно уменьшается; таким образом, данное свойство как будто бы не обнаруживает периодичности. Справедливость этого правила иллюстрирует рис. 1.13: если исключить экспериментальные точки для самых легких элементов, то остальные точки на графике для 273 К действительно группируются вокруг одной горизонтали, они близки к значению 26 Дж/(моль·К). Однако если точки на графике $C = f(Z)$ при 273 К близки к значению 26 Дж/(моль·К), то расположение точек на том же графике для 50 К свидетельствует о периодичности изменения теплоемкости. В связи с этим кривая для 273 К на рис. 1.13 указывает не на приближенность уравнения (1.37), а на проявление периодичности, сглаженной повышением температуры.

Непериодическим свойством можно считать частоту линий рентгеновского спектра. Эта величина плавно возрастает с увеличением порядкового номера элемента в соответствии с уравнением

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = A(Z - b). \qquad (1.38)$$

где $\tilde{\nu}$ — волновое число определенной (первой, второй и т. д.) линии одной и той же серии рентгеновского спектра; Z — порядковый номер элемента; A и b — константы.

Справедливость уравнения (1.38) иллюстрирует рис. 1.14. Эта закономерность была установлена экспериментально в 1913 г. Мозели (Англия). Работа Мозели позволила доказать, что заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента, и

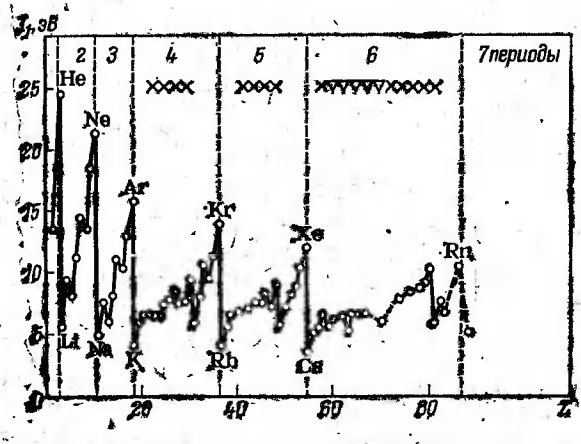


Рис. 1.12. Зависимость первой энергии ионизации от порядкового номера элемента.

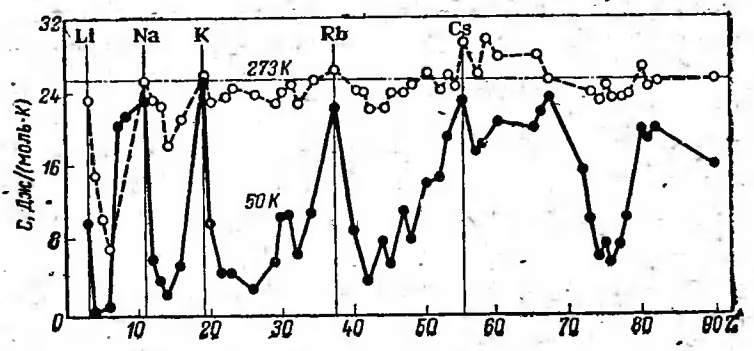


Рис. 1.13. Зависимость атомной теплоемкости от порядкового номера элемента.

подтвердила правильность расположения элементов в периодической системе. Уравнение Мозели позволяет определять экспериментально порядковые номера элементов.

Уравнение (1.38) легко может быть получено теоретически. Как мы знаем, рентгеновский спектр обусловлен переходами электронов на внутренних оболочках атома. Для атомов и ионов с одним электроном терм выражается соотношением (1.6). Видоизменим это соотношение применительно к электрону на одной из внутренних оболочек атома. Электроны, находящиеся на большем расстоянии от ядра, чем рассматриваемый, оказывают малое влияние на энергию последнего, так как они значительно менее прочно связаны с ядром; их воздействием на рассматриваемый электрон можно пренебречь. Те электроны, которые находятся между рассматриваемым электроном и ядром, уменьшают притяжение электрона к ядру. Этот эффект можно формально рассматривать как уменьшение действующего на электрон заряда ядра на некоторую величину b, называемую *постоянной экранирования*. Тогда выражение для терма приобретает вид $T = R[(Z-b)^2/n^2]$. Отсюда можно найти волновое число:

$$\tilde{\nu} = T(n_1) - T(n_2) = (Z-b)^2 R\left[\left(1/n_1^2\right) - \left(1/n_2^2\right)\right]$$

Если рассматривать переходы электронов между одними и теми же энергетическими уровнями в разных атомах, то величина $R\left[\left(1/n_1^2\right) - \left(1/n_2^2\right)\right]$ будет постоянной; обозначим ее A^2. Тогда получим уравнение $\tilde{\nu} = A^2(Z-b)^2$, тождественное формуле Мозели (1.38).

2. Структура периодической системы элементов. В соответствии с периодическим изменением свойств элементов системы Д. И. Менделеева состоит из семи *периодов*. Периоды 1, 2, 3, 4, 5, 6 содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32 элемента. Седьмой период не завершен. Периоды 1, 2 и 3 называют *малыми*, остальные — *большими*. Вследствие различия периодов по длине и другим признакам может быть много способов их относительного

расположения в таблице. Известен ряд вариантов периодической системы. В настоящее время обычно применяют *короткий* вариант, представленный на форзаце. Пользуются также *длиннопериодным* вариантом (см. форзац), в котором одинаково расположены начала и концы всех периодов.

Каждый из периодов (за исключением первого) начинается типичным металлом (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) и заканчивается благородным газом (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), которому предшествует типичный неметалл.

Переход от Li к F, от Na к Cl и т. д. связан с постепенным ослаблением свойств, присущих металлам, и с усилением свойств, характерных для неметаллов. Благородный газ является элементом, отделяющим типичный неметалл данного периода от типичного металла, открывающего следующий период.

В первом периоде кроме гелия имеется только один элемент — водород. Значит, следует ожидать, что водород сочетает свойства, типичные как для металлов, так и для неметаллов. В дальнейшем мы увидим, что водород более сходен с галогенами, чем со щелочными металлами.

Четвертый и пятый периоды в отличие от второго и третьего периодов содержат *вставные декады* элементов: вслед за вторым элементом 4 периода (Ca) расположено 10 *переходных элементов* (декада Sc — Zn), за которыми находятся остальные 6 основных элементов периода (Ga — Kr). Аналогично построен 5 период.

Следующие два периода характеризуются наличием двойных вставок. Вслед за вторым элементом 6 периода (Ba) должна быть расположена вставная декада (переходные элементы La — Hg), но после первого переходного элемента (La) в нее в свою очередь вставлено 14 элементов лантаноидов (Ce — Lu). После Lu продолжается и заканчивается вставная декада (Hf — Hg), а затем располагаются остальные 6 основных элементов 6 периода (Tl — Rn). Аналогично построен незавершенный 7 период. В нем за первым элементом вставной декады (Ac) следует 14 *актиноидов* (Th — Lr). В последнее время La и Ac стали причислять соответственно к лантаноидам и актиноидам.

По вертикали периодическая система подразделяется на 8 групп, которые, в свою очередь, делятся на подгруппы — главные подгруппы А, начинающиеся с элементов 1 и 2 периодов, и побочные (подгруппы Б), содержащие элементы вставных декад. Восьмая подгруппа особая, она содержит «триады» элементов, составляющих семейства железа

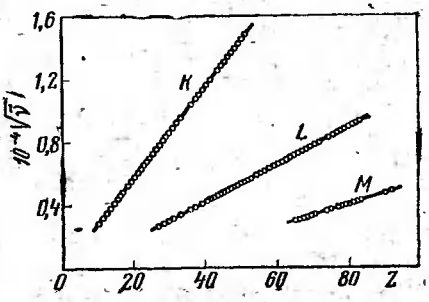


Рис. 1.14. Зависимость $\sqrt{\nu}$ для линий серий *K*, *L*, *M* рентгеновского спектра от порядкового номера элемента.

(Fe, Co, Ni) и платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). В рядах актиноидов и лантаноидов каждые два элемента, расположенные на одной вертикали — лантаноид и актиноид можно рассматривать как составляющие лантаноидно-актиноидную подгруппу.

3. Предсказание свойств веществ с помощью периодического закона. Периодический закон Д. И. Менделеева дает возможность определять свойства простых веществ и химических соединений. Впервые большое число таких определений было осуществлено самим Д. И. Менделеевым; он рассчитал свойства и тех элементов, которые не были еще открыты. Как известно, предсказания Д. И. Менделеева полностью подтвердились. История естествознания не знает других примеров столь многостороннего прогноза, который бы так блестяще оправдался.

Для предсказания свойств простых веществ и соединений Д. И. Менделеев использовал следующий прием: он находил неизвестные свойства как среднее арифметическое из свойств окружающих элемент соседей в периодической системе, справа и слева, сверху и снизу. Этот способ может быть назван *методом Д. И. Менделеева.* Так, например, соседями селена слева и справа являются мышьяк и бром, образующие водородные соединения H_3As и HBr; очевидно, селен может образовать соединение H_2Se и свойства этого соединения (температуры плавления и кипения, растворимость в воде, плотность в жидком и твердом состояниях и т. д.) будут близки к среднему арифметическому из соответствующих свойств H_3As и HBr. Так же можно определить свойства H_2Se как среднее из свойств аналогичных соединений элементов, расположенных в периодической системе сверху и снизу от селена,— серы и теллура, т. е. H_2S и H_2Te. Очевидно, результат получится наиболее достоверным, если вычислить свойства H_2Se как среднее из свойств четырех соединений: H_3As, HBr, H_2S и H_2Te. Данный метод широко применяется и в настоящее время для оценки значений свойств неизученных веществ.

Возможны и другие пути применения периодического закона для определения неизвестных физико-химических констант. Целесообразно остановиться на использовании периодического закона в *методах сравнительного расчета*, разработанных М. Х. Карапетьянцем. В этих методах, как и в методе Д. И. Менделеева, физико-химические константы находят сопоставлением известных величин. Рассмотрим использование периодического закона в методе, который называется *первым методом сравнительного расчета* (всего таких методов шесть) на примере определения межъядерного расстояния N — I в неизученной молекуле NI_3.

На рис. 1.15 расстояния между атомами иода и связанными с ним атомами эле-

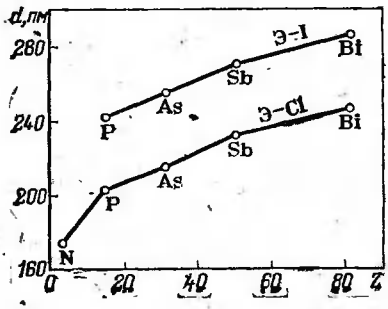
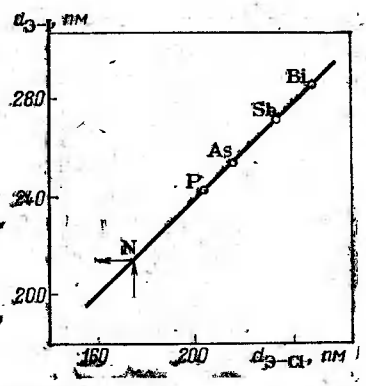


Рис. 1.15. Зависимость межатомных расстояний Э — I и Э — Cl от порядкового номера элемента.

Рис. 1.16. Взаимосвязь межатомных расстояний Э—I и Э—Cl.



ментов пятой группы P, As, Sb, Bi в газообразных PI_3, AsI_3, SbI_3, BiI_3 отложены в зависимости от порядковых номеров элементов. Как видно, простой зависимости, позволяющей определить неизвестное значение расстояния N—I в NI_3, не наблюдается. Аналогичная нелинейная зависимость имеет место и для расстояний Э—Cl (Э — атом элемента) в газообразных соединениях NCl_3, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $BiCl_3$. Однако, если сопоставить, как это сделано на рис. 1.16, расстояния Э—I с расстояниями Э—Cl, то точки хорошо ложатся на прямую, что позволяет найти неизвестное значение расстояния N—I (214 пм). В дальнейшем будет приведено много примеров подобных сопоставлений, представляющих количественное выражение периодического закона *.

1.6. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АТОМОВ

1. Заполнение электронных слоев и оболочек. Рассмотрим связь между электронным строением атомов в нормальном состоянии и положением элементов в периодической системе. Электронное строение атомов представлено в таблице, напечатанной на форзаце. Приведенные данные об электронном строении атомов получены в результате исследования атомных спектров.

Первым в периодической системе расположен водород. Минимальное значение энергии для его единственного электрона отвечает K — слою ($n = 1$), т. е. состоянию $1s$. У гелия два электрона ($1s^2$), отличающиеся спинами.

Начиная с лития, в атомах последующих элементов формируется L-слой (n-2), так как попадание третьего электрона в первый слой означало бы нарушение запрета Паули. Второй электронный слой завершается у неона; у него заполнены и s- и p-оболочки. В атомах элементов от натрия до аргона комплектуется третий слой подобно второму.

Хотя после заполнения s- и p-оболочек в третьем слое остается свободной вся d-оболочка (10 вакансий), однако у следующих за аргоном калия и кальция начинает заполняться 4-й слой и лишь со скандия возобновляется достройка 3-го слоя (формирование d-оболочки). Эта достройка заканчивается у атома меди. Заполнение d-оболочки в декаде Sc—Zn осуществляется не вполне регулярно — у атомов Cr и Cu на $4s$-оболочке находятся не два электрона, а один — происходит, как иногда говорят, «провал» внешнего s-электрона на предшествующую d-оболочку. Состояния

* Методами сравнительного расчета М. Х. Карапетьянцем с сотр. было найдено более 6 тысяч неизвестных значений физико-химических констант.

$3d$ и $4s$ близки по энергии и добавление электронов может вызвать перемену взаимного расположения этих уровней. «Провал» электрона в атоме хрома приводит к заполнению d-оболочки наполовину (конфигурация d^5), а у меди — к ее полному укомплектованию (конфигурация d^{10}). Аналогичная неравномерность в застройке d- и f-оболочек наблюдается и в следующих периодах элементов.

После цинка вплоть до криптона продолжается заполнение 4-го слоя ($4p$-оболочки). Таким образом, вслед за двух- и двумя восьмиэлементными периодами идет большой период, содержащий 18 элементов.

Заполнение электронных оболочек у последующих 18 элементов (Rb — Xe) аналогично заполнению электронных оболочек уже рассмотренных 18 элементов 4 периода (K — Kr): вслед за Rb($5s$) и Sr($5s^2$) на протяжении декады Y($4d$) — Cd($4d^{10}$) с несколькими «провалами» комплектуется $4d$-оболочка, затем последовательность нарушается и электроны поступают в p-оболочку 5-го слоя, хотя свободна вся $4f$-оболочка.

Дальнейшая застройка сопровождается уже двумя особенностями в пределах одного периода: хотя после Cs($6s$) и Ba($6s^2$) идет La($5d$), однако попадание электронов в недостроенный ранее слой на этом элементе временно прекращается. Затем создается $4f$-оболочка, т. е. от Ce($4f^2$) до Lu($4f^{14}$) электроны поступают в недостроенный еще ранее более глубинный 4-й слой. После лютеция от Hf($5d^2$) до Au($5d^{10}$) заканчивается застройка $5d$-оболочки, а начиная от Hg и кончая Rn продолжается застройка шестого слоя. Так завершается шестой период, содержащий 32 элемента.

Седьмой период аналогичен шестому: вслед за 7s-элементами (Fr, Ra) начинается вставная декада Ac($6d$), которая прерывается появлением 14 актиноидов — от Th до Lr($5f^{14}$). После них вставная декада начинает заполняться снова; здесь известен курчатовий ($Z = 104$) и имеются данные об открытии элементов с порядковыми номерами 105, 106 и 107 (седьмой период не завершен).

Простое правило, описывающее атомные структуры (в общих чертах, без учета «провалов» электронов), было найдено В. М. Клечковским: заполнение электронных оболочек в атомах элементов происходит в порядке возрастания сумм квантовых чисел $n + l$; при равенстве этих сумм для двух оболочек сначала заполняется оболочка с меньшим значением n.

Таким образом, основные особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов элементов в порядке расположения их в периодической системе следующие:

1. Начало периода совпадает с началом образования нового электронного слоя. Каждый период завершается благородным газом. У атомов благородных газов (кроме гелия) наружный слой состоит из 8 электронов и имеет строение ns^2np^6.

2. Элементы главных и побочных подгрупп отличаются по заполнению электронных оболочек. У всех элементов главных подгрупп заполняются либо внешние *ns*-оболочки (I и II группы) — эти элементы называют *s-элементами*, либо внешние *np*-оболочки (III — VIII группы); такие элементы называют *p-элементами*. У элементов побочных подгрупп заполняются внутренние $(n-1)d$-оболочки (за некоторыми исключениями, связанными с «провалами» электронов). Элементы побочных подгрупп образуют вставные декады: 21(Sc) — 30(Zn); 39(Y) — 48(Cd); 57(La), 72(Hf) — 80(Hg); начало четвертой вставной декады 89(Ac) — в незавершенном 7 периоде. Элементы этих декад называют *d-элементами*.

3. У лантаноидов 58(Ce) — 71(Lu) и актиноидов 90(Th) — 103(Lr) происходит заполнение $(n-2)$ оболочек соответственно 4*f*- и 5*f*-оболочек. Поэтому эти элементы называют *f-элементами*.

Указанные особенности электронного строения определяют перечисленные ниже главнейшие закономерности изменений свойств элементов в периодической системе.

1. Элементы первого периода — водород и гелий, в атомах которых заполняется первый электронный слой, по многим свойствам являются уникальными; некоторые их свойства (свойства иона H^+, жидкого He) не встречаются ни у одного другого элемента.

2. Элементы второго периода, в атомах которых заполняется второй электронный слой, сильно отличаются от всех других элементов. Это объясняется тем, что энергия электронов во втором слое значительно ниже энергии электронов в последующих слоях, и тем, что во втором слое не может находиться более 8 электронов.

3. Элементы вставных декад, в атомах которых заполняются внутренние *d*-оболочки, значительно меньше отличаются друг от друга (по данному периоду), чем элементы главных подгрупп, у которых застраиваются внешние электронные слои.

4. Различия в свойствах лантаноидов, в атомах которых застраивается *f*-оболочка, принадлежащая к третьему снаружи слою, являются незначительными.

2. Закономерности в изменении энергий ионизации. Энергия ионизации является очень важной характеристикой атомов. Как мы увидим в дальнейшем, от нее в значительной степени зависят характер и прочность химической связи. От энергии ионизации зависят также восстановительные свойства атомов, поскольку чем меньше энергия ионизации, тем легче атом отдает электрон.

Зависимость первых энергий ионизации от порядкового номера элемента показана на рис. 1.12. Выше отмечалось, что энергия ионизации является свойством, изменяющимся периодически. Теперь нужно подробнее обсудить эту зависимость.

Энергия ионизации приблизительно равна по значению и обратна по знаку той энергии, которой обладает наиболее слабо

связанный электрон атома (или иона), находящегося в основном состоянии. Поэтому для выяснения закономерностей, характерных для энергии ионизации, необходимо рассмотреть факторы, определяющие энергию электронов в атомах.

Если бы кроме рассматриваемого электрона других электронов в атоме не было, то энергия данного электрона в соответствии с уравнением (1.35) зависела бы только от заряда ядра Z и главного квантового числа n. Чем больше Z и чем меньше n, тем ниже лежит энергетический уровень в одноэлектронной системе, тем более прочно электрон связан с ядром. Наличие других электронов в атоме, кроме рассматриваемого вносит значительные изменения в эту простую зависимость. Основные особенности влияния электронов можно объяснить с помощью двух взаимосвязанных понятий: *экранирование заряда ядра и эффект проникновения электронов к ядру.*

Эффект экранирования, уже упоминавшийся выше (см. разд. 1.5) состоит в уменьшении воздействия на электрон положительного заряда ядра, что обусловлено наличием между рассматриваемым электроном и ядром других электронов. Этот эффект может быть количественно учтен введением постоянной экранирования. Представление об экранировании — это формальный способ учета взаимного отталкивания электронов. Очевидно, что экранирование возрастает с увеличением числа электронных слоев, окружающих ядро.

Эффект проникновения обусловлен тем, что согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке атома. Поэтому даже внешний электрон определенную долю времени находится в области, близкой к ядру, где мало проявляется экранирующее действие других электронов. Можно сказать, что наружный электрон проникает к ядру через слои внутренних электронов. Ясно, что эффект проникновения электрона увеличивает прочность связи его с ядром. При одинаковом значении n в непосредственной близости к ядру сконцентрирована тем большая часть электронного облака, чем меньше l, поэтому наиболее проникающими являются s-электроны, менее — p-электроны и еще менее — d-электроны. Этим объясняется уже известная нам последовательность энергетических уровней s-, p-, d- и f-электронов — при одинаковых n и Z наиболее низкая энергия характерна для s-состояния, более высокая — p-состояния и т. д.

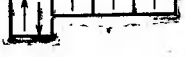
Кроме указанных факторов некоторое влияние на прочность связи электронов в атоме имеет взаимное отталкивание электронов, принадлежащих к одному и тому же слою. Этот эффект также иногда называют экранированием. Такое отталкивание особенно сильно, когда два электрона с противоположными спинами находятся на одной орбитали.

Пользуясь изложенными здесь сведениями, можно объяснить закономерности изменения энергии ионизации элементов в поряд-

ке расположения их в периодической системе. Рассмотрим первые энергии ионизации.

Значения первых энергий ионизации атомов щелочных металлов составляют (эВ): 5,39 (Li), 5,14 (Na), 4,34 (K), 4,18 (Rb), 3,89 (Cs). Энергии ионизации этих элементов являются наиболее низкими. Это объясняется сильным экранированием заряда ядра электронными слоями, которые предшествуют внешнему электрону. Уменьшение энергии ионизации от лития к цезию обусловлено возрастанием расстояния электрона от ядра по мере увеличения размера атомов.

Рассмотрим изменение энергий ионизации атомов элементов во втором периоде. Элементы этого периода имеют следующие значения I_1 (эВ): 5,39 (Li); 9,32 (Be); 8,30 (B); 11,26 (C); 14,53 (N); 13,61 (O); 17,42 (F); 21,56 (Ne). Таким образом при переходе от Li к Ne энергия ионизации возрастает. Это объясняется увеличением заряда ядра (число электронных слоев при этом остается одним и тем же). Однако, как видно из приведенных данных, I_1 возрастает неравномерно; у следующих за бериллием и азотом соответственно бора и кислорода наблюдается даже некоторое уменьшение I_1. Эта закономерность вытекает из особенностей электронного строения. У бериллия, имеющего конфигурацию $1s^22s^2$, внешняя s-оболочка заполнена, поэтому у следующего за ним бора электрон поступает в p-оболочку. p-Электрон менее прочно связан с ядром, чем s-электрон, поэтому первая энергия ионизации у бора меньше, чем у бериллия. Строение внешнего электронного слоя атома азота в соответствии с правилом Хунда выражается схемой



из которой видно, что на каждой p-орбитали имеется по одному электрону. У следующего за азотом кислорода электрон поступает на p-орбиталь, уже занятую одним электроном:



Два электрона, находящиеся на одной и той же орбитали, сильно отталкиваются, поэтому оторвать электрон от атома кислорода легче, чем от атома азота.

Аналогичная последовательность в изменении I_1 наблюдается для элементов всех периодов — наименьшую энергию ионизации имеет начинающий период щелочной металл, наибольшую — завершающий период благородный газ. Во вставных декадах энергии ионизации сравнительно мало изменяются при переходе от одного элемента к другому и они выше, чем для металлов главных

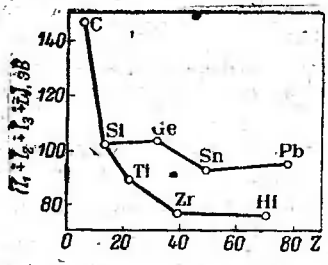


Рис. 1.17. Зависимость суммы первых четырех энергий ионизации атомов элементов IV группы от порядкового номера элемента.

подгрупп. Это обусловлено тем, что при одинаковом числе электронных слоев заряд атомов элементов побочных подгрупп больше.

3. Вторичная периодичность. Неправильно было бы предполагать, что свойства элементов (и их соединений) в подгруппах всегда монотонно меняются с порядковым номером. Отложим, например, по оси ординат сумму первых четырех энергий ионизации элементов IV группы, а по оси абсцисс — их порядковый номер. Из полученного графика (рис. 1.17) видно, что точки для атомов C, Si, Ti, Zr и Hf могут быть соединены плавной кривой. Но для ряда C, Si, Ge, Sn, Pb ход кривой немонотонный (поэтому нельзя, например, найти суммарную энергию ионизации для Sn как полусумму этих величин для Ge и Pb). Аналогичный результат дает график зависимости количества выделившейся энергии при образовании оксидов типа $ЭO_2$ из простых веществ для элементов IV группы. Здесь также проявляется немонотонность свойств. Такая закономерность получила название *вторичной периодичности*.

Открытое Е. В. Бироном (Россия) в 1915 г. явление вторичной периодичности было установлено для многих свойств. Это явление было объяснено С. А. Щукаревым (1940). Оно связано с заполнением в соответствующих местах системы *d*- и *f*-оболочек, приводящим к упрочнению связи с ядром внешних *s*- и *p*-электронов. Это упрочнение сильнее всего сказывается на свойствах *s*-электронов, менее — на *p*-электроиах и еще менее на *d*-электронах. Вторичная периодичность проявляется резче всего в свойствах соединений основных подгрупп, отвечающих валентности, равной или близкой номеру группы.

Естественно, что предсказание свойств неизученных элементов (и их соединений) по методу Д. И. Менделеева, когда интерполяция свойств осуществляется как по вертикали, так и по горизонтали в таблице элементов, уменьшает возможность погрешности, связанной с проявлением вторичной периодичности.

4. Степень окисления. Одним из основных понятий в неорганической химии является понятие о степени окисления *. Под *степенью окисления* понимают заряд атома элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Принято указывать степень окисления арабской цифрой сверху символа элемента со знаком + или — перед цифрой (например

* Синонимы — «состояние окисления», «окислительное число».

Cl^{+7}) *. Когда есть основания считать, что в кристаллах или в растворе действительно существуют ионы, то для обозначения их заряда знак + или — ставят после цифры (заряды 1+ и 1— обозначают просто знаками + или —), например Ba^{2+}, Na^{+} и т. д.

Для нахождения степеней окисления используют следующие правила: 1) степень окисления атомов в простых веществах равна нулю; 2) в молекулах алгебраическая сумма степеней окисления атомов равна нулю, для ионов эта сумма равна заряду иона; 3) степень окисления щелочных металлов всегда равна +1; 4) водород во всех соединениях, кроме гидридов — солеподобных соединений активных металлов (NaH, CaH_2 и др.), имеет степень окисления +1, в гидридах степень окисления водорода равна —1; 5) степень окисления кислорода равна —2. Исключение составляют пероксиды — соединения, содержащие группу —O—O—, где степень окисления кислорода —1, и некоторые другие вещества (надпероксиды, озониды, фториды кислорода).

С помощью изложенных правил легко найти степени окисления элементов в различных соединениях. Так, например, в соединениях $Na_2^{+1}SO_3^{-2}$ и $Na_2^{+1}SO_4^{-2}$ степени окисления серы равны соответственно +4 и +6; марганец в $KMnO_4$ имеет степень окисления +7.

Следует подчеркнуть, что понятие о степени окисления является формальным и обычно не дает представления об истинном заряде рассматриваемого атома в соединении. Во многих случаях степень окисления не равна и валентности данного элемента. Например, для углерода в метане CH_4, метиловом спирте CH_3OH, формальдегиде CH_2O, муравьиной кислоте HCOOH и диоксиде углерода CO_2 степени окисления углерода составляют соответственно —4, —2, 0, +2 и +4, в то время как валентность углерода во всех этих соединениях равна четырем.

Однако понятие «степень окисления» очень полезно для классификации веществ и при составлении химических уравнений. Так, например, определив степень окисления фосфора в соединениях $(HP^{+5}O_3)_n$, $H_3P^{+5}O_4$ и $H_4P_2^{+5}O_7$, мы видим, что эти соединения являются родственными и должны сильно отличаться по свойствам от соединения $H_3P^{+3}O_3$, в котором степень окисления фосфора другая. Особенно широко используется понятие «степень окисления» при изучении *окислительно-восстановительных реакций*.

Степени окисления закономерно изменяются при переходе от одного элемента к другому в периодической системе. Высшая степень окисления элементов в группе обычно равна номеру группы; таким образом, в периодах высшая степень окисления растет. В главных подгруппах при переходе от элементов сверху вниз обычно становятся более устойчивыми низкие степени окисления, в побочных подгруппах — наоборот, более высокие.

---

* Степень окисления обозначают также римскими цифрами в скобках после символа элемента, например Mo^{VI}.

5. Атомные и ионные радиусы. Радиусы атомов и ионов являются условными величинами. Их обычно вычисляют из межатомных расстояний, которые зависят не только от природы атомов, но также и от характера химической связи между ними и от агрегатного состояния вещества.

При рассмотрении простых веществ, а также органических соединений обычно используют понятие об *атомных радиусах* r_a при изучении неорганических соединений — представление об *ионных радиусах* r_i.

Атомные радиусы подразделяют на радиусы атомов металлов, ковалентные радиусы неметаллических элементов и радиусы атомов благородных газов.

В настоящее время структуры большинства металлов хорошо известны. Разделив пополам расстояние между центрами любых двух смежных атомов в решетке металла, получаем атомный радиус. Значения атомных радиусов металлов приведены в табл. 1.3. Атомные радиусы металлов в периодах уменьшаются, так как при одинаковом числе электронных слоев в атомах металлов возрастает заряд ядра, а следовательно, и притяжение ядром электронов. Так, для элементов третьего периода Na, Mg и Al r_a соответственно равны 189, 160, 143 пм. Сравнительно медленно уменьшается r_a элементов вставных декад, особенно в триадах элементов, входящих в VIII группу. Так, если r_a(Sc) = 164 пм, то r_a для Fe, Co, Ni соответственно равны 126, 125, 124 пм. Еще медленнее уменьшается r_a в рядах лантаноидов и актиноидов. Так, при переходе от Ce (183 пм) до Lu (174 пм) r_a снижается всего на 9 пм.

В главных подгруппах радиусы атомов растут при переходе от элементов сверху вниз, так как возрастает число электронных слоев.

Таблица 1.3. Атомные радиусы металлов

Металл	r_a, пм	Металл	r_a, пм	Металл	r_a, пм	Металл	r_a, пм
Li	155	Cu	128	Cs	268	Pr	182
Be	113	Zn	139	Ba	221	Eu	202
Na	189	Rb	248	La	187	Gd	179
Mg	160	Sr	215	Hf	159	Tb	177
Al	143	Y	181	Ta	146	Dy	177
K	236	Zr	160	W	140	Ho	176
Ca	197	Nb	145	Re	137	Er	175
Sc	164	Mo	139	Os	135	Tm	174
Ti	146	Tc	136	Ir	135	Yb	193
V	134	Ru	134	Pt	138	Lu	174
Cr	127	Rh	134	Au	144	Th	180
Mn	130	Pd	137	Hg	160	Pa	162
Fe	126	Ag	144	Tl	171	U	153
Co	125	Cd	156	Pb	175	Np	150
Ni	124	In	166	Ce	183		

Таблица 1.4. Ковалентные радиусы неметаллов

Элемент	r_a, пм	Элемент	r_a, пм	Элемент	r_a, пм
H	37	Si	118	As	125
B	80	P	95	Se	116
C	77	S	102	Br	114
N	55	Cl	99	Te	135
O	60	Ge	115	I	133
F	71				

В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму происходит возрастание r_a, а при переходе от второго к третьему — иногда даже некоторое уменьшение. Так, в подгруппе титана r_a Ti, Zr, Hf соответственно равны 146, 160, 159 пм. Это объясняется лантаноидным сжатием (см. ниже).

В табл. 1.4 приведены значения ковалентных радиусов неметаллов. Ковалентные радиусы также вычисляются как половина межатомного расстояния в молекулах или кристаллах соответствующих простых веществ. Как и атомы металлов, в группах периодической системы атомы неметаллов с большим порядковым номером имеют больший радиус. Это обусловлено возрастанием числа электронных слоев. Зависимость радиусов атомов неметаллов в периодах от порядкового номера более сложная. Так, для элементов во втором периоде r_a сначала снижается, а затем снова возрастает; такая закономерность объясняется особенностями химической связи (см. разд. 2.5).

Радиусы атомов благородных газов He, Ne, Ar, Kr и Xe равны соответственно 122, 160, 191, 201 и 220 пм. Приведенные значения получены из межатомных расстояний в кристаллах данных веществ, которые существуют при низких температурах. Здесь также наблюдается рост r_a с увеличением порядкового номера. Радиусы атомов благородных газов значительно больше радиусов атомов неметаллов соответствующих периодов. Это обусловлено тем, что в кристаллах благородных газов межатомное взаимодействие очень слабое, а для молекул других неметаллов характерна прочная ковалентная связь.

Особенно важное значение для химика-неорганика имеют значения радиусов ионов. Если кристалл состоит из ионов (например, Na^+Cl^-, $Ca^{2+}F_2^-$), то межъядерное расстояние можно рассматривать как сумму ионных радиусов r_i. Например, в кристалле KF расстояние K — F равно 266 пм. Зная радиус F^-, можно найти r_i для K^+. На основании данных ряда экспериментальных и теоретических исследований принимают, что радиусы ионов O^{2-} и F^- равны соответственно 132 и 133 пм. По этим значениям величин r_i из межатомных расстояний в кристаллах находят радиусы других ионов. Значения ряда ионных радиусов представлены в табл. 1.5;

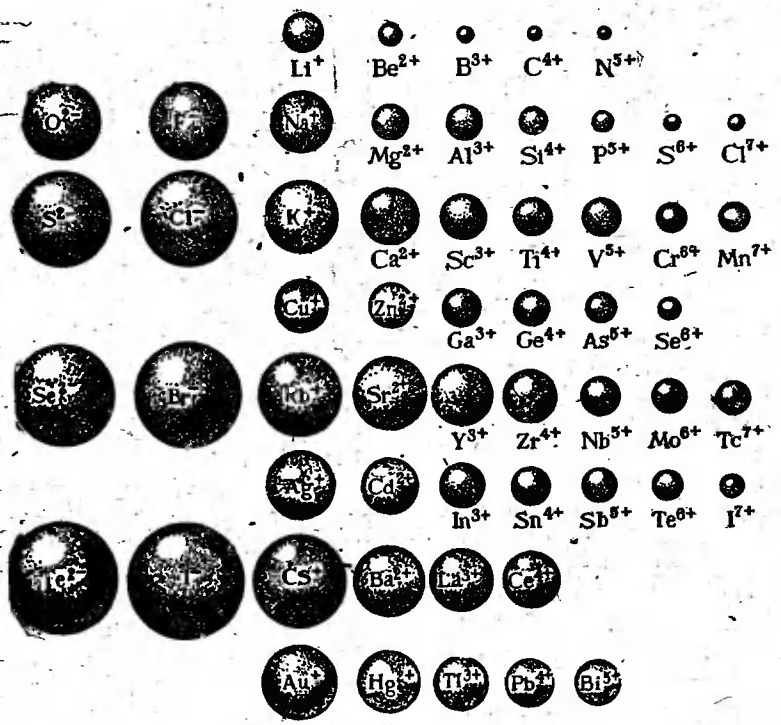


Рис. 1.18. Сравнительные размеры ионов.

на рис. 1.18 показаны относительные размеры отдельных ионов. Нужно отметить, что предположение о неизменности радиуса одного и того же иона в разных соединениях является приближенным.

Сравнение атомных радиусов с ионными показывает, что радиус катиона металла меньше атомного радиуса этого металла. Например, $r_a(\mathrm{Mn}) = 130$ пм, а $r_i(\mathrm{Mn^{2+}}) = 80$ пм. Различие между r_i и r_a для одного элемента тем значительнее, чем больше заряд иона. Это объясняется тем, что превращение атомов в катионы вызывает стягивание электронных оболочек, причем уменьшение радиуса тем значительнее, чем больше электронов теряет атом.

Рассмотрение данных табл. 1.5 и рис. 1.18 позволяет выявить следующие четыре закономерности для радиусов элементарных ионов.

1. Для ионов одинакового заряда со сходным электронным строением радиус тем больше, чем больше электронных слоев содержит ион.

2. Для ионов, содержащих одинаковое число электронов (*изоэлектронных ионов*), радиус иона уменьшается с ростом его заряда. Так, в ряду S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+} радиусы равны соответственно

174, 181, 133, 99 пм. Это уменьшение сильнее проявляется у положительных ионов. Уменьшение радиуса иона с ростом его заряда обусловлено в основном двумя причинами; во-первых, при увеличении заряда иона электроны сильнее притягиваются к центру иона; во-вторых, ионы большего заряда сильнее взаимодействуют с ионами противоположного знака, что ведет к уменьшению межионных расстояний и, следовательно, радиусов ионов. Для отрицательных ионов при увеличении заряда электроны, наоборот, сильнее отталкиваются от иона, однако влияние второго фактора остается тем же самым, и оно, как правило, превышает эффект отталкивания электронов от иона.

3. Ионы, имеющие внешние оболочки атомов благородных газов (*s* и *p*-оболочки), обладают бо́льшими радиусами, чем ионы, имеющие во внешнем слое *d*-электроны. Например, радиус иона K^+ составляет 133 пм, а радиус иона Cu^+ равен 96 пм. Это связано с тем, что при переходе от *s*- и *p*-элементов к *d*-элементам в периодах заряд ядра растет, так $Z_K = 19$, а $Z_{Cu} = 29$. У ионов одинакового заряда *d*-элементов в пределах одного периода радиусы также уменьшаются с ростом заряда; так, $r_i(Mn^{2+}) = 80$ пм, а $r_i(Ni^{2+}) = 69$ пм. Эффект уменьшения радиусов ионов *d*-элементов называется *d-сжатием.*

4. Аналогично уменьшаются с ростом порядкового номера элементов радиусы ионов, образуемых лантаноидами (радиус иона Ce^{3+} равен 107 пм, а Lu^{3+} — 85 пм. Эта закономерность называется *лантаноидным сжатием.* В ионах лантаноидов число электронных слоев одинаково. Увеличение заряда ядра усиливает притяжение электронов к ядру, и вследствие этого уменьшается радиус ионов.

Рис. 1.18 иллюстрирует также периодичность изменения радиусов ионов. Следовательно, и для r_i характерна зависимость, подобная показанной на рис. 1.11*а*. Закономерность изменения r_i можно описать и количественно, воспользовавшись методом сравнительного расчета. Это иллюстрирует на двух примерах рис. 1.19. На рис. 1.19*а* сопоставлены значения ионных радиусов металлов

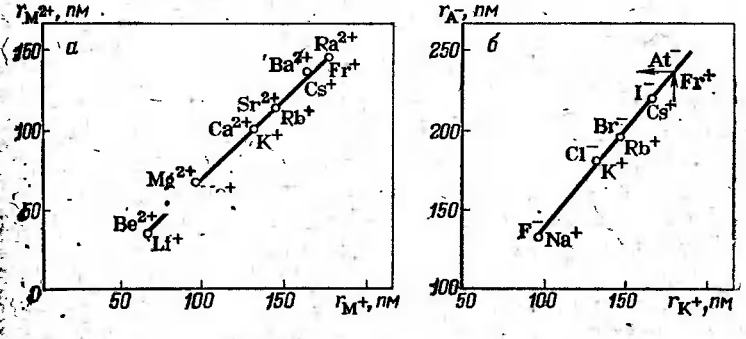


Рис. 1.19. Сопоставление радиусов ионов металлов IA и IIA подгрупп (а) и изоэлектронных ионов щелочных металлов и галогенов (б).

Таблица 1.5. Радиусы ионов

Ион	r_i, пм	Ион	r_i, пм	Ион	r_i, пм	Ион	r_i, пм
Li^+	68	Mn^{7+}	46	Cd^{2+}	97	Lu^{3+}	85
Be^{2+}	35	Fe^{2+}	74	In^{3+}	81	Hf^{4+}	78
B^{3+}	23	Fe^{3+}	64	Sn^{2+}	93	Ta^{5+}	68
C^{4+}	16	Co^{2+}	72	Sn^{4+}	71	W^{6+}	62
N^{3+}	16	Co^{3+}	63	Sb^{3+}	76	Re^{7+}	56
N^{5+}	13	Ni^{2+}	69	Sb^{5+}	62	Os^{6+}	69
O^{2-}	132	Cu^+	96	Te^{2-}	211	Ir^{3+}	66
F^-	133	Cu^{2+}	72	Te^{4+}	70	Pt^{2+}	80
Na^+	97	Zn^{2+}	83	Te^{6+}	56	Pt^{4+}	65
Mg^{2+}	66	Ga^{3+}	62	I^-	220	Au^{3+}	85
Al^{3+}	51	Ge^{2+}	73	I^{5+}	62	Hg^{2+}	110
Si^{4+}	42	As^{3+}	58	I^{7+}	50	Tl^+	147
P^{3+}	44	As^{5+}	46	Cs^+	167	Tl^{3+}	95
P^{5+}	35	Se^{2-}	191	Ba^{2+}	134	Pb^{2+}	120
S^{2-}	174	Se^{4+}	50	La^{3+}	114	Pb^{4+}	84
S^{4+}	37	Se^{6+}	42	Ce^{3+}	107	Bi^{3+}	96
S^{6+}	30	Br^-	196	Ce^{4+}	94	Bi^{5+}	74
Cl^-	181	Br^{5+}	47	Pr^{3+}	105	Po^{6+}	67
Cl^{5+}	34	Rb^+	147	Nd^{3+}	104	At^{7+}	62
Cl^{7+}	27	Sr^{2+}	112	Pm^{3+}	106	Fr^+	180
K^+	133	Y^{3+}	106	Sm^{3+}	100	Ra^{2+}	143
Ca^{2+}	99	Zr^{4+}	87	Eu^{3+}	97	Ac^{3+}	118
Sc^{3+}	81	Nb^{5+}	69	Gd^{3+}	97	Th^{4+}	102
Ti^{4+}	68	Mo^{6+}	62	Tb^{3+}	93	Pa^{4+}	65
V^{5+}	59	Tc^{7+}	56	Dy^{3+}	92	U^{6+}	80
Cr^{3+}	63	Ru^{3+}	67	Ho^{3+}	91	Np^{4+}	95
Cr^{6+}	52	Rh^{3+}	68	Er^{3+}	89	Pu^{4+}	93
Mn^{2+}	80	Pd^{2+}	80	Tm^{3+}	87	Am^{3+}	107
Mn^{4+}	60	Ag^+	126				

основных подгрупп I и II групп периодической системы элементов, на рис. 1.19*б* — значения r_i изоэлектронных ионов щелочных металлов и галогенов. На основании данных, приведенных на рис. 1.19*б* можно оценить неизвестное из эксперимента значение $r_i(At^-)$ (239 пм).

Как уже было сказано, понятие об ионных радиусах во многих случаях условно; постоянство радиуса одного и того же иона в различных соединениях соблюдается лишь приближенно. Обычно указываемый заряд иона следует понимать буквально только для одно- и двухзарядных ионов в некоторых соединениях, где велика доля ионной связи. Ионы с бо́льшим зарядом практически не встречаются в кристаллах (гидратированные одноатомные ионы с зарядами 2+, 2— и 3+, иногда и 4+ существуют в водных растворах). В соединениях, содержащих элементы в степени окисления выше +2, связь, как правило, не бывает ионной и поэтому понятие о радиусе иона в этих случаях является таким же формальным, как понятие о степени окисления. Однако изменение радиусов ионов характеризует изменение межатомных расстояний,

2 это позволяет понять многие свойства веществ, содержащих элементы в данных степенях окисления.

6. Координационное число. Каждый атом или ион в кристаллическом веществе всегда окружен другими атомами, ионами или молекулами. В многоатомных ионах кислородсодержащих кислот, например в анионах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$, вокруг атома неметалла находятся атомы кислорода. Исследования показывают, что число соседей, окружающих атом или ион, не может быть каким угодно: оно, как правило, бывает определенным и зависит как от природы рассматриваемого атома (иона), так и от его окружения. Число частиц (ионов, атомов или молекул), непосредственно окружающих рассматриваемый ион (или атом), называется *координационным числом* (к.ч.). Так, в ионах $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(ClO_4)^-$ к. ч. атомов фосфора, серы и хлора равно четырем, в ионах $(SO_3)^{2-}$, $(CO_3)^{2-}$, $(NO_3)^-$ к. ч. серы, углерода и азота равно трем.

Понятие о координационном числе применяют не только при рассмотрении окружения атомов в кристаллах, но и в свободных молекулах (в газах) и в многоатомных ионах, существующих в растворах. Для большинства металлов в кристаллах к. ч. равно 12, что соответствует наиболее плотной упаковке. Радиусы атомов и ионов зависят от к. ч. Значение радиуса r_a или r_i при другом к.ч. можно найти умножением r при данном к.ч. на определенный коэффициент. Так, при уменьшении к. ч. от 12 до 8,6 и 4 r_a, отвечающий к.ч. = 12, нужно умножить соответственно на 0,97; 0,96 и 0,88. Для ионов при переходе от к. ч. 6 к 12, 8 и 4 величину r_i нужно умножить соответственно на 1,12; 1,03 и 0,94.

В соединениях часто к.ч. равно 3, 4 и 6. Например, в кристалле хлорида натрия, в котором попеременно расположены ионы Na^+ и Cl^-, к. ч. для обоих ионов одинаково и равно шести. Для ионов, имеющих аналогичное электронное строение, к. ч., как правило, возрастает с увеличением размера иона. Это можно показать на примере анионов кислородсодержащих кислот элементов подгруппы IVA. В соответствии с увеличением размера $Э^{+4}$ в ионах $(C^{+4}O_3)^{2-}$, $(Si^{+4}O_4)^{4-}$ и $[Sn^{+4}(OH)_6]^{2-}$ — к. ч. $Э^{+4}$ равны соответственно 3, 4 и 6.

В то время как свойства элементов в пределах одного периода изменяются очень сильно, к. ч. их почти постоянны. Так, в кислородсодержащих кислотах элементов второго периода H_3BO_3, H_2CO_3, HNO_3 к. ч. элемента равно 3; для элементов третьего периода в аналогичных соединениях H_4SiO_4, H_3PO_4, H_2SO_4, $HClO_4$ к. ч. равно 4. Более высокие к.ч. характерны для элементов следующих периодов. Как правило, в аналогичных соединениях к. ч. определяется, в основном, номером периода и обычно не зависит от номера группы. К. ч. может несколько изменяться в зависимости от того, какие атомы соединены с рассматриваемым элементом, например, если в H_3PO_4 к. ч. фосфора равно 4, то в HPF_6 фосфор имеет к. ч. 6.

• • •

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

1. Молекулы, ионы, свободные радикалы. Атомы элементов могут образовать три вида частиц, участвующих в химических процессах — молекулы, ионы и свободные радикалы.

Молекулой называется наименьшая нейтральная частица данного вещества, обладающая его химическими свойствами и способная к самостоятельному существованию. Различают одноатомные, двух-, трех- и т. д., в общем многоатомные молекулы. В обычных условиях из одноатомных молекул состоят благородные газы; молекулы высоко молекулярных соединений, напротив, содержат много тысяч атомов.

Ион — заряженная частица, представляющая собой атом или группу химически связанных атомов с избытком электронов *(анионы)* или недостатком их *(катионы)*. В веществе положительные ионы всегда существуют вместе с отрицательными. Так как электростатические силы, действующие между ионами, велики, то невозможно создать в веществе сколько-нибудь значительный избыток ионов одного знака.

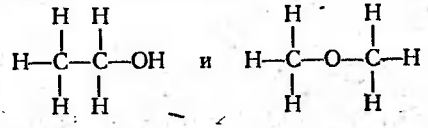
Свободным радикалом называется частица, обладающая ненасыщенными валентностями (ниже, в разд. 2.5 дано определение этого понятия на основе электронных представлений). Такими частицами являются, например, $\cdot CH_3$ и $\cdot NH_2$. В обычных условиях свободные радикалы, как правило, не могут существовать длительное время, так как они весьма реакционноспособны и реагируют друг с другом, образуя инертные частицы. Например, два метильных радикала $\cdot CH_3$ соединяются в молекулу этана C_2H_6. Протекание многих реакций невозможно без участия свободных радикалов. При очень высоких температурах (например, в атмосфере Солнца) единственными двухатомными частицами, которые могут существовать, являются свободные радикалы ($\cdot CN$, $\cdot OH$, $\cdot CH$ и некоторые другие). Много свободных радикалов присутствует в пламени.

Известны свободные радикалы более сложного строения, которые являются сравнительно стабильными и могут существовать при обычных условиях, например, радикал трифенилметил $(C_6H_5)_3C\cdot$, с открытия которого началось изучение свободных радикалов.

Одной из причин стабильности трифенилметила являются *пространственные затруднения* — большие размеры фенильных групп C_6H_5 препятствуют соединению радикалов в молекулу гексафенилэтана; о других причинах будет сказано ниже (см. разд. 2.5).

2. Теория химического строения А. М. Бутлерова. В 1861 г. А. М. Бутлеров выдвинул теорию, сущность которой можно сформулировать следующим образом: а) атомы в молекуле соединяются друг с другом в определенном порядке; б) соединение атомов происходит в соответствии с их валентностью. Согласно теории А. М. Бутлерова валентность атома определяется числом образуемых им химических связей. Этим определением пользуются и сейчас; в) свойства вещества зависят не только от природы атомов и их числа, но и от их расположения, т. е. от химического строения молекул.

Эта теория объяснила многообразие органических веществ. А. М. Бутлеров показал, что внутренняя структура молекул познаваема, доступна для сознательного воспроизведения. Изучая химические превращения, на основе теории А. М. Бутлерова можно узнать строение молекул — эта теория указала химические методы исследования строения вещества. Например, для молекулы этилового спирта C_2H_6O с учетом валентности элементов можно предположить два варианта структуры:



При действии на спирт металлического натрия происходит замещение только одного атома водорода:

$$2C_2H_6O + 2Na = 2C_2H_5NaO + H_2$$

это указывает на то, что в молекуле этилового спирта один атом водорода отличается от всех других. Отсюда следует вывод, что молекула этого соединения имеет первую из приведенных структур.

Последующее изучение структуры молекул, проведенное с помощью разработанных в XX в. физических методов (некоторые из них рассмотрены ниже), блестяще подтвердило расположение атомов в молекулах, найденное с помощью теории А. М. Бутлерова. Таким образом, теория А. М. Бутлерова заложила основы современного учения о строении молекул.

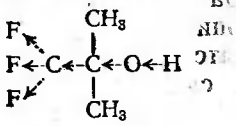
В настоящее время физические методы изучения строения все более заменяют химические. Сейчас с помощью прибора для рентгеноструктурного анализа, соединенного с ЭВМ, можно установить за несколько часов строение такого же сложного вещества, как хинин, над определением структурной формулы которого более 60 лет работали химики в разных странах.

Теория химического строения ввела в науку представление о взаимном влиянии атомов в молекулах. Оказалось, что в молекуле взаимодействуют не только непосредственно связанные атомы, но имеет место взаимное влияние всех атомов. Разумеется, эффект взаимного влияния непосредственно не связанных атомов в моле-

куле — *индукционный эффект* — сравнительно невелик. Однако в ряде случаев он значителен. Так, если в третичном бутиловом спирте

$$H_3C—C(CH_3)_2—OH$$

заменить все атомы водорода одной из метильных групп на фтор, то спирт приобретает свойства кислоты. Это объясняется тем, что фтор, обладающий большим сродством к электрону, сильно притягивает к себе электроны и его введение в молекулу вызывает смещение электронов вдоль цепи атомов:



Это смещение затухает по мере удаления от атома, вызвавшего индукционный эффект.

Наконец, теория А. М. Бутлерова объяснила явление *изомерии*, открытое в 1823 г. Либихом и Велером (Германия) и сыгравшее в свою очередь важную роль в становлении теории химического строения. Это явление заключается в существовании соединений, обладающих одинаковым составом, но различным строением молекул и отсюда различными свойствами.

Известно два типа изомерии — *структурная и пространственная.*

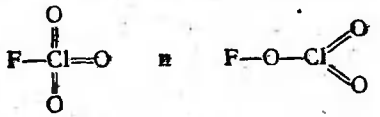
3. **Структурная изомерия.** Структурная изомерия обусловлена различной последовательностью связей между атомами в молекуле. Примером структурных изомеров могут служить нормальный пропиловый и изопропиловый спирты:

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \quad \text{и} \quad CH_3—CH(OH)—CH_3$$

Структурная изомерия характерна для органических соединений. Так, подсчитано, что углеводород $C_{20}H_{42}$ имеет 366 319 изомеров. Встречаются структурные изомеры и среди неорганических веществ, например,

$$HO—N=N—OH \quad \text{и} \quad O_2N—NH_2$$

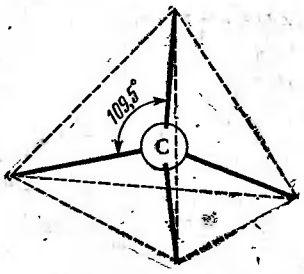
азотноватистая кислота — нитрамид



перхлорилфторид — хлорилоксофторид

Изучение изомерии наглядно показало правильность теории А. М. Бутлерова. Это распространенное явление можно объяснить только с помощью теории химического строения. Отсутствие или наличие изомеров у данного соединения, их число, указываемое теорией, всегда соответствуют экспериментальным данным.

Рис. 1.20. Расположение валентностей атома углерода в пространстве.

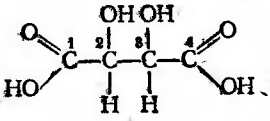


4. Пространственная изомерия. В 1874 г. к теории А. М. Бутлерова было сделано существенное дополнение. Голландский ученый Вант-Гофф и независимо от него французский исследователь Ле Бель высказали предположение, что четыре валентности атома углерода определенным образом расположены в пространстве, а именно, они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода (рис. 1.20). В этом случае углы между всеми связями равны и составляют 109,5°. Так возникло представление о пространственном строении молекул, которое развилось затем в раздел химии, называемый *стереохимией*.

Исходя из стереохимических представлений, Вант-Гофф дал объяснение явлению *зеркальной изомерии*.

Рассмотрим атом углерода, соединенный с четырьмя различными атомами или группами, которые обозначим буквами A, B, D и E (рис. 1.21). Такой атом называется *асимметрическим*. Как видно из рис. 1.21, возможны два варианта структуры — *а* и *б*, при этом структура *а* является как бы зеркальным изображением структуры *б*. Поскольку все расстояния между атомами, равно как и углы между связями в обеих структурах одинаковы, то химические свойства таких изомеров должны быть тождественными.

Факт существования одного и того же соединения в нескольких формах, неразличимых по химическим свойствам, был известен задолго до появления работ Вант-Гоффа и Ле Беля. Данное явление было открыто в 1848 г. Пастером (Франция). Исследуя винную кислоту $COOHCH(OH)CH(OH)COOH$, он обнаружил, что это соединение существует в двух формах, которые тождественны по химическим свойствам, но различаются по асимметрии кристаллов; кристалл одной формы является как бы зеркальным изображением кристалла другой формы. Вант-Гофф объяснил наличие таких изомеров тем, что молекулы этих веществ содержат асимметрические атомы углерода. Действительно, в молекуле винной кислоты



атом углерода, отмеченный цифрой 2, является асимметрическим, он связан с четырьмя различными группами —H, —OH, —COOH и

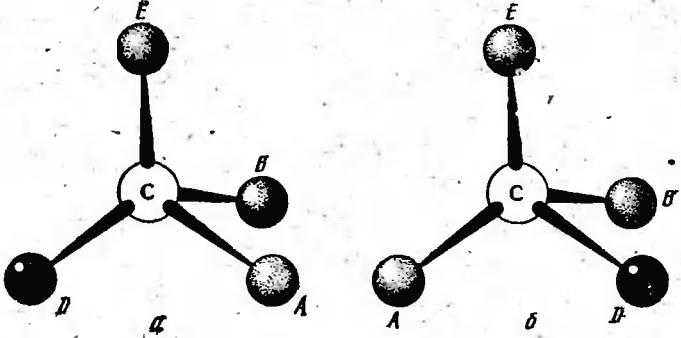


Рис. 1.21. Структура зеркальных изомеров.
Фигура *б* соответствует зеркальному изображению фигуры *а*.

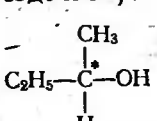
CH(OH)—COOH, поэтому данное соединение должно иметь два зеркальных изомера *.

Нужно отметить, что зеркальной изомерии не было бы, если бы четыре связи атома углерода находились в одной плоскости. В этом случае в структурах

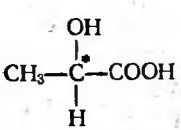


расстояния между атомами, например, между атомами D и A, были бы различными и данные изомеры отличались бы по химическим свойствам (наблюдался бы другой вид изомерии — *цис-транс*-изомерия, о которой будет сказано ниже).

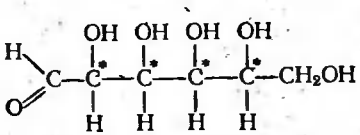
Зеркальная изомерия свойственна всем соединениям, содержащим асимметрические углеродные атомы. Ниже дано несколько примеров подобных веществ (асимметрический атом обозначен звездочкой):



изобутиловый спирт



молочная кислота



гексоза

С появлением в молекуле каждого следующего асимметрического атома число изомеров возрастает вдвое; при наличии n таких атомов оно равно 2^n. Для последнего соединения — гексозы — возможны 16 изомеров; четыре из них встречаются в природе, остальные были получены искусственным путем.

* Асимметрическим является также атом углерода 3. Однако ввиду одинакового окружения атомов 2 и 3 изомеры, обусловленные асимметрией атома 3, те же самые, что и изомеры, обусловленные асимметрией атома 2.

Как уже указывалось, химические свойства зеркальных изомеров совершенно одинаковы. Они отличаются друг от друга только симметрией (точнее, асимметрией) кристаллов и направлением вращения плоскости поляризации света.

В результате химических реакций, которые протекают без участия зеркальных изомеров, всегда получается смесь изомеров, содержащая обе формы в строго одинаковых количествах. Известно три метода разделения зеркальных изомеров; все они были впервые предложены Пастером.

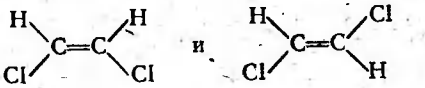
1. При кристаллизации смеси зеркальных изомеров они образуют кристаллы различной асимметрии; внимательно рассматривая эти кристаллы и сортируя их, можно разделить кристаллы изомеров.

2. Микроорганизмы, питающиеся данным веществом, как правило, разрушают только один из зеркальных изомеров, оставляя нетронутым другой. Этот факт объясняется тем, что для построения живых организмов могут быть использованы только определенные формы изомеров.

3. Продукты, получаемые в результате соединения зеркальных изомеров одного вещества с определенным зеркальным изомером другого вещества, будут различны по химическим свойствам, так как расстояния между атомами в них разные.

Синтезировав указанные соединения, можно отделить их друг от друга, а затем снова выделить из них зеркальные изомеры.

Другим видом пространственной изомерии, не связанным с наличием несовместимого зеркального расположения атомов в молекулах, является *цис-транс-изомерия.* Например, известны



цис-1,2-дихлорэтилен и *транс*-1,2-дихлорэтилен

Двойная связь в молекулах этих изомеров препятствует вращению групп CHCl, поэтому данные изомеры не могут переходить друг в друга. У аналогичных соединений с одинарной связью *цис-транс*-изомерия отсутствует, так как возможен поворот групп вокруг одинарной связи.

Геометрические изомеры в отличие от зеркальных изомеров обладают неодинаковыми физическими и химическими свойствами. Так, температуры плавления *цис-* и *транс*-дихлорэтиленов отличаются более чем на 30 °С.

Таким образом, при некоторых особенностях строения молекул оказывается недостаточной информация о последовательности связи атомов — надо знать и их пространственное расположение, т. е. *конфигурацию* молекул.

Пространственная изомерия, как и структурная, известна и для неорганических веществ, в частности; она характерна для многих комплексных соединений (см. разд. 2.7).

2.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Важными характеристиками молекул являются *длина связей* между атомами (межъядерные расстояния), углы, образованные в молекулах линиями, соединяющими центры атомов в направлении

действия между ними химических связей *(валентные углы)*, а также *энергии связей*, определяющие их прочность.

1. Длина связей и валентные углы. Длиной связи d называют расстояние между центрами атомов, образующих данную связь.

Для приближенного вычисления d можно применить соотношение, основанное на допущении, что каждый атом вносит постоянный вклад в межъядерное расстояние:

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B})/2 \qquad (1.39)$$

Методы экспериментального определения d, о которых сказано ниже, позволяют найти точные значения длин связей. Они имеют величину порядка 100 пм. Так были найдены значения d: для H_2 — 74, N_2 — 110, O_2 — 121 пм. Закономерное изменение атомных (ионных) радиусов элементов в порядке их расположения в периодической системе связано с закономерным изменением межъядерных расстояний d. Так, для молекул галогенводородов HX имеем d (пм):

H—F	100	H—Br	141
H—Cl	127	H—I	162

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент (например, на углерод), то характер изменения d для тех же элементов X сохранится. Параллелизм изменений d в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета.

При неизменном валентном состоянии межъядерное расстояние для данного типа связи практически постоянно в различных соединениях. Так, во всех алифатических соединениях d(C — C) лежит в пределах от 154 до 158 пм, в ароматических соединениях — от 139 до 142 пм. При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сокращаются, что обусловлено упрочнением связи. Если d(C—C) $\approx$ 154, то d(C=C) $\approx$ 134, d(C$\equiv$C) $\approx$ 120 пм.

Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи. Подобно межъядерным расстояниям валентные углы определяют в настоящее время с высокой точностью.

Как уже указывалось, четыре валентности атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Такое расположение характерно для многих других молекул и ионов, где центральный атом имеет четыре ближайших соседа ($SnCl_4$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.). Однако не всегда координационному числу 4 отвечает тетраэдрическое расположение связей. Например, ион $[PdCl_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную конфигурацию. Возможны также различные значения валентных углов при окружении центрального атома 3, 5, 6 и большим числом соседей. Валентные углы несут важную информацию о природе химической связи, некоторые закономерности в их изменении будут рассмотрены в дальнейшем.

3. Энергия связи. Мерой прочности химической связи является количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв. *Энергия разрыва связи* всегда положительна; *энергия образования связи* по абсолютной величине та же, но имеет отрицательный знак.

Для двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации. Для многоатомных молекул с одним типом связи, например для молекул AB_n, средняя энергия связи равна $1/n$-й части энергии распада молекулы на атомы (энергия атомизации). При расчетах энергии связи подразумевается, что исходная молекула и продукты ее распада находятся в невозбужденном состоянии при абсолютном нуле и обладают свойствами идеального газа. Так, энергия, поглощаемая в процессе

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H$$

равна 1649 кДж/моль. В молекуле метана имеются четыре равноценные связи С—Н, поэтому средняя энергия такой связи $E_{C-H} = 1649/4 = 412$ кДж/моль. Энергия химических связей имеет значение порядка 400 кДж/моль.

Нужно отметить, что энергия последовательного отрыва отдельных атомов В от молекулы AB_n не совпадает с энергией связи. При отрыве атомов происходит изменение ядерной и электронной конфигурации системы и, как следствие, изменение энергии взаимодействия атомов, входящих в молекулу. Так, если в CH_4 углы Н—С—Н равны 109,5°, то в CH_3 они составляют примерно 120 °С — пирамидальная группа CH_3 в метане превращается в почти плоский метильный радикал. Поэтому значения энергии отрыва каждого последующего атома В от молекулы AB_n неодинаковы. Если разрыв одной связи требует некоторого ослабления другой, то энергия последовательного отрыва уменьшается. Примером служит молекула H_2O. Отрыв первого атома водорода требует 494 кДж/моль, второго — 427 кДж/моль (последнее значение характеризует прочность радикала ОН). Если же разрыв одной связи сопряжен с упрочнением другой, то последовательность будет обратной. Так, отрыв атомов хлора от молекулы хлорида алюминия $AlCl_3$ сопряжен с затратой 381, 397 и 498 кДж/моль. Возможны и более сложные случаи. Так, последовательный отрыв атомов водорода от метана связан с затратой энергии, равной соответственно 427, 368, 519 и 335 кДж/моль. Однако для любого вещества среднее арифметическое значение энергии отрыва совпадает со средней энергией связи. Так, для CH_4 имеем

$$E_{C-H} = (427 + 368 + 519 + 335)/4 = 412 \text{ кДж/моль}$$

Применительно к молекулам, содержащим неодинаковые связи, понятие об энергии связи становится приближенным и условным. Каждому типу связи только в первом приближении можно

действия между ними химических связей (*валентные углы*), а также *энергии связей*, определяющие их прочность.

1. Длина связей и валентные углы. Длиной связи d называют расстояние между центрами атомов, образующих данную связь.

Для приближенного вычисления d можно применить соотношение, основанное на допущении, что каждый атом вносит постоянный вклад в межъядерное расстояние:

$$d_{A-B} = (d_{A-A} + d_{B-B})/2 \qquad (1.39)$$

Методы экспериментального определения d, о которых сказано ниже, позволяют найти точные значения длин связей. Они имеют величину порядка 100 пм. Так были найдены значения d: для H_2 — 74, N_2 — 110, O_2 — 121 пм. Закономерное изменение атомных (ионных) радиусов элементов в порядке их расположения в периодической системе связано с закономерным изменением межъядерных расстояний d. Так, для молекул галогенводородов HX имеем d (пм):

H—F	100	H—Br	141
H—Cl	127	H—I	162

Если заменить в этом ряду водород на другой элемент (например, на углерод), то характер изменения d для тех же элементов X сохранится. Параллелизм изменений d в двухатомных молекулах позволяет для их количественной оценки воспользоваться методами сравнительного расчета.

При неизменном валентном состоянии межъядерное расстояние для данного типа связи практически постоянно в различных соединениях. Так, во всех алифатических соединениях d(C — C) лежит в пределах от 154 до 158 пм, в ароматических соединениях — от 139 до 142 пм. При переходе от одинарной связи к кратной межъядерные расстояния сокращаются, что обусловлено упрочнением связи. Если d(C—C) $\approx$ 154, то d(C=C) $\approx$ 134, а d(C$\equiv$C) $\approx$ 120 пм.

Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи. Подобно межъядерным расстояниям валентные углы определяют в настоящее время с высокой точностью.

Как уже указывалось, четыре валентности атома углерода имеют тетраэдрическое расположение. Такое расположение характерно для многих других молекул и ионов, где центральный атом имеет четыре ближайших соседа ($SnCl_4$, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.). Однако не всегда координационному числу 4 отвечает тетраэдрическое расположение связей. Например, ион $[PdCl_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную конфигурацию. Возможны также различные значения валентных углов при окружении центрального атома 3, 5, 6 и большим числом соседей. Валентные углы несут важную информацию о природе химической связи, некоторые закономерности в их изменении будут рассмотрены в дальнейшем.

3. Энергия связи. Мерой прочности химической связи является количество энергии, затрачиваемой на ее разрыв. *Энергия разрыва связи* всегда положительна; *энергия образования связи* по абсолютной величине та же, но имеет отрицательный знак.

Для двухатомных молекул энергия связи равна энергии диссоциации. Для многоатомных молекул с одним типом связи, например для молекул AB_n, средняя энергия связи равна $1/n$-й части энергии распада молекулы на атомы (энергия атомизации). При расчетах энергии связи подразумевается, что исходная молекула и продукты ее распада находятся в невозбужденном состоянии при абсолютном нуле и обладают свойствами идеального газа. Так, энергия, поглощаемая в процессе

$$CH_4 \longrightarrow C + 4H$$

равна 1649 кДж/моль. В молекуле метана имеются четыре равноценные связи С—Н, поэтому средняя энергия такой связи $E_{C-H} = 1649/4 = 412$ кДж/моль. Энергия химических связей имеет значение порядка 400 кДж/моль.

Нужно отметить, что энергия последовательного отрыва отдельных атомов В от молекулы AB_n не совпадает с энергией связи. При отрыве атомов происходит изменение ядерной и электронной конфигурации системы и, как следствие, изменение энергии взаимодействия атомов, входящих в молекулу. Так, если в CH_4 углы Н—С—Н равны 109,5°, то в CH_3 они составляют примерно 120 °С — пирамидальная группа CH_3 в метане превращается в почти плоский метильный радикал. Поэтому значения энергии отрыва каждого последующего атома В от молекулы AB_n неодинаковы. Если разрыв одной связи требует некоторого ослабления другой, то энергия последовательного отрыва уменьшается. Примером служит молекула H_2O. Отрыв первого атома водорода требует 494 кДж/моль, второго — 427 кДж/моль (последнее значение характеризует прочность радикала ОН). Если же разрыв одной связи сопряжен с упрочнением другой, то последовательность будет обратной. Так, отрыв атомов хлора от молекулы хлорида алюминия $AlCl_3$ сопряжен с затратой 381, 397 и 498 кДж/моль. Возможны и более сложные случаи. Так, последовательный отрыв атомов водорода от метана связан с затратой энергии, равной соответственно 427, 368, 519 и 335 кДж/моль. Однако для любого вещества среднее арифметическое значение энергии отрыва совпадает со средней энергией связи. Так, для CH_4 имеем

$$E_{C-H} = (427 + 368 + 519 + 335)/4 = 412 \text{ кДж/моль}$$

Применительно к молекулам, содержащим неодинаковые связи, понятие об энергии связи становится приближенным и условным. Каждому типу связи только в первом приближении можно

Таблица 1.6. Длина и энергия разрыва химических связей *

Связь	d, пм	E, кДж/моль	Связь	d, пм	E, кДж/моль
C—H	109	416	C≡C	120	813
C—F	138	485	C=O	116	695
C—Cl	176	327	O—H	96	467
C—Br	194	285	O—O	148	146
C—I	214	213	S—H	135	347
C—C	154	356	N—H	101	391
C=C	134	598	As—H	152	247

* Приведены средние значения энергии разрыва связи для различных соединений.

приписать определенное значение E *. Так, энергия атомизации пентана может быть представлена выражением

$$E_{C_5H_{12}} = 4E_{C-C} + 12E_{C-H}$$

Если взять E_{C-H} из данных для CH_4, то зная $E_{C_5H_{12}}$ можно найти E_{C-C}.

При переходе от одинарной связи к двойной и тройной (между одними и теми же атомами) энергия связи возрастает, однако связь укрепляется непропорционально увеличению ее кратности.

Закономерное изменение энергии для однотипных связей позволяет воспользоваться для их оценки методами сравнительного расчета. Так, можно сравнивать средние энергии связи в двух рядах однотипных соединений (например, в рядах $Э_2$ и НЭ, где Э = Cl, Br, I). Пример такого рода сравнения приведен на рис. 1.22, где сравниваются значения средних энергий связей элементов главной подгруппы шестой группы с углеродом и кремнием. Графической экстраполяцией можно оценить неизвестное значение $E_{C-Te} \approx 552$ кДж/моль.

Теперь рассмотрим пример сопоставления значения E со значениями другого свойства в одном ряду веществ. Как уже указывалось, энергия связи уменьшается с возрастанием длины связи. Обычно в первом приближении это уменьшение для связи данного элемента с рядом аналогов, например, для связи C—Э, где Э = F, Cl, Br, I линейное. Эту закономерность иллюстрирует рис. 1.23. С помощью подобных зависимостей можно находить энергии связей, если известна их длина. Допущение об одинаковом значении энергии данной связи в разных соединениях является более точным для органических соединений, чем для неорганических.

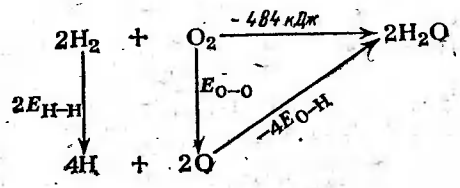
Не останавливаясь на методах определения энергий связи (путем измерения энергетических эффектов различных процессов,

* Такой подход дает лишь ориентировочные результаты. Он приводит (вопреки опытным данным) к одинаковым атомным энергиям образования всех изомеров данного соединения.

анализа спектров и др.), укажем следующее: зная энергию того или иного процесса и энергию всех связей, кроме одной, можно вычислить последнюю. Так, при сгорании водорода по реакции

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

выделяется 484 кДж. Представим себе, что процесс протекает так: разрываются связи H—H и O=O и образовавшиеся атомы соединяются в молекулы H_2O, каждая из которых содержит две связи O—H:



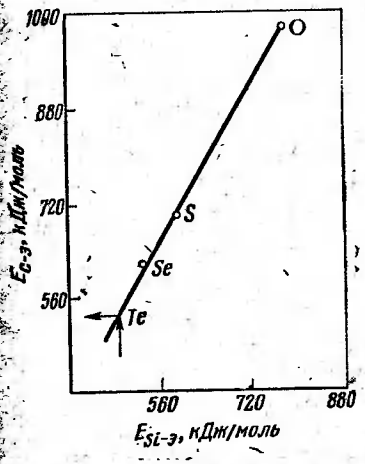
Тогда из закона сохранения энергии следует, что

$$2E_{H-H} + E_{O=O} - 4E_{O-H} = -484 \text{ кДж}$$

Зная значение энергии для любых двух связей, находим E для третьей связи, так

$$E_{O-H} = (2E_{H-H} + E_{O=O} + 484)/4$$

Подставляя в это уравнение значение $E_{H-H} = 432$ кДж/моль и $E_{O-O} = 494$ кДж/моль, находим $E_{O-H} = 461$ кДж/моль.



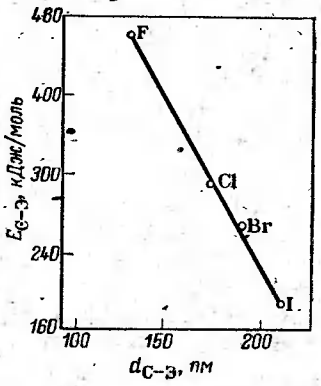


Рис. 1.22. Взаимосвязь энергий связи соединений кремния и углерода,
Рис. 1.23. Взаимосвязь энергий и длин связи в молекулах галогенидов углерода.

Согласно теории химического строения А. М. Бутлерова каждая органическая молекула имеет строго определенную структуру. Эта теория указала химические методы, с помощью которых можно установить строение молекул. Химические методы применяются и сейчас, но они все более уступают место физическим методам установления структуры, которые дают возможность изучить особенности строения молекул, не определяемые химическими способами (точные значения расстояний между атомами и углов между связями, распределение электронной плотности в молекуле и др.).

Одними из широко используемых физических методов изучения структуры являются *электронография и спектральные методы*.

1. Электронография. Метод электронографии основан на явлении дифракции электронов на молекулах. При встрече пучка электронов, характеризуемых длиной волны де Бройля λ, с препятствием, имеющим размеры того же порядка, что и λ, возникает дифракция, соответствующая этой длине волны.

Изучение дифракции электронов проводится в установке, называемой электронографом. Схема, показывающая принцип действия этого прибора, представлена на рис. 1.24.

Источником электронов в электронографах обычно служит раскаленная металлическая нить. Вылетающие электроны ускоряются разностью потенциалов в несколько десятков тысяч вольт. Величина λ для электронов, ускоренных разностью потенциалов V, может быть подсчитана по уравнению де Бройля (1.23); значение скорости электронов v вычисляют из соотношения

$$eV = m_e v^2/2$$

где e и m_e — соответственно заряд и масса электрона.

Так, для $V = 10\,000$ В получается $\lambda = 12$ пм.

При помощи диафрагмы из потока ускоренных электронов выделяется узкий пучок (обычно около 0,1 мм) и в этот пучок электронов вводится некоторое количество исследуемого вещества. Если вещество является газом или легко кипящей жидкостью, то его помещают в стеклянный баллон с отводной трубкой, заканчивающейся узким соплом и, поворачивая кран в течение короткого времени (поряд-

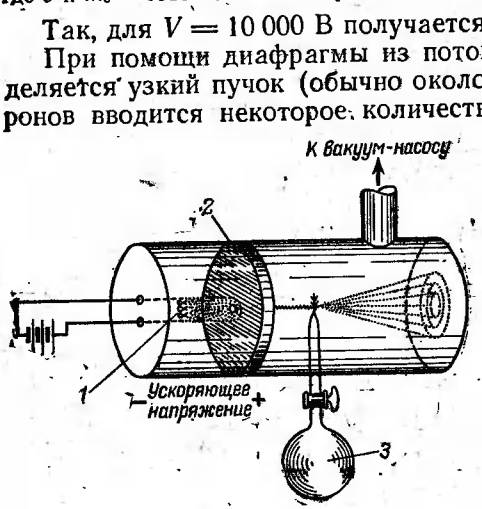


Рис. 1.24. Принципиальная схема электронографа:
1 — источник электронов; *2* — диафрагма; *3* — сосуд с исследуемым веществом.

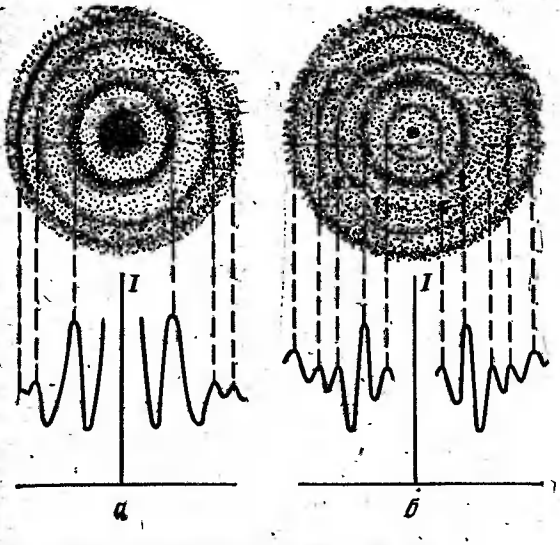


Рис. 1.25. Электронограммы CCl_4 (*а*) и CS_2 (*б*).
Под электронограммами показана зависимость интенсивности потока электронов от расстояния (от центра электронограммы).

ка 0,1 с), подают струю исследуемого газа. Для исследования вещества с высокой температурой кипения в электронографе монтируют небольшую электрическую печь для испарения вещества. При прохождении пучка электронов через струю исследуемого вещества происходит дифракция электронов на молекул, которая регистрируется на фотографической пластинке, помещаемой на некотором расстоянии (обычно 10—25 см) от струи.

При изучении дифракции электронов в приборе нужно поддерживать весьма высокий вакуум, поэтому установку соединяют с вакуум-насосом большой производительности.

Получаемая на фотопластинке *электронограмма* состоит из центрального пятна, образованного электронами, не претерпевшими отклонения, и из колец различной интенсивности, обусловленных электронами, рассеянными под различными углами θ (относительно первоначального направления пучка). Распределение интенсивности I почернения пленки на электронограмме является строго определенным и зависит от строения молекул исследуемого вещества. На рис. 1.25 в качестве примера показаны электронограммы для CCl_4 и CS_2. Расшифровка электронограммы дает возможность определить структуру молекулы.

В табл. 1.7 приведены результаты электронографического исследования структуры молекул.

Метод электронографии не всегда может быть использован для установления структуры молекул. С его помощью очень трудно определить положение атомов водорода. Применение электроно-

Таблица 1.7. Результаты электронографического исследования структуры некоторых молекул

Молекула	Расстояние между атомами, пм		Форма молекулы
Br_2	Br—Br	228	Гантель
Cl_2	Cl—Cl	201	»
CO_2	C—O	113	Линейная
CS_2	C—S	154	»
SO_2	S—O	143	Изогнутая, угол O—S—O равен $120 \pm 5°$
CCl_4	C—Cl	175	Тетраэдр
PCl_3	P—Cl	200	Пирамида, угол Cl—P—Cl равен $101 \pm 2°$
C_6H_6	C—C	140	Плоское кольцо
C_6H_{12}	C—C	152	Кольцо с зигзагообразным расположением атомов
C_2H_6	C—C	155	
C_2H_4	C=C	134	
C_2H_2	C≡C	122	
BF_3	B—F	130	Плоская, угол F—B—F равен 120°
SiF_4	Si—F	154	Тетраэдр
$N(CH_3)_3$	N—C	147	Пирамида, угол C—N—C равен 108°
P_4	P—P	221	Тетраэдр
$(HF)_n$	F—F	225	Зигзагообразная цепь
цис-$C_2H_2Cl_2$	Cl—Cl	322	
транс-$C_2H_2Cl_2$	Cl—Cl	427	

графии встречает большие затруднения при исследовании сложных молекул, содержащих много различных групп атомов.

2. Определение структуры по молекулярным спектрам. При рассмотрении атомных спектров было показано, что спектральные линии возникают в результате переходов электронов в атоме с одних энергетических уровней на другие. Дискретность уровней энергии в атомах обусловлена квантовомеханическим характером движения электронов. В молекулах также имеются определенные уровни энергии электронов. Однако кроме движения электронов в молекулах возможно еще перемещение ядер друг относительно друга — колебание ядер и вращение их вокруг центра масс. Эти движения тоже квантуются, однако ввиду значительно большей массы ядер энергетические уровни здесь лежат очень близко друг к другу.

Обычно изучают *спектры поглощения молекул.* Для этого через исследуемое вещество пропускают свет и при помощи спектрографа устанавливают, излучение каких длин волн поглощается. Поглощая квант излучения, молекула переходит из одного энергетического состояния в другое, при этом поглощаются только те кванты, энергия которых равна энергии этих переходов. Таким образом, спектр поглощения, так же как и эмиссионный спектр, позволяет судить об энергетических уровнях в молекуле.

В соответствии с изложенным выше различают три вида молекулярных спектров — *спектры электронных переходов, колебательные спектры* и *вращательные спектры.*

Наименьшее значение имеет энергия вращательных переходов в молекулах; ей соответствует излучение, лежащее в *дальней инфракрасной области.* Вращательные спектры можно наблюдать «в чистом виде» без наложения на них изменений в других видах движения — колебательных и электронных переходов.

Энергия колебательных переходов приблизительно в 10 раз больше энергии вращательных переходов; соответствующее им излучение лежит в *ближней инфракрасной области.* Изменения в колебательном движении молекулы всегда сопровождаются изменениями во вращении, поэтому колебательный спектр в отличие от вращательного не может наблюдаться «в чистом виде»; эти спектры всегда накладываются друг на друга, образуя *колебательно-вращательный спектр.*

Переходам электронов в молекулах, так же как и в атомах соответствуют энергии в несколько электронвольт; соответствующее электронным переходам излучение является *видимым и ультрафиолетовым.* Переходы электронов сопровождаются изменениями в колебательном и вращательном движении; все это отражается на спектре, который в этом случае показывает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах.

Изучение молекулярных спектров дает много важных сведений о молекулах, в том числе и об их структуре. Так, исследование вращательного спектра позволяет определить момент инерции молекулы $I = \sum m_i r_i^2$ (где m_i — масса атома, r_i — расстояние от центра вращения). Если массы атомов известны, то зная I, можно определить межъядерные расстояния (а для трехатомных молекул и углы между связями).

Изучение колебательных спектров дает значения силовых постоянных k, характеризующих силу f, которая возникает при смещении атомов из равновесного положения на расстояние Δr: $f = -k\Delta r$. Силовая постоянная является важной характеристикой химической связи, она возрастает с увеличением интенсивности взаимодействия атомов.

Если увеличивать энергию воздействующего на молекулу излучения, то можно вызвать распад молекулы — ее диссоциацию. Дальнейшее увеличение сообщаемой энергии приведет лишь к возрастанию скорости поступательного движения образующихся при диссоциации атомов, которое не квантуется. Поэтому при определенной длине волны спектр станет непрерывным. Подобно тому как по коротковолновой границе атомного спектра можно вычислить энергию ионизации (см. разд. 1.4), так и коротковолновая граница соответствующей спектральной серии молекулы дает энергию ее диссоциации; отсюда можно найти энергию связи. Спектральные определения очень точны.

Таблица 1.8. Результаты спектрального исследования структуры двух- и трехатомных молекул веществ в газообразном состоянии

А. Межъядерное расстояние и энергия связи

Молекулы	d, пм	E, эВ
H_2	74,142	4,4780
Li_2	267,2	1,0261
Na_2	348	0,79
Cl_2	198,8	2,4793
HF	91,6834	5,8689
HCl	127,45991	4,433
KCl	266,6772	4,38
CsI	331,515	3,47

Б. Межъядерное расстояние и валентный угол

Молекула	d_{1-2}, пм	d_{2-3}, пм	α, градусы
$\overset{1}{O}=\overset{2}{C}=\overset{3}{O}$	116,213	116,213	180
H—O—H	95,718	95,718	104°31′23″
O=S=O	143,2	143,2	118,5
O_3	127,17	127,17	116°47′
O=C=S	115,43	156,28	180
H—C≡N	106,35	115,321	180

В табл. 1.8 собраны данные о строении некоторых молекул и энергиях связи, полученные из анализа спектров. Как видно из приведенных в табл. 1.7 и 1.8 значений для Cl_2, CO_2 и SO_2, результаты электронографического и спектрального определения строения молекул хорошо согласуются. Точность спектральных определений межъядерного расстояния значительно выше, чем электронографических.

Кроме электронографического и спектрального методов большое значение для установления структуры молекул имеет метод *рентгено-структурного анализа кристаллов*, рассмотренный в разд. 3.2. Следует отметить, что конфигурация молекул в кристалле может заметно отличаться от конфигурации изолированной молекулы в газовой фазе.

2.4. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

1. Электроотрицательность элементов. Представим себе, что атомы А и В вступают во взаимодействие и что химическая связь осуществляется за счет смещения электрона от одного атома к другому. Возникает вопрос, какой из этих атомов оттянет на свою оболочку электрон? Допустим, электрон переходит от А к В, и что этот процесс связан с выделением энергии $(E_B - I_A)$, где E_B — сродство к электрону атома В, I_A — энергия ионизации атома А. При обратном переходе будет выделяться энергия $(E_A - I_B)$. Направление процесса определится выигрышем энергии, так как выделение энергии стабилизирует систему. Допустим, что фактически электрон переходит от атома А к атому В. Это означает, что $(E_B - I_A) > (E_A - I_B)$ или $(I_B + E_B) > (I_A + E_A)$. Величина

$$x = 1/2\,(I + E) \qquad (1.40)$$

получила название *электроотрицательности*. Таким образом, электрон переместится к атому того элемента, который имеет большую

электроотрицательность. Электроотрицательность характеризует стремление атома к присоединению электронов при образовании химической связи. Вычисление электроотрицательности по формуле (1.40) было предложено Малликеном (США). Трудность применения такого способа нахождения x состоит в том, что сродство к электрону точно определено лишь для немногих атомов.

На рис. 1.26 приведены значения электроотрицательности различных элементов по Полингу, который рекомендовал другой метод определения этой величины (см. разд. 2.6). Электроотрицательность фтора в системе Полинга условно принята равной 4. Методы Малликена и Полинга дают приблизительно пропорциональные значения x. Электроотрицательность по Малликену в ~3,15 раза больше, чем по Полингу (если I и E выражать в эВ).

Наибольшее значение x имеет фтор, наименьшее — цезий, водород занимает промежуточное положение, т. е. при взаимодействии с одними элементами (например, с F) он отдает электрон, при взаимодействии с другими (например, с Rb) — приобретает электрон.

Электроотрицательность является приближенным понятием. Строго говоря, элементам нельзя приписать постоянную электроотрицательность. Она зависит от того, в состав какого конкретного соединения входит данный атом, в окружении атомов каких элементов он находится.

Было предложено много (около 20) шкал электроотрицательности, в основу которых положены различные свойства веществ (межъядерное расстояние, энергия связи и т. д.). Они дают

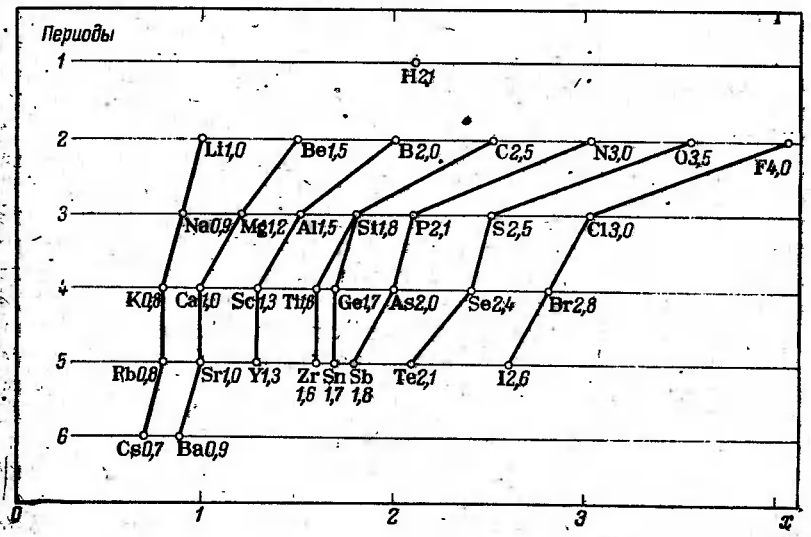


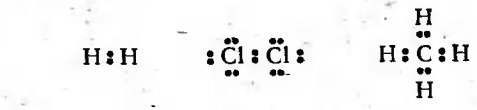
Рис. 1.26. Электроотрицательность элементов (по Полингу).

неодинаковые величины, но расположение элементов в порядке возрастания x в основном сохраняется.

2. Ионная и ковалентная связи. В результате перехода электронов при взаимодействии атомов А и В, резко отличающихся по электроотрицательности, эти атомы превращаются в противоположно заряженные ионы, которые притягиваются друг к другу в соответствии с законом Кулона, образуя молекулы.

Из атомов элементов главных подгрупп обычно получаются ионы, имеющие конфигурацию атомов благородных газов. Химическую связь в молекулах и кристаллах, состоящих из ионов, называют *ионной*. Примерами веществ с ионной связью являются галогениды щелочных металлов. В дальнейшем мы увидим, что полный переход электронов от одного атома к другому никогда не происходит, следовательно, 100%-ой ионной связи не бывает.

Известно также много молекул, которые образуются из атомов, имеющих одинаковые или близкие электроотрицательности (H_2, Cl_2, CH_4 и т. д.). В 1907 г. Н. А. Морозов (Россия) и позднее в 1916—1918 гг. Льюис и Лэнгмюр (США) ввели представление об образовании химической связи общей парой (или парами электронов) и предложили обозначать валентные электроны точками:



Связь, образованную электронами, принадлежащими обоим атомам, называют *ковалентной*. Промежуточный тип связи, когда электроны несколько смещены от одного атома к другому, называют *полярной ковалентной* связью. Это наиболее распространенный вид связи, он реализуется в большинстве известных веществ. Соединений с неполярной ковалентной связью и связью, близкой к чисто ионной, существует немного.

Электрическое поле иона действует одинаково во всех направлениях, и его воздействие на заряженные частицы не зависит от их числа. Поэтому ионная связь ненаправлена и ненасыщаема. Ковалентные связи, наоборот, действуют только между соединенными ими атомами, т. е. они насыщаемы. Эти связи направлены — углы между ними (валентные углы) имеют определенные значения.

Представление об электронных парах в молекулах позволяет объяснить валентные углы и конфигурацию молекул. Простой метод определения геометрической формы молекул был предложен Гиллеспи. В основе этого метода лежит *модель отталкивания локализованных электронных пар.*

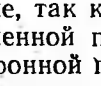
Предполагается, что каждая пара электронов, окружающих данный атом, образует электронное облако, причем вследствие отталкивания облака располагаются возможно дальше друг от друга. В первом приближении отталкивание всех облаков можно

считать одинаковым, тогда в зависимости от их числа они будут располагаться так, как указано ниже:

Число и расположение электронных облаков

2 линейное	5 тригональная бипирамида
3 треугольник	6 октаэдр
4 тетраэдр	7 семивершинник — октаэдр с дополнительным выступом

Выражения «тетраэдр» и т. п. указывают фигуру, к вершине которой направлены оси симметрии электронных облаков, если рассматриваемый атом помещен в центре фигуры, которую образуют другие атомы. Иную конфигурацию образуют атомы, если в молекуле имеются электронные пары, не образующие связь — *неподеленные пары*. Так молекула аммиака при тетраэдрическом расположении четырех электронных пар вокруг атома азота



имеет пирамидальное строение, так как одна вершина в тетраэдре занята не атомом, а неподеленной парой электронов (рис. 1.27).

На рис. 1.27 облако электронной пары изображено как вытянутая фигура, упирающаяся узким концом в ядро. В разд. 2.5 будет дано квантовомеханическое объяснение такой формы. Простая модель отталкивания электронных пар может быть уточнена тремя дополнениями.

1. Электронное облако двойной связи занимает большее пространство, чем облако одинарной связи.

2. Облако неподеленной пары электронов занимает большее пространство, чем облако связующей пары, которое в значительной степени сосредоточено между атомами.

3. Чем более электроотрицателен атом-партнер центрального атома, тем меньшее пространство вблизи центрального атома требуется для электронной пары (так как она оттянута к атому-соседу).

Эти уточнения хорошо объясняют наблюдающиеся небольшие отклонения от простой модели.

Метод Гиллеспи весьма полезен для объяснения и предсказания строения различных молекул. Некоторые примеры его применения приведены на рис. 1.27. Рекомендуется проверить на каждой приведенной конфигурации применимость простой модели и ее уточнений.

3. Дипольный момент молекул. Представим себе, что мы нашли «центры тяжести» отрицательных и положительных частей молекулы. Тогда мы бы обнаружили, что все вещества можно разбить на две группы. Одну группу составляют те из них, в молекулах которых оба центра тяжести совпадают. Такие молекулы называются *неполярными*. К ним относятся все ковалентные

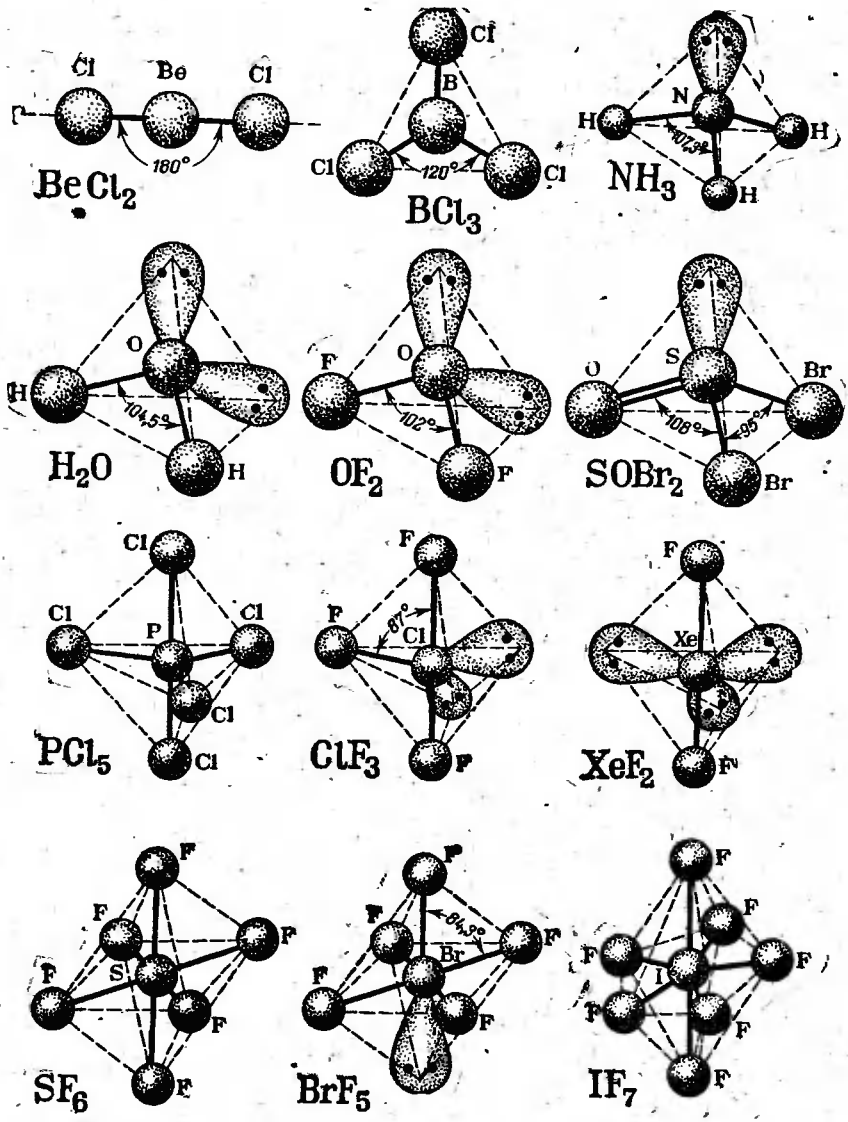


Рис. 1.27. Примеры для объяснения конфигурации различных молекул с помощью модели отталкивания электронных пар.

двухатомные молекулы вида A_2, а также молекулы, состоящие из трех и более атомов, имеющие высокосимметричное строение, например CO_2, CS_2, CCl_4, C_6H_6. Во вторую группу попадают все вещества, у которых центры тяжести зарядов в молекуле не совпадают, молекулы которых характеризуются электрической асимметрией. Эти молекулы называют *полярными*. К ним относятся

молекулы состава AB (A и B имеют различную электроотрицательность) и многие более сложные молекулы. Систему из двух разноименных электрических зарядов называют *диполем*.

Полярность молекул характеризуется *дипольным моментом*

$$\mu = ql$$

где l — расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов; q — абсолютное значение этих зарядов.

Чем более полярны молекулы, чем значительнее смещены валентные электронные пары к одному из атомов, тем больше μ. Наоборот, если электрическая асимметрия молекул незначительна, то μ невелик.

Дипольные моменты обычно определяют экспериментально, измеряя *диэлектрическую проницаемость* ε веществ при различных температурах. Если вещество поместить в электрическое поле, создаваемое конденсатором, то емкость последнего возрастает в ε раз, т. е. $\varepsilon = c/c_0$ (где c_0 и c — емкость конденсатора в вакууме и в среде вещества).

Энергия электрического поля в конденсаторе U выражается соотношением:

$$U = {}^1/_2 cV^2$$

где V — напряжение на обкладках конденсатора.

Таким образом, конденсатор в среде вещества имеет больший запас энергии, чем в вакууме. Это обусловлено тем, что под действием поля происходит ориентация диполей и деформация молекул вещества. Первый эффект зависит от температуры, второй — не зависит. Из температурной зависимости ε, находят μ с помощью уравнения Ланжевена-Дебая, связывающего температурную зависимость диэлектрической проницаемости и дипольный момент:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

где M — относительная молекулярная масса вещества; ρ — плотность; N_A — число Авогадро; k — постоянная Больцмана, равная R/N_A; R — универсальная газовая постоянная; α — деформационная поляризуемость.

Измерив ε при двух температурах можно определить с помощью уравнения Ланжевена — Дебая α и μ. Есть и другие методы экспериментального определения μ. Дипольные моменты некоторых молекул приведены в табл. 1.9.

По данным, приведенным в табл. 1.9, можно проследить, как меняется данное свойство в группе сходных веществ. Так, в ряде HCl, HBr и HI дипольные моменты уменьшаются. Снижение μ в этом ряду объясняется тем, что уменьшение различия в электроотрицательностях уменьшает степень полярности связи.

Таблица 1.9. Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м	Молекула	$\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м
H_2O	5,52	N_2O	0,51	CsF	24
H_2O_2	6,77	NO	6,48	CsCl	31,2
HF	5,73	NO_2	0,87	CsI	36,8
HCl	3,24	HNO_3	6,47	CH_3OH	5,13
HBr	2,97	F_2O	0,90	C_2H_5OH	5,01
HI	1,14	BrF	3,87	$CHCl_3$	3,03
NH_3	4,44	O_3	1,59	HCOOH	4,05
PH_3	1,74	H_2S	3,30	CH_3COOH	5,19
AsH_3	0,39	NaCl	30	$C_6H_5CH_3$	1,11

Параллелизм значений μ в двух сходных рядах иллюстрирует рис. 1.28.

Дипольный момент многоатомной молекулы можно считать равным векторной сумме дипольных моментов всех связей (пренебрегая их взаимным влиянием). Векторное сложение дипольных моментов связей показано на рис. 1.29; во всех случаях принято, что вектор направлен от + к —).

Зная дипольный момент, можно сделать заключение о характере химической связи (ионная, полярная или ковалентная) и о геометрической структуре молекулы.

4. Эффективные заряды. При образовании химической связи электронная плотность около атомов меняется. Это изменение можно учесть, приписав атому некоторый эффективный заряд δ (в единицах заряда электрона). Эффективные заряды, характеризующие асимметрию электронного облака, условны, так как электронное облако делокализовано и его нельзя «разделить» между ядрами.

Для атомов, образующих ковалентную молекулу, $\delta = 0$; в ионной молекуле эффективный заряд атомов равен заряду ионов. Для всех других (полярных) молекул он имеет промежуточные значения.

Эффективный заряд можно рассматривать как меру поляризации ковалентной связи. Так, расчет, осуществленный на основании рентгеновских спектров поглощения, для хлористого водорода дал следующие значения: $\delta_H = +0{,}2$, $\delta_{Cl} = -0{,}2$. Можно сказать, что связь в молекуле HCl примерно на 20%

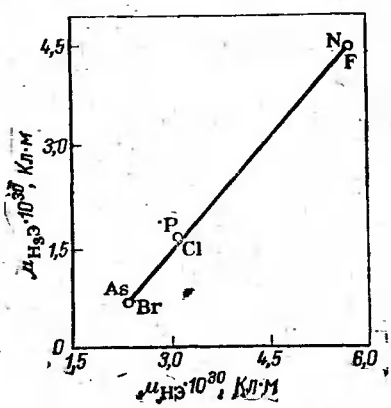


Рис. 1.28. Сравнение дипольных моментов водородных соединений элементов VII и V групп периодической системы элементов.

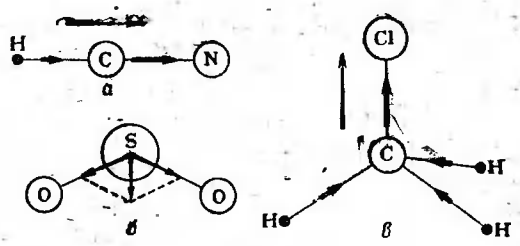


Рис. 1.29. Сложение дипольных моментов связей в молекулах HCN (*а*), SO_2 (*б*) и CH_3Cl (*в*).

имеет ионный характер, таким образом, она близка к ковалентной. Молекула же NaCl, для которой $\delta_{Na} = +0{,}8$, $\delta_{Cl} = -0{,}8$ представляет соединение, в котором химическая связь, наоборот, ближе к ионной.

Значения δ для атомов аналогов в однотипных соединениях меняются закономерно. Так, в ряду НГ имеем: $\delta_F = -0{,}45$; $\delta_{Cl} = -0{,}2$; $\delta_{Br} = -0{,}12$; $\delta_I = -0{,}05$.

Эффективный заряд определяют различными методами: на основании изучения оптических спектров поглощения, рентгеновских спектров, ядерного магнитного резонанса и др.

В табл. 1.10 приведены значения эффективных зарядов атомов для некоторых соединений, найденные по рентгеновским спектрам поглощения. Приведенные значения δ являются ориентировочными, но из них можно сделать вполне определенные выводы. Так, обращает на себя внимание тот факт, что нет соединения, в котором эффективный заряд атома был бы больше 2; атомы с более высоким зарядом не могут существовать в веществе.

Эффективный заряд одного и того же атома в различных соединениях уменьшается с увеличением степени его окисления ($Cr^{+2}Cl_2$—$Cr^{+3}Cl_3$—$K_2Cr^{+6}O_4$), т. е. чем выше формальная валентность, тем больше доля ковалентной связи (что обусловлено уменьшением полярности связей по мере увеличения их числа).

Таблица 1.10. Эффективные заряды атомов в некоторых соединениях

Соединение	Атом	δ	Соединение	Атом	δ
HCl	Cl	−0,2	$GeBr_4$	Ge	+1,1
SO_2Cl_2	Cl	−0,1		Br	−0,3
$C_2H_4Cl_2$	Cl	0	$ZnBr_2$	Zn	+0,5
$KClO_3$	Cl	+0,7		Br	−0,25
$LiClO_4$	Cl	+0,8	IBr	Br	−0,1
H_2S	S	−0,2	GeH_4	Ge	+0,2
SO_2	S	−0,1	GeO_2	Ge	+1,0
SCl_2	S	+0,2	$K_2Cr_2O_7$	Cr	+0,1
$CaSO_4$	S	+0,4	K_2CrO_4	Cr	+0,2
$KMnO_4$	Mn	+0,3	$CrCl_3$	Cr	+1,3
$CaTiO_3$	Ca	+1,5	$CrCl_2$	Cr	+1,9

которые лежат в основе вариационного метода. Таким образом находят значения коэффициентов c, дающие наилучшее (наиболее близкое к истинному) выражение заданной уравнением (1.43) ψ-функции.

Если сумма (1.43) содержит большое число членов, то вид функций φ оказывает сравнительно малое влияние на результат, и он близок к истинному, но расчет становится очень сложным. Если же сумма (1.43) содержит мало членов, вычисления упрощаются и результат имеет более ясный физический смысл. Следует иметь в виду, что в этом случае значение E может быть получено близко к истинному, если функция ψ соответствует реальному состоянию системы, что можно достигнуть только при правильном выборе φ.

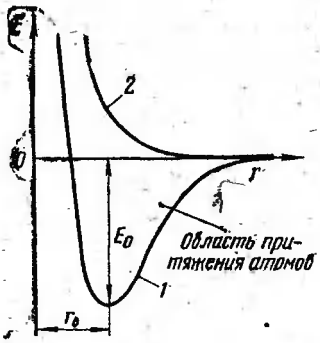
2. Кривые энергии для молекул. Прежде чем перейти к изложению результатов квантовомеханического рассмотрения молекул, нужно познакомиться с зависимостью энергии молекулы от расстояния между атомами.

Рассмотрим систему из двух атомов, ядра которых находятся на расстоянии r друг от друга. Выясним, как зависит энергия такой системы от r. Принято считать равной нулю энергию системы в таком состоянии, в котором невозбужденные атомы находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга и не взаимодействуют между собой. Если атомы способны соединяться в молекулу, то при уменьшении расстояния между ними начинают действовать силы притяжения и энергия системы понижается. Это понижение продолжается до некоторого расстояния r_0. При дальнейшем уменьшении r энергия начинает возрастать, что обусловлено действием сил отталкивания, которые сравнительно велики при малых расстояниях между атомами. Таким образом, графическая зависимость энергии от r выражается кривой *1*, имеющей минимум (рис. 1.30).

Если атомы не могут соединиться в молекулу, то при всех значениях r преобладают силы отталкивания (отталкивание электронных оболочек и ядер). Для таких систем кривая энергии *2*, с уменьшением r все время поднимается вверх.

Как указано выше, молекула в невозбужденном состоянии имеет минимальную энергию. В невозбужденной молекуле ядра атомов совершают колебания относительно равновесного положения r_0. Кривая энергии молекулы характеризует сумму энергетических изменений, которые происходят с уменьшением расстояния между ядрами при образовании молекулы. За вычетом появляющейся при сближении атомов небольшой *нулевой энергии* ε_0 *колебаний ядер* около положения равновесия изменение энергии системы представляет сумму изменений полной энергии электронов и потенциальной энергии взаимодействия ядер. Эта сумма E_0 для равновесного расстояния r_0 отличается от энергии образования связи $E_{св}$ на величину ε_0.

Кривые энергии молекул определяют экспериментально изучением молекулярных спектров.



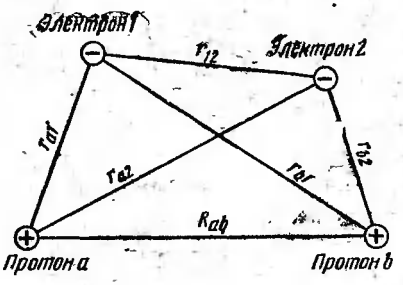


Рис. 1.30. Кривая энергии устойчивой молекулы (*1*) и системы из двух атомов, между которыми не образуется химическая связь (*2*).

Рис. 1.31. Расстояние между частицами в молекуле водорода.

Квантовомеханический расчет энергии электронов в молекуле с помощью уравнения (1.42) для различных значений r позволяет найти теоретически кривую энергии молекулы. Критерием правильности такого расчета является степень совпадения теоретической и экспериментальной кривых энергии.

Для молекулы водорода из спектральных данных найдено $r_0 = 74{,}142$ пм и $E_{св} = 4{,}4780$ эВ (см. табл. 1.8). Для молекулы водорода, которая содержит наиболее легкие ядра, нулевая энергия колебаний ядер сравнительно велика; она составляет 0,2725 эВ. При разрыве молекулы эта энергия выделяется (в атоме водорода в отличие от молекулы имеется только одно ядро, и поэтому колебания невозможны). Следовательно, для нахождения E_0 от значения энергии связи, взятого со знаком минус, нужно вычесть 0,2725 эВ. Это дает значение $E_0 = -4{,}7505$ эВ.

3. Результаты квантовомеханического рассмотрения молекулы водорода по Гейтлеру и Лондону. В молекуле водорода имеется два электрона, движущихся в поле двух ядер. Если обозначить расстояния между частицами, как это сделано на рис. 1.31, то выражение для потенциальной энергии молекулы водорода следует записать в виде

$$U = \frac{e^2}{Rab} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{b1}}$$

При построении волновой функции электронов молекулы водорода Гейтлер и Лондон взяли за основу волновую функцию электрона в атоме водорода, находящемся в нормальном состоянии — 1*s*-состоянии. Эта волновая функция определяется соотношением

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \qquad (1.4$$

где r — расстояние электрона от ядра; a_0 — радиус первой боровской орбиты

Очевидно, если атомы находятся на большом расстоянии друг от друга, движение их электронов не будет претерпевать существенных изменений и волновая функция молекулы водорода может быть выражена произведением волновых функций двух атомов водорода:

$$\psi = \psi_a(1)\,\psi_b(2) \tag{1.46}$$

Такой вид волновой функции (1.46) обусловлен тем, что ψ^2 выражает вероятность нахождения электрона в рассматриваемом элементе объема, а вероятность одновременного пребывания электронов в соответствующих элементах объема определяется произведением вероятностей (согласно закону теории вероятностей вероятность одновременного осуществления двух независимых событий равна произведению их вероятностей). Входящая в выражение (1.45) величина r для функции $\psi_a(1)$ равна r_{a1}, а для функции $\psi_b(2)$ — r_{b2}.

Поскольку электроны абсолютно неразличимы, то можно, наоборот, считать электрон 1 движущимся около ядра b, а электрон 2 — около ядра a. Тогда аналогично (1.46) можно написать

$$\psi = \psi_b(1)\,\psi_a(2) \tag{1.47}$$

Вследствие неразличимости электронов выражения (1.46) и (1.47) равнозначны, но оба они являются плохим приближением к действительному виду волновой функции для молекулы водорода, поскольку движение электронов в молекуле отличается от их движения в свободных атомах.

Гейтлер и Лондон предположили, что достаточно хорошим приближением к истинному виду волновой функции для молекулы водорода будет выражение, учитывающее возможности движения электронов, выражаемые обоими соотношениями. Ими была «сконструирована» волновая функция для электронов в молекуле водорода, являющаяся *линейной комбинацией* функций (1.46) и (1.47):

$$\psi = c_1\psi_a(1)\,\psi_b(2) + c_2\psi_b(1)\,\psi_a(2) \tag{1.48}$$

С помощью функции (1.48) была рассчитана энергия электронов для различных значений расстояния между ядрами R_{ab}.

Применение вариационного метода дает два решения системы уравнений (1.44), в одном случае $c_1 = c_2$, в другом $c_2 = -c_1$. Таким образом, возможны два варианта волновой функции (1.48) ψ_S и ψ_A (индексы S и A обозначают симметричная и антисимметричная):

$$\psi_S = c_S[\psi_a(1)\,\psi_a(2) + \psi_b(1)\,\psi_a(2)] \tag{1.49}$$

$$\psi_A = c_A[\psi_a(1)\,\psi_b(2) - \psi_b(1)\,\psi_a(2)] \tag{1.50}$$

Уравнение (1.49) показывает, что если поменять местами ядра или электроны т. е. переставить индексы (1) и (2) или a и b, то

функция ψ_S останется той же самой. Поэтому ее называют *симметричной* функцией относительно координат как ядер, так и электронов. Наоборот, при подобной перестановке для функции ψ_A происходит изменение ее знака; поэтому функция ψ_A называется *антисимметричной*.

Чтобы понять физический смысл симметричной и антисимметричной функций, вспомним принцип Паули. Согласно этому принципу в атомной или молекулярной системе не может быть двух электроиов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми. Квантовые числа определяют вид волновой функции, характеризующей состояние электрона. Таким образом, согласно принципу Паули в одной системе не может быть двух электронов в одинаковом состоянии. Поскольку при перестановке электронов симметричная функция не изменяется, то может показаться, что эти электроны находятся в одном и том же состоянии, а это противоречит принципу Паули. Однако получаемые решением уравнения Шредингера волновые функции атома водорода (1.45), из которых составлена функция (1.48), не учитывают спин электрона. Чтобы *электроны в молекуле, состояние которых выражается симметричной ψ-функцией, отличались по состоянию, они должны иметь различные спиновые квантовые числа,* т. е. эти электроны будут иметь противоположно направленные, или *антипараллельные спины.*

Наоборот, антисимметричная функция отвечает такому состоянию, когда электроны имеют одинаково направленные, или *параллельные спины.*

Результаты расчета энергии электронов в молекуле H_2 представлены на рис. 1.32. Кривые 2 и 3 соответствуют выражениям (1.49) и (1.50); причем кривая, полученная расчетом с помощью симметричной волновой функции имеет вид, характерный для устойчивой молекулы,— она показывает образование химической связи. Вычисленное по методу Гейтлера и Лондона равновесное расстояние между атомами r_0 составляет 86,9 пм, а $E_0 = 3{,}14$ эВ. Как уже указывалось, наиболее точный эксперимент дает $r_0 = 74{,}142$ пм и $E_0 = 4{,}7505$ эВ. Принимая во внимание весьма приближенный характер использованной волновой функции для молекулы, составленной из неизмененных волновых функций атомов и не учиты

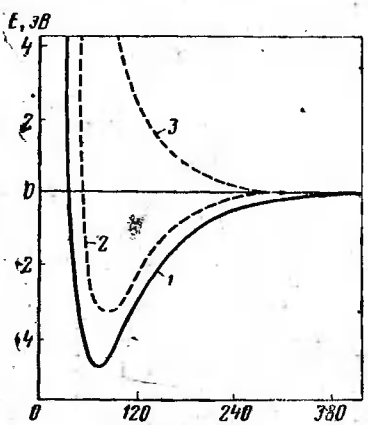


Рис. 1.32. Экспериментальная (*1*) и теоретическая (*2,3*) кривые энергии молекулы водорода.
Теоретические кривые рассчитаны с помощью симметричной (*2*) и антисимметричной (*3*) волновой функции.

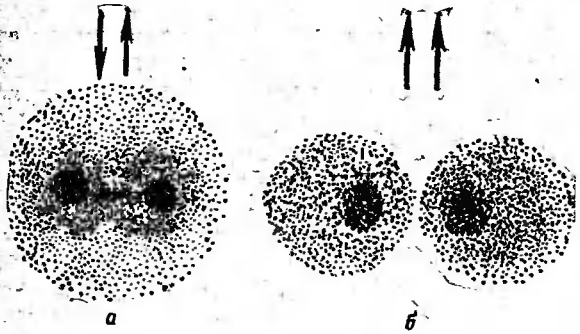


Рис. 1.33. Электронные облака атомов водорода при различной взаимной ориентации спинов электронов:

а — антипараллельные спины — атомы соединяются в молекулу; *б* — параллельные спины — атомы отталкиваются.

вающей в явном виде взаимного отталкивания электронов, такое совпадение можно считать вполне удовлетворительным.

Расчет Гейтлера и Лондона дал количественное объяснение химической связи на основе квантовой механики. Он показал, что если электроны атомов водорода обладают противоположно направленными спинами, то при сближении атомов происходит значительное уменьшение энергии системы — возникает химическая связь. Образование химической связи обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным передвижение электронов около обоих ядер, которое иногда не вполне удачно называют «обменом электронов». Движение электронов около обоих ядер приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами, которое «стягивает» положительно заряженные ядра. Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а следовательно, и потенциальную энергию системы — возникает химическая связь *. Следовательно, образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

На рис. 1.33 показано распределение электронной плотности в системе, состоящей из двух ядер и двух электронов, вычисленное при помощи волновых функций (1.49) и (1.50) (вспомним, что плотность электронного облака определяется квадратом волновой функции). Участки с большей плотностью электронного облака на рис. 1.33 более темные. Так как при наличии у электронов

* Точные расчеты показывают, что при образовании связи кинетическая энергия электронов несколько увеличивается, но по абсолютной величине это увеличение меньше убыли потенциальной энергии. Можно доказать, что в системе, где действуют кулоновские силы, средняя кинетическая энергия частиц T всегда составляет ровно половину абсолютной величины средней потенциальной энергии их взаимодействия U. Это важное положение называется *теоремой вириала*. Из нее следует, что $\Delta U = -2\Delta T$ и $\Delta E = -\Delta T$.

антипараллельных спинов их волновые функции складываются, то плотность электронного облака между ядрами возрастает; в этом случае говорят, что электронные облака (точнее, волновые функции) перекрывают друг друга.

Перекрывание электронных облаков нельзя рассматривать как простое наложение электронного облака одного изолированного атома на электронное облако другого изолированного атома. Поскольку складываются волновые функции, определяемая величиной ψ^2 электронная плотность между атомами будет больше суммы плотностей электронных облаков изолированных атомов для тех же расстояний от ядра. При образовании химической связи электронные облака как бы вытягиваются навстречу друг другу.

Наоборот в системе электронов с параллельными спинами, плотность электронного облака между атомами снижается до нуля — электроны выталкиваются из пространства между ядрами и химической связи не возникает.

Квантовомеханический расчет молекулы водорода, выполненный впервые Гейтлером и Лондоном с помощью приближениой функции (1.49), в дальнейшем неоднократно осуществлялся другими авторами, которые использовали более сложные выражения для волновой функции (принимались во внимание деформация электронных оболочек, стремление электронов быть дальше друг от друга и т. д.). В последних работах достигнуто совпадение рассчитанной величины E_0 с экспериментальным значением в пределах 0,001%. В расчетах, проводимых с помощью мощных ЭВМ, использовали выражения для волновой функции (1.43), содержащие около 100 членов.

Таким образом, несмотря на невозможность точного решения уравнения Шредингера для молекулы водорода, использование приближенных методов позволяет рассчитать эту систему с весьма высокой степенью точности.

В настоящее время методами квантовой химии точно рассчитаны энергии многих других молекул. Развитие квантовой химии в значительной мере определяется прогрессом вычислительной техники, так как при одинаковой точности расчета затраты машинного времени растут приблизительно пропорционально n^4, где n — число электронов в рассматриваемой молекуле.

Гейтлер и Лондон провели также квантовомеханический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал, что третий атом не будет притягиваться, т. е. образование молекулы H_3 невозможно. Так было дано теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи — *насыщаемости*. Не рассматривая данный расчет, можно пояснить его результат, исходя из того, что было сказано о молекуле H_2. Присоединение третьего атома к H_2 не происходит, поскольку условием для перекрывания электронных облаков, которое дает химическую связь, является наличие у электронов антипараллельных спинов. Спин электрона третьего атома водорода неизбежно будет совпадать по направлению со спином одного из электронов в молекуле. Поэтому между третьим атомом водорода и молекулой водорода будут действовать силы отталкивания, подобные тем,

которые появляются при сближении двух атомов водорода с параллельными спинами.

4. Валентность элементов на основании представлений Гейтлера и Лондона. Гейтлером и Лондоном было рассмотрено также взаимодействие двух атомов Не. В этой системе невозможно образование химической связи, так как здесь имеются две пары электронов с одинаковыми спинами.

Каждый электрон в системе Не—Не будет иметь «соседа» в том же квантовом состоянии. Как и два атома Н, содержащие электроны с одинаковыми спинами, два атома Не не образуют устойчивой молекулы.

Электронное строение атома Не может быть выражено схемой, представленной на рис. 1.34, которая показывает, что два электрона находятся в одной квантовой ячейке. Два электрона с противоположными спинами, занимающие одну квантовую ячейку, называют *спаренными*.

Согласно представлениям Гейтлера и Лондона, водород способен к образованию молекулы H_2 потому, что в его атоме имеется один неспаренный электрон, а гелий не может образовать молекулу He_2 ввиду того, что оба электрона в атоме Не являются спаренными. Аналогично рассмотрим взаимодействие двух атомов Li. Электронное строение атома лития ($1s^2 2s^1$ (рис. 1.34) таково, что в этом атоме имеется один неспаренный 2*s*-электрон, поэтому за счет спаривания одиночных *s*-электронов можно ожидать образования молекулы Li_2, аналогичной молекуле H_2. Действительно, молекула Li_2 существует. Энергия связи в молекуле Li_2 (1,03 эВ) приблизительно в четыре раза меньше энергии связи в молекуле H_2 (4,48 эВ). Это обусловлено наличием около ядра лития первого электронного слоя, поэтому связь Li—Li значительно более длинная, чем связь H—H (267 пм вместо 74 пм в молекуле H_2); кроме того, две пары электронов первого слоя сильно экранируют заряд ядра и отталкиваются друг от друга. Все это приводит к значительному ослаблению связи.

Распространяя проведенные рассуждения на другие системы, можно сказать, что химическая связь образуется в тех случаях, когда встречаются два атома, имеющие неспаренные электроны. Тогда становится возможным перекрывание электроиных облаков (точнее волновых функций) неспаренных электронов, в результате которого между атомами создается зона повышенной электронной плотности, обусловливающая химическую связь. Очевидно, если в атоме имеется n неспаренных электронов, то этот атом может образовать химические связи с n другими атомами, имеющими по одному неспаренному электрону. Поэтому, согласно представлениям Гейтлера и Лондона, валентность элемента равна числу неспаренных электронов, которые имеются в его атоме. Таким образом, квантовомеханические расчеты Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование предположению о том, что химическая связь обусловлена парой электронов.

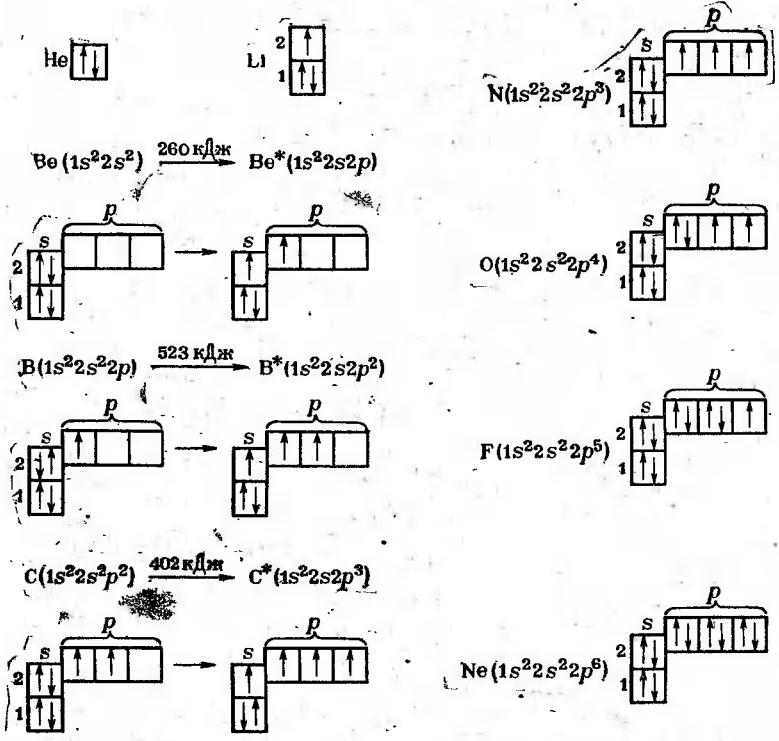


Рис. 1.34. Распределение электронов в атомах гелия и элементов второго периода по квантовым ячейкам.

Исходя из изложенных представлений, определим валентность элементов второго периода периодической системы.

Литий. Как уже указывалось, литий имеет один неспаренный электрон, поэтому его валентность равна единице.

Бериллий. Из рис. 1.34 видно, что атом бериллия в нормальном состоянии не имеет неспаренных электронов, поэтому его валентность равна нулю. Однако сообщение атому бериллия некоторого количества энергии (260 кДж/моль) переводит его в возбужденное состояние, в котором имеется два неспаренных электрона, т. е. атом бериллия проявляет валентность, равную двум. Затраты энергии, необходимой для перевода атома в возбужденное состояние, с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании химической связи (вспомним, что энергия одинарной связи имеет значение порядка 400 кДж).

Бор. Наличие в нормальном состоянии одного неспаренного $2p$-электрона означает, что атом бора имеет валентность, равную единице. Однако одновалентное состояние для него не характерно, поскольку не очень большое энергетическое воздействие переводит его в возбужденное состояние (см. рис. 1.34). В этом состоянии его валентность равна трем.

Углерод. Электронное строение атома соответствует распределению электронов по ячейкам, в котором, согласно правилу Хунда, имеется два одиночных электрона. Однако валентность два для углерода не характерна *, поскольку сравнительно легко осуществляется переход атома в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем (см. рис. 1.34).

Так же, как и для атомов Be и B энергия возбуждения атома углерода, компенсируется энергией образования большего числа химических связей.

Азот. В атоме азота в соответствии с правилом Хунда имеется три одиночных *p*-электрона (см. рис. 1.34), поэтому валентность его равна трем. Следует отметить, что азот не проявляет валентность, равную пяти. Для этого потребовалось бы переведение электронов на новый (третий) электронный слой, а это сопряжено с такой затратой энергии, которая не может быть компенсирована энергией какой-либо химической связи азота с другим атомом. Поэтому азот в отличие от других элементов V группы не образует соединений NCl_5, NBr_5 и т. п.,

Кислород. Как следует из схемы на рис. 1.34, атом кислорода проявляет валентность, равную двум.

Фтор. Распределение электронов по квантовым ячейкам (см. рис. 1.34) показывает, что в атоме фтора имеется только один неспаренный электрон, поэтому фтор одновалентен.

Неон. Электронное строение атома неона и распределение электронов по квантовым ячейкам (рис. 1.34) таковы, что в атоме неона нет неспаренных электронов. Неон, подобно гелию, не образует молекул с другими атомами; его валентность равна нулю. Для возбуждения атома Ne необходима очень большая энергия, так как возбуждение сопряжено с переходом электронов на новый электронный слой.

Проведенный выше обзор валентности элементов второго периода периодической системы позволяет понять причину отличия этих элементов от других. Особенно сильно это отличие выражено у трех элементов — азота, кислорода и фтора. Кроме особенностей, обусловленных малым радиусом атомов и ионов, отличия данных элементов связаны также и с тем, что их внешние электроны находятся во втором слое, в котором имеются только четыре квантовые ячейки. Поэтому данные элементы не могут проявлять высокие валентности, которые известны для их аналогов.

Представления Гейтлера и Лондона о механизме образования химической связи оказались чрезвычайно плодотворными и послужили основой для объяснения и приближенного расчета связи в более сложных молекулах. Эти представления легли в основу теории химической связи, получившую название *метода валентных связей* (сокращенное обозначение ВС). Значительный вклад в

---

* Как мы увидим ниже, в молекуле CO углерод не двухвалентен.

создание и развитие метода валентных связей был внесен Слейтером и Полингом (США).

Основные положения метода валентных связей следующие.

1. Единичную химическую связь образуют два электрона с противоположными спинами, принадлежащие двум атомам. При этом происходит перекрывание волновых функций электронов и между атомами возникает зона со значительной электронной плотностью. Это приводит к уменьшению потенциальной энергии системы, т. е. к образованию связи.

2. Связь располагается в том направлении, в котором возможность перекрывания волновых функций электронов, образующих связь, наибольшая.

3. Из двух орбиталей атома более прочную связь образует та, которая сильнее перекрывается орбиталью другого атома.

Исходя из этих положений метод валентных связей дает теоретическое обоснование направленности химической связи.

5. Объяснение направленной валентности. Атомы элементов второго и последующих периодов можно рассматривать, как состоящие из остова, содержащего внутренние слои, и наружных валентных электронов, которые вносят основной вклад в образование химической связи. Далее мы будем рассматривать только орбитали валентных электронов.

Квантовомеханическое объяснение направленности ковалентной связи основано на учете формы различных орбиталей. Удобно начать с рассмотрения молекул H_2O и NH_3.

Молекула H_2O образуется из атома кислорода и двух атомов водорода. Атом кислорода имеет два неспаренных *p*-электрона, которые занимают две орбитали, расположенные под углом 90° друг к другу. Атомы водорода имеют 1*s*-электроны. Угол между связями образованными *p*-электронами должен быть близок к углу между облаками *p*-электронов, т. е. к 90°. Таким образом, метод валентных связей объясняет угловую форму молекулы H_2O. В действительности угол между связями в H_2O несколько больше 90°, он равен 104,5° (рис. 1.35). Разница обусловлена рядом причин, главной из которых является участие в образовании связи также *s*-электронов атома кислорода (это подробно рассмотрено ниже).

Аналогично может быть найдена структура молекулы аммиака. Атом азота имеет три неспаренных *p*-электрона, орбитали которых расположены в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Очевидно, в соответствии с требованиями метода валентных связей три связи N—H должны располагаться под углами друг к другу, близкими к 90°. Молекула NH_3 должна иметь форму пирамиды с атомом азота в вершине (рис. 1.36). Экспериментальное значение угла между связями в молекуле NH_3 равно 107,3°. Отличие действительного угла от даваемого на приведенной схеме, обусловлено теми же причинами, что и для молекулы H_2O. Как и в предыдущем примере, влияние побочных факторов уменьшается при

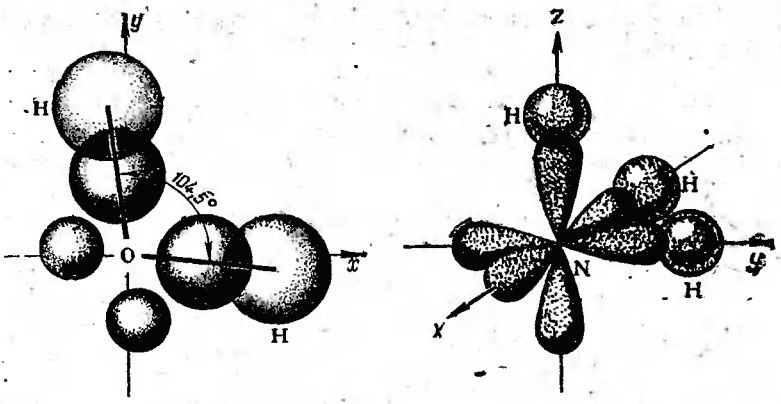


Рис. 1.35. Перекрывание волновых функций электронов при образовании молекулы H_2O.

Рис. 1.36. Перекрывание электронных облаков при образовании молекулы NH_3.

возрастании размера атома. В соединениях PH_3, AsH_3 и SbH_3 углы между связями составляют соответственно 93,3, 91,8 и 91,3°.

На основании изложенного можно сделать вывод, что связи, образованные *p*-орбиталями, если не принимать во внимание других факторов, располагаются под углом 90° друг к другу.

Более сложная зависимость имеет место при образовании связей атомом углерода. Как уже указывалось, этот атом в возбужденном состоянии обладает четырьмя неспаренными электронами — одним *s*-электроном и тремя *p*-электронами. Рассуждая аналогично, можно было бы ожидать, что атом углерода будет давать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (*p*-электроны), и одну связь, образованную *s*-электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку *s*-орбиталь имеет сферическую симметрию.

Связи, образованные *p*-электронами, должны быть более прочными, так как *p*-орбитали более вытянуты от ядра, чем *s*-орбиталь, и сильнее перекрывают орбитали других атомов, образующих связь с углеродом. Однако, как мы знаем, все связи атома углерода равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (угол между ними составляет 109,5°).

Теоретическое объяснение этого факта было предложено Слейтером и Полингом. Они показали, что при качественном рассмотрении и расчете химической связи несколько различных орбиталей, не очень сильно отличающихся по энергии, можно заменить тем же числом одинаковых орбиталей, называемых *гибридными*. Волновая функция гибридной орбитали составляется из волновых функций валентных электронов, умноженных на некоторые коэффициенты. Так, гибридные волновые функции электронов углерода,

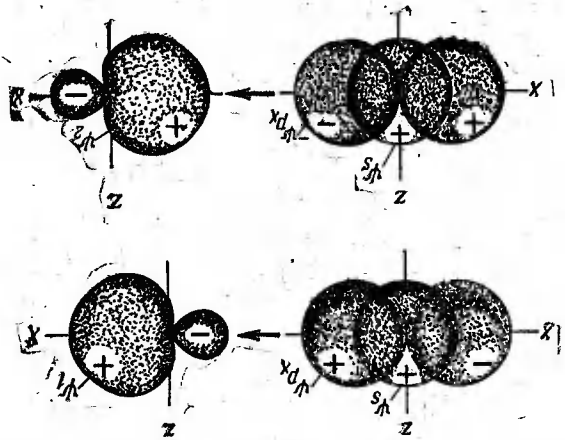


Рис. 1.37. Построение *sp*-гибридных орбиталей из *s*- и *p*-орбиталей.

участвующие в образовании четырех связей, выражают четырьмя соотношениями вида

$$\psi_{\text{гибр}} = a\psi_s + b\psi_{p_x} + c\psi_{p_y} + d\psi_{p_z}$$

отличающихся значениями коэффициентов a, b, c, d. Гибридизация двух орбиталей ψ_1 и ψ_2 приводит к получению гибридных волновых функций

$$\psi_{\text{гибр}\,(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2)$$

$$\psi_{\text{гибр}\,(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$$

На рис. 1.37 показано соответствующее этим формулам построение гибридных волновых функций (плюс и минус — знаки ψ-функции). При наложении областей с одинаковым знаком ψ-функций абсолютное значение суммарной ψ-функции возрастает; если знаки разные, то в результате вычитания абсолютное значение ψ-функции уменьшается.

Гибридные волновые функции имеют небольшое значение по одну сторону от ядра, и большое — по другую. Таким образом, гибридная орбиталь сильно вытянута в одну сторону от ядра, что обусловливает гораздо более сильное перекрывание таких орбиталей орбиталями электронов, принадлежащих другим атомам, чем перекрывание орбиталей *s*- и *p*-электронов. В соответствии с третьим положением метода валентных связей это приводит к образованию более прочной связи. Поэтому гибридизация приводит к образованию более устойчивых молекул.

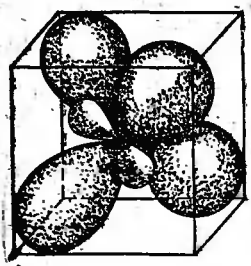
Четыре гибридные орбитали атома углерода расположены под углом 109,5° друг к другу, они направлены к вершинам тетраэдра,

в центре которого находится атом углерода (рис. 1.38); ребрами тетраэдра являются диагонали сторон изображенного на рисунке куба. Таким образом, при образовании соединений различные орбитали валентных электронов атома углерода — одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали — превращаются в четыре одинаковые гибридные sp^3-орбитали. Этим объясняется равноценность четырех связей углеродного атома в соединениях CH_4, CCl_4, $C(CH_3)_4$ и т. п. и их направленность под одинаковыми (тетраэдрическими) углами друг к другу.

Гибридизация орбиталей валентных электронов характерна не только для соединений углерода. Представление о гибридизации необходимо использовать всегда, когда несколько связей образуют электроны, которые в атомах принадлежат к различным оболочкам, не очень сильно отличающимся по энергии (значительное различие энергии электронов препятствует гибридизации).

Ниже рассмотрены примеры различных видов гибридизации *s*- и *p*-орбиталей.

Гибридизация одной *s*- и одной *p*-орбитали (*sp*-гибридизация) происходит при образовании галогенидов бериллия, цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных *s*-электрона. В результате возбуждения один из *s*-электронов переходит в *p*-состояние — появляется два неспаренных электрона, один из которых *s*-электрон, а другой *p*-электрон. При образовании химической связи эти две различные орбитали преобразуются в две одинаковые гибридные орбитали (*sp*-орбитали), направленные под углом 180° друг к другу,— две связи имеют противоположное направление (см. рис. 1.37). Экспериментальное определение структуры молекул $BeГ_2$, $ZnГ_2$, $CdГ_2$, $HgГ_2$ (Г — галоген) показало, что эти молекулы являются линейными и обе связи металла с атомами галогена имеют одинаковую длину.



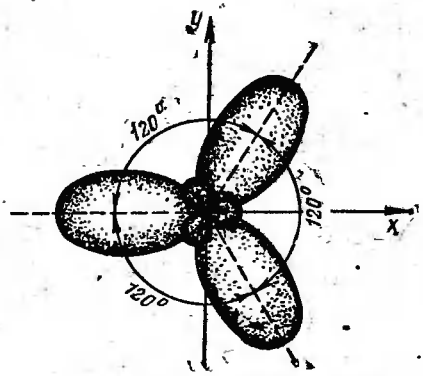


Рис. 1.38. Пространственное расположение гибридных электронных облаков атома углерода.

Рис. 1.39. Расположение электронных облаков при sp^2-гибридизации.

Гибридизация одной *s*- и двух *p*-орбиталей (sp^2-гибридизация) имеет место при образовании соединений бора. Как уже указывалось, возбужденный атом бора обладает тремя неспаренными электронами — одним *s*-электроном и двумя *p*-электронами. Из трех орбиталей образуются три эквивалентные sp^2-гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 1.39). Действительно, как показывают экспериментальные исследования, молекулы таких соединений бора, как $BГ_3$ (Г — галоген), $B(CH_3)_3$ — триметилбор, $B(OH)_3$ — борная кислота, имеют плоское строение. При этом три связи бора в указанных молекулах имеют одинаковую длину и расположены под углом 120° друг к другу.

Гибридизация одной *s*- и трех *p*-орбиталей (sp^3-гибридизация), как уже указывалось, объясняет валентность атома углерода. Образование sp^3-гибридных связей характерно также для аналогов углерода — кремния и германия; связи этих атомов также имеют тетраэдрическую направленность.

Выше указывалось, что валентные углы в молекулах H_2O и NH_3 не точно соответствуют расположению *p*-орбиталей и это обусловлено некоторым вкладом *s*-электронов в образование химической связи. Такой вклад есть ни что иное, как гибридизация. Электронное строение молекул воды и аммиака выражается схемами



Четыре пары электронов в этих молекулах занимают четыре орбитали, которые близки к гибридным. Отличие валентных углов от тетраэдрических объясняется тем, что гибридизация в данном случае является неполной.

Существенно, что пары электронов, не образующие химических связей (неподеленные пары) в молекулах NH_3 и H_2O занимают орбитали, близкие к sp^3-гибридным. Это объясняет многие свойства H_2O и NH_3, в частности, большой дипольный момент этих молекул.

Вклад неподеленной пары в дипольный момент молекулы можно показать сравнением величин μ для NH_3 и NF_3. Структура этих молекул аналогична. Связь N—F более полярна, чем связь N—H (см. рис. 1.26). Принимая это во внимание, можно было бы ожидать, что μNF_3 больше μNH_3. Однако в действительности наблюдается обратное: $\mu NH_3 = 4{,}44 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а $\mu NF_3 = 0{,}72 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Данный факт объясняется тем, что направление дипольного момента связей N—H и N—F различное; в первом случае атом азота заряжен отрицательно, во втором — положительно. В молекуле NH_3 суммарный момент связей и момент неподеленной пары имеют одинаковое направление, они складывают-

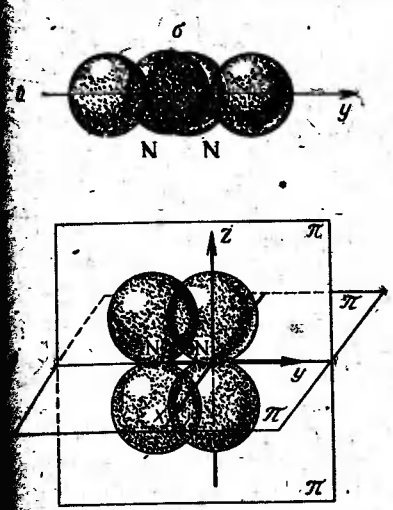
в NF_3 направление этих моментов противоположное и они вычитаются. Вследствие этого молекула NF_3 имеет небольшой дипольный момент.

Гибридизация орбиталей не исчерпывается рассмотренными случаями. Возможны и другие типы гибридизации, в частности гибридизация с участием *d*-орбиталей (см. разд. 2.7).

6. Одинарные, двойные и тройные связи. Рассмотрим химические связи в молекуле N_2.

Атом азота, обладающий конфигурацией $1s^22s^22p^3$ имеет три *p*-орбитали, расположенные во взаимно перпендикулярных направлениях — по осям *x*, *y* и *z*. Предположим, что два атома азота приближаются друг к другу, двигаясь в направлении оси *y*. Тогда при достаточном сближении две $2p_y$-орбитали перекроются, образуя общее электронное облако, расположенное вдоль оси, соединяющей ядра атомов (рис. 1.40 *а*). Связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называется σ-связью.

Посмотрим, что будет происходить с другими неспаренными электронами атомов азота. На рис. 1.40 *б* представлены волновые функции $2p_z$-электронов атомов азота. Как видно, орбитали перекрываются, но это перекрывание имеет иной вид, чем то, которое происходит при образовании σ-связи. В данном случае образуются две области перекрывания, которые расположены по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов; при этом плоскость, проходящая через координаты *z* и *y*, является плоскостью симметрии областей перекрывания. Связь, образованная электронами, орбитали которых дают наибольшее перекрывание по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов, называется *π-связью*.



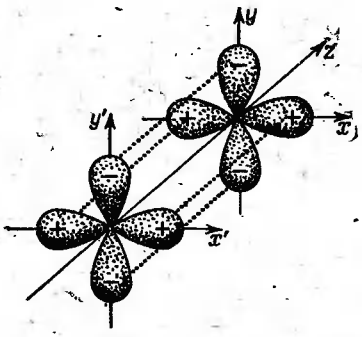


Рис. 1.41. Схема, показывающая образование δ-связи.

Для большей ясности рисунка орбитали „отодвинуты" друг от друга и направление их перекрывания показано точечным пунктиром; + и — знаки волновой функции.

1.40. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле N_2:

а — σ-связи; б — π-связи.

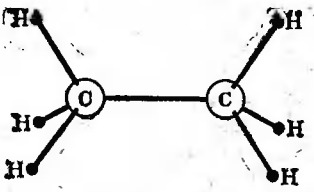


Рис. 1.42. Строение молекулы C_2H_6.

Очевидно, что два $2p_x$-электрона атомов азота образуют вторую π-связь, которая расположена около плоскости, проходящей через координаты *y* и *x*.

Таким образом, в молекуле азота имеются три химические связи, однако эти связи неодинаковы: одна из них σ-связь, а две другие — π-связи.

Кроме σ- и π-связей, известны также δ-связи, которые образуются в результате перекрывания всех лепестков *d*-орбиталей (рис. 1.41). Такие связи встречаются редко, они существуют только в некоторых соединениях, содержащих расположенные рядом атомы *d*-элемента. Например, δ-связь между двумя атомами Re имеется в ионе $(Re_2Cl_8)^{2-}$.

Рассмотрим химическую связь в некоторых соединениях углерода.

На рис. 1.42 показано строение молекулы этана C_2H_6. В этом соединении четыре связи атомов углерода образованы гибридными sp^3-орбиталями, которые расположены под углом 109,5° друг к другу. Все связи в молекуле C_2H_6 одинарные, все они являются σ-связями.

Электронное облако σ-связи, расположенное вдоль оси, соединяющей центры атомов, имеет цилиндрическую симметрию относительно этой оси. Поворот одного из атомов вокруг данной оси не изменит распределения электронной плотности в σ-связи и, следовательно, его можно осуществить, не разрывая и не деформируя данную связь. Изложенное объясняет давно известный химикам факт возможности свободного вращения атомов вокруг связи C—C, обусловливающий отсутствие *цис- транс*-изомерии у производных этана и других органических соединений с одинарной связью между атомами углерода.

Разберем связь в молекуле этилена C_2H_4. Рассмотрение возможных вариантов образования связей в данной молекуле показывает, что наибольшее перекрывание орбиталей, а следовательно, система с наименьшей потенциальной энергией возникает, когда одна *s*-орбиталь и две *p*-орбитали атомов углерода, образуют три sp^2-гибридные орбитали, а третья *p*-орбиталь остается «чистой» *p*-орбиталью. Схема образующихся в этом случае связей представлена на рис. 1.43.

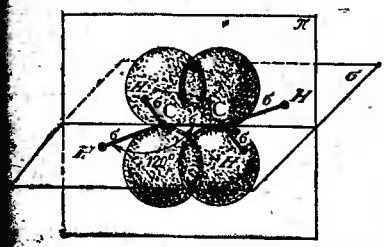
Как мы уже знаем, при sp^2-гибридизации электронные облака расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Эти гибридные орбитали образуют три σ-связи — одну связь C—C и две связи C—H, которые лежат в одной плоскости под углами 120°

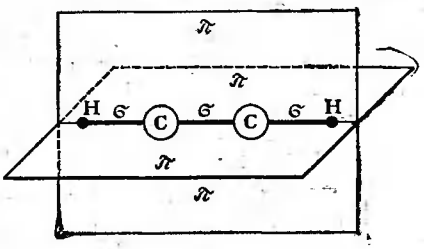
руг к другу. Экспериментальное исследование показывает, что олекула C_2H_4 действительно имеет плоское строение. Очевидно, то оставшиеся негибридизированными *p*-орбитали атомов углерода образуют π-связь. Ввиду стремления электронов разных связей избегать друг друга π-связь расположится в плоскости, перпендикулярной плоскости, в которой лежат σ-связи. Такое расположение связей отвечает минимальной энергии молекулы, т. е. устойчивому ее состоянию.

Таким образом, две связи между атомами углерода в молекуле этилена неодинаковы: одна из них σ-связь, другая — π-связь. Это объясняет особенности двойной связи в органических соединениях. Перекрывание орбиталей при образовании π-связи между атомами углерода меньше, и зоны с повышенной электронной плотностью лежат дальше от ядер, чем при образовании σ-связи. Поэтому π-связь менее прочна, чем σ-связь. Ввиду меньшей прочности π-связей между атомами углерода по сравнению с σ-связями энергия двойной связи C=C меньше удвоенной энергии одинарной связи C—C (см. табл. 1.6), поэтому образование из двойной связи двух одинарных σ-связей приводит к выигрышу энергии, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью.

В отличие от σ-связи π-связь не обладает цилиндрической симметрией относительно оси, соединяющей центры атомов. Поэтому поворот одного из атомов вокруг данной оси приведет к изменению конфигурации электронных облаков. Как видно из рис. 1.43, при повороте атома на 90° π-связь разорвется (σ-связь при этом остается без изменений). Поскольку разрыв π-связи требует значительной затраты энергии, свободное вращение вокруг связи C—C в молекуле C_2H_4 невозможно, что проявляется в существовании *цис-транс*-изомерии производных этилена.

На рис. 1.44 схематически изображено расположение связей в молекуле ацетилена HC≡CH. В данной молекуле только два электрона углеродного атома образуют гибридные орбитали — происходит *sp*-гибридизация. Две *sp*-гибридные орбитали располагаются под углом 180° друг к другу; эти орбитали образуют σ-связь между атомами углерода и связи C—H. Молекула





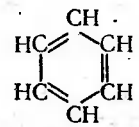
ис. 1.43. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_4.

ис. 1.44. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_2H_2.

C_2H_2 имеет линейную структуру. Две *p*-орбитали атома углерода, оставшиеся негибридизованными, располагаются под углом 90° друг к другу. Эти орбитали образуют две π-связи, электронные облака которых располагаются около двух взаимно перпендикулярных плоскостей.

sp-Гибридизация имеет место также в молекуле диоксида углерода CO_2 (рис. 1.45). Две *sp*-гибридные орбитали углерода образуют две σ-связи с атомами кислорода, а оставшиеся негибридизованными *p*-орбитали углерода дают с двумя *p*-орбиталями атомов кислорода π-связи, которые располагаются в плоскостях перпендикулярных друг к другу. Изложенное объясняет линейное строение молекулы CO_2.

Рассмотрим химическую связь в молекуле бензола:



В данной молекуле каждый атом углерода соединен с тремя атомами — двумя атомами С и одним Н. Как и при образовании молекулы этилена, в которой атомы углерода имеют трех соседей, в данном случае происходит sp^2-гибридизация. Три гибридные орбитали образуют три σ-связи — две с атомами С и одну с Н, которые расположены в одной плоскости под углами 120° друг к другу. Этим объясняется плоское строение молекулы C_6H_6, имеющей форму правильного шестиугольника. Орбитали негибридизованных *p*-электронов в C_6H_6, так же как и в C_2H_4, расположены перпендикулярно плоскости молекулы. На рис. 1.46 изображены поверхности волновых функций *p*-электронов атомов углерода в молекуле бензола. Как видно, каждая *p*-орбиталь, перекрывается с другими *p*-орбиталями с двух сторон. В молекуле бензола π-связи одинаково связывают все углеродные атомы, при этом нельзя указать, каким атомам принадлежит каждая из трех пар электронов, образующих π-связи в молекуле C_6H_6, т. е. в данной молекуле π-связи являются *делокализованными*.

Возможность движения электронов в молекуле C_6H_6 около всех углеродных атомов приводит к уменьшению их энергии, следовательно, к увеличению прочности связи. Это объясняет сравнительно малую реакционную способность бензола, который значительно менее склонен к реакциям присоединения, чем этилен и другие непредельные углеводороды.

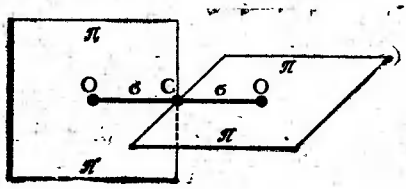


Рис. 1.45. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле CO_2.

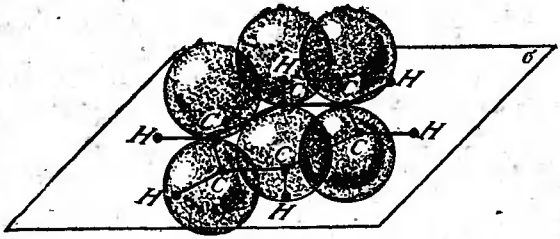
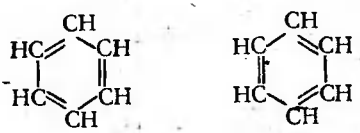


Рис. 1.46. Схема, показывающая образование химических связей в молекуле C_6H_6. Чтобы не загромождать чертеж, показаны только три *p*-орбитали.

Делокализацией электронов объясняются также свойства производных бензола. При замене одного из атомов водорода в молекуле C_6H_6 на какую-либо группу последняя оказывает сильное влияние на вероятность введения следующего заместителя в одно из возможных положений бензольного кольца — *орто-*, *мета-* или *пара-*. Благодаря делокализации валентных электронов являются сравнительно устойчивыми свободные радикалы, подобные трифенилметилу (см. разд. 2.1).

Так как π-связи в молекуле C_6H_6 являются делокализованными, ясно, что структурная формула с двойными связями не отражает реального электронного строения этой молекулы. Истинное строение молекулы C_6H_6 является промежуточным между двумя вариантами, выражаемыми формулами:



(*1*) (*2*)

Изображением молекулы C_6H_6, более соответствующим действительности, является



(кружок показывает делокализованную π-связь).

О том, что связи в молекуле C_6H_6 по своему характеру являются промежуточными между одинарными и двойными, свидетельствует их длина, равная 140 пм, лежащая между длинами одинарной и двойной связей, составляющими соответственно 154 ± 2 пм и 134 ± 2 пм (рис. 1.47).

Формирование делокализованных электронных пар характерно не только для молекулы бензола, но также для многих других молекул органических соединений, в углеродной цепи которых

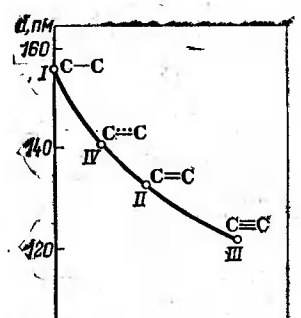


Рис. 1.47. Зависимость между длинами связей и их кр ностью:
I — этан; *II* — этилен; *III* — ацетилен; *IV* — бензол.

расположенные рядом атомы углеро имеют электроны, не участвующие в обр зовании σ-связей.

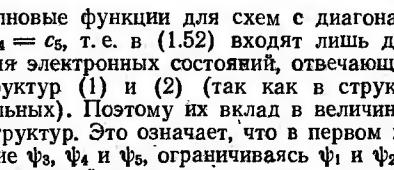
Как уже отмечалось, ни первая (1), ни вт рая (2) структурные формулы (валентные схемы бензола не отвечают действительному строению молекулы. Пусть этим структурам соответству волновые функции ψ_1 и ψ_2. Сказанное выше озн чает, что ни ψ_1, ни ψ_2, каждой из которых отвеча локализованные связи, не описывает молекулу бен зола, характеризующуюся наличием делокализова ных π-связей. Лучшим приближением будет линейное сочетание ψ_1 и ψ_2, пред полагающее равенство длин всех связей:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \qquad (1.5$$

Функции ψ соответствует меньшее значение энергии, чем ψ_1 и ψ_2, т. е. мы п ближаемся к результатам точного решения уравнения Шредингера.

Так как предельные структуры (1) и (2) отличаются лишь перестановк одинарных и двойных связей, то $c_1 = c_2$.

Результат окажется еще более точным, если вместо двух валентных сх при расчете учитывать иять схем, прибавив к (1) и (2) следующие три (стру турные формулы Дьюара):



В этом случае смешанная волновая функция примет вид

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 \qquad (1.5$$

где ψ_3, ψ_4 и ψ_5 — волновые функции для схем с диагональными связями.

Очевидно, $c_3 = c_4 = c_5$, т. е. в (1.52) входят лишь два значения коэффиц ентов. Правда, энергия электронных состояний, отвечающих структурам (3), (и (5), выше чем структур (1) и (2) (так как в структурах Дюара одна π-связей слабее остальных). Поэтому их вклад в величину ψ будет меньше, че вклад первых двух структур. Это означает, что в первом приближении можно принимать во внимание ψ_3, ψ_4 и ψ_5, ограничиваясь ψ_1 и ψ_2. Подобный метод об яснения и расчета химической связи в молекулах получил название *метода ло ложения валентных схем* (*теории резонанса*). В этом методе используют волно вые функции вида

$$\psi = \sum c_i\psi_i$$

причем в каждом из слагаемых ψ_i отвечает определенному расположению связ в молекуле. С помощью вариационного метода можно вычислить энергию мол кулы. Коэффицент c_i, отвечающий каждой ψ_i, имеет тем большее значение, че меньше энергия соответствующей ей структуры.

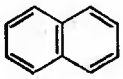
Метод наложения валентных схем, использующий различные варианты пр ставления волновой функции электронов в молекуле, например, для C_6H_6 — м нее точный (1.51) и более точный (1.52), является лишь математическим пр емом. Истинное распределение электронной плотности в молекуле, находящейс в данном энергетическом состоянии, вполне определенное и единственное, ник

них изменений в нем не происходит. Поэтому неправильно было бы считать, что бензол содержит смесь молекул, находящихся в пяти различных состояниях, или что структура молекул, определяющая свойства этого соединения, является наложением (резонансом) пяти реально существующих структур.

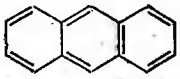
Проведение расчетов с помощью метода валентных схем для сложных молекул сопряжено с большими математическими и вычислительными трудностями. Если n — число делокализованных электронов в молекуле, то число независимых валентных схем, которые следует учитывать в расчете, будет равно

$$n!/\left[\frac{n}{2}!\left(\frac{n}{2}+1\right)!\right]$$

Например, для нафталина оно будет равно 42, а для антрацена



нафталин



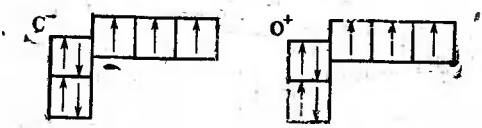
антрацен

достигает 429. Вычисления в таких случаях очень сложны и не могут быть выполнены без большого числа допущений, что резко снижает достоверность полученных результатов.

В период «увлечения» теорий резонанса (40-е и 50-е годы) многие химики без каких-либо квантовомеханических обоснований выбирали из набора валентных схем те, которые, как им казалось, более соответствуют свойствам данного вещества, и утверждали, что химическое поведение вещества определяется данной структурой. Естественно, что для объяснения одних реакций одного и того же вещества приходилось пользоваться одними валентными схемами, а для других — другими. Это часто приводило к путанице и недоразумениям.

Делокализованные связи гораздо проще объясняют метод молекулярных орбиталей (см. ниже) без использования представлений о наложении различных валентных схем.

7. Донорно-акцепторная связь. Рассмотрим химическую связь в молекуле оксида углерода CO. Распределение электронов в возбужденном атоме углерода и в атоме кислорода (см. рис. 1.34) таково, что между ними возможно образование двух химических связей — в атоме кислорода имеются два неспаренных электрона. Однако при переходе одного электрона от кислорода к углероду в образовавшихся ионах C^- и O^+ будет по три неспаренных электрона:



Эти ионы имеют такую же электронную конфигурацию, как атом азота (см. рис. 1.34). При соединении ионов C^- и O^+ образуется тройная связь, аналогичная связи в молекуле N_2. Очевидно, тройная связь более прочна, чем двойная; система с тройной связью обладает более низкой энергией. Выделение энергии при образовании третьей связи с избытком компенсирует ее затраты на перенос электрона от более электроотрицательного кислорода к угле-

роду. Поэтому можно считать, что в молекуле CO, как и в N_2, имеется тройная связь. Поэтому физические свойства оксида углерода и азота весьма близки:

	CO	N_2
Межъядерное расстояние, пм	113	140
Силовая постоянная, Н/м	1902	2296
Энергия ионизации, эВ	14,1	15,6
Энергия разрыва связи, кДж/моль	1071	941
Температура плавления, К	66	63
Температура кипения, К	83	78
Плотность в жидком состоянии, г/см^3	0,793	0,796

Возможен несколько иной ход рассуждений, приводящий к тому же результату. Невозбужденный атом углерода имеет два неспаренных электрона, которые могут образовать две общие электронные пары с двумя неспаренными электронами атома кислорода (см. рис. 1.34). Однако имеющиеся в атоме кислорода два спаренных *p*-электрона могут образовать третью химическую связь, поскольку в атоме углерода имеется одна незаполненная квантовая ячейка, которая может принять эту пару электронов.

Химическая связь, обусловленная парой электронов, принадлежащей до образования связи одному из атомов, называется *донорно-акцепторной связью.* Атом, поставляющий электронную пару, называют *донором,* атом, к которому эта пара перемещается — *акцептором.*

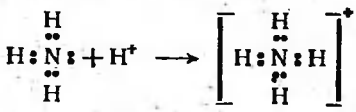
В химических формулах донорно-акцепторная связь обозначается знаками + и — у соответствующих атомов ($C^-\equiv O^+$), которые показывают, что электронная пара сдвигается к одному из атомов, или стрелкой $C \leftleftharpoons O$, которая также показывает сдвиг электронной пары.

Нужно отметить, что приведенная схема химической связи в молекуле CO является лишь первым приближением. Переход одной электронной пары атома кислорода в совместное обладание с атомом углерода должен был бы сделать молекулу сильно полярной. Однако дипольный момент CO очень мал, он равен $0{,}36 \cdot 10^{-30}$ Кл.м. В рамках приведенной схемы это можно объяснить некоторым сдвигом образующих связь электронных пар к атому кислорода. Ниже дано более точное описание строения молекулы CO по методу молекулярных орбиталей также приводящее к выводу, что связь в этой молекуле тройная.

Рассмотрим еще несколько примеров молекул, содержащих донорно-акцепторную связь.

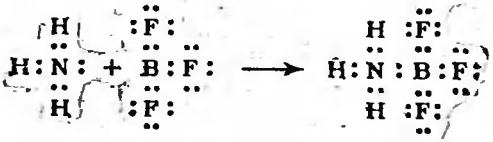
Молекула NH_3 имеет электронное строение $H:\underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}}:\overset{H}{}$. В ней три электронные пары образуют связи N—H, четвертая пара внешних электронов является неподеленной. Она может дать связь с ионом

водорода, в результате образуется ион аммония:

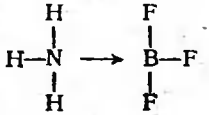


Таким образом, азот в ионе NH_4^+ образует четыре ковалентные связи, т. е. является четырехвалентным. Следует подчеркнуть, что в ионе аммония все четыре связи равноценны — электронная плотность равномерно распределена между ними.

Молекула аммиака может присоединять также и другие частицы, способные принимать электронную пару, например BF_3:

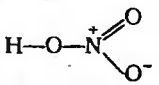


В образующемся соединении

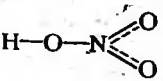


как азот, так и бор являются четырехвалентными.

Четырехвалентный азот также содержится в азотной кислоте, формула которой может быть записана так:



В результате перехода одного из электронов атома азота к атому кислорода в атоме азота появляются четыре неспаренных электрона, которые могут дать четыре химические связи. Так как атомы кислорода, связанные только с атомом азота, одинаковы, то и возможность перехода электронов к каждому из них также одинакова. Поэтому запись



показывающая, что четвертая связь делокализована и разделена поровну между двумя атомами кислорода, более точно выражает строение HNO_3, чем предыдущая формула. Структура молекулы HNO_3 показана на рис. 1.48. Как видно, строение молекулы находится в соответствии с приведенной выше формулой: связи N=O имеют одинаковую длину и короче, чем связь N—O.

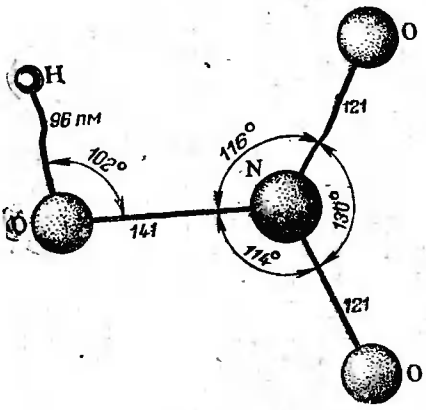
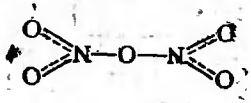


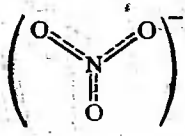
Рис. 1.48. Структура молекулы азотной кислоты.

Молекула оксида азота (V) N_2O_5 в изолированном состоянии *(в парах)* имеет строение

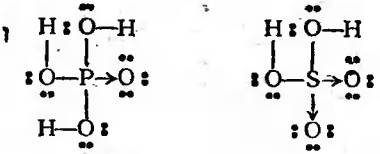


аналогичное строению HNO_3. Кристаллический оксид азота (V) — ионное соединение, имеющее строение $(NO_2)^+(NO_3)^-$, — это нитрат нитрония. Здесь оба атома азота также четырехвалентны.

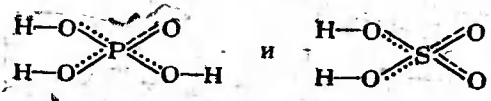
В плоском треугольном ионе $(NO_3)^-$ делокализованные π-связи равномерно распределяются между всеми атомами кислорода:



Донорно-акцепторная связь проявляется также в H_2SO_4 и H_3PO_4; электронное строение этих молекул может быть записано так:



Атомы серы и фосфора в отличие от атома азота имеют во внешнем слое свободные *d*-орбитали, которые в известной мере заполняются неподеленными электронными парами атомов кислорода. Таким образом, связи серы и фосфора с кислородом средние между одинарными и двойными; их электронное строение лучше передают формулы



Эффективные заряды на атомах кислорода и вклад этих атомов в образование π-связей будут различаться в зависимости от того, соединены они с водородом или не соединены. Это различие показано точечным и штриховым пунктиром. В ионах $(PO_4)^{3-}$

$(SO_4)^{2-}$, имеющих тетраэдрическое строение, π-связи равноценны; это может быть выражено структурными формулами



Сказанное относится и к другим кислородсодержащим кислотам элементов третьего и следующих за ним периодов. Азот же не может быть пятивалентным. Очевидно, невозможность проявлять ковалентность, равную номеру группы, характерна и для других следующих за азотом элементов — кислорода и фтора, что объясняется отсутствием в их внешнем электронном слое *d*-орбиталей.

8. Метод молекулярных орбиталей. Расчеты по методу валентных связей очень сложны. Кроме того, этот метод не рассматривает вклад неспаренных электронов в образовании связи.

Для некоторых молекул в образовании химической связи определенную роль играют не электронные пары, а отдельные электроны. Это наиболее отчетливо видно на примере ионизированной молекулы водорода H_2^+, которая получается при электронной бомбардировке молекулярного водорода. Спектральные исследования показывают, что расстояние между ядрами в этой частице составляет 108 пм, а энергия связи равна 2,65 эВ; таким образом, это довольно прочная молекула. Поскольку в H_2^+ имеется только один электрон, то очевидно, что в данной молекуле осуществляется одноэлектронная связь.

Во многих многоатомных частицах имеются неспаренные электроны. К таким частицам относятся свободные радикалы (см. стр. 52). *Свободные радикалы* — это частицы, содержащие неспаренные электроны и обладающие высокой реакционной способностью. Непарный электрон в свободных радикалах обозначают точкой около химической формулы, например, $\cdot CH_3$ или $\dot{C}H_3$.

Неспаренные электроны имеются также в некоторых устойчивых молекулах NO, NO_2 и ClO_2, а также в молекуле кислорода O_2. Последняя представляет особый интерес для теории химической связи.

Атом кислорода имеет два неспаренных электрона (см. рис. 1.34), поэтому на основании метода валентных связей можно было бы ожидать, что при соединении двух атомов O появятся две электронные пары и неспаренных электронов в молекуле O_2 не будет. Однако исследование магнитных свойств кислорода свидетельствует о том, что в молекуле O_2 имеются два неспаренных электрона. Ряд исследователей предприняли попытки усовершенствовать метод валентных связей и сделать его пригодным для истолкования этих фактов. Однако более плодотворным оказался другой подход к объяснению и расчету ковалентной связи, получивший название *метода молекулярных орбиталей* (сокращенное обозначение метод МО). Значительный вклад в его

создание и разработку внесен Р. Малликеном (США). В настоящее время метод МО является лучшим способом квантовомеханической трактовки химической связи.

Если в методе Гейтлера и Лондона используют волновую функцию (1.48), описывающую движение обоих электронов в молекуле H_2, то метод молекулярных орбиталей исходит из волновых функций отдельных электронов. По этому методу находят волновые функции 1-го, 2-го, ... n-го электронов в молекуле ψ_1, ψ_2, ..., ψ_n. Таким образом, считается, что каждый электрон в молекуле находится на определенной молекулярной орбитали, описываемой соответствующей волновой функцией. Каждой орбитали отвечает определенная энергия. На одной орбитали могут находиться два электрона с противоположно направленными спинами.

Обычно молекулярные одноэлектронные волновые функции выражают в виде линейных комбинаций волновых функций электронов в атомах, из которых образована молекула. Этот вариант метода МО сокращенно обозначают МО ЛКАО (по начальным буквам слов «линейная комбинация атомных орбиталей»).

Выражение для волновой функции электрона в молекуле по методу МО ЛКАО записывается в виде

$$\psi_{MO} = c_1\varphi_{AO_1} + c_2\varphi_{AO_2} + \ldots + c_n\varphi_{AO_n} \qquad (1.53)$$

где φ_{AO_1}, φ_{AO_2} ... — волновые функции (атомные орбитали) электронов атомов, из которых образована данная молекула; c_1, c_2, ... — коэффициенты.

Может возникнуть вопрос, насколько правомерно составлять волновую функцию электрона, находящегося в молекуле, из волновых функций электронов в свободных атомах. Такое приближение не является слишком грубым по двум причинам. Во-первых, состояние электронов в молекулах не очень сильно отличается от их состояния в атомах, об этом свидетельствует сравнительно небольшое изменение энергии электронов при образовании химической связи. Так, полная энергия электронов для двух свободных атомов водорода равна $-2 \cdot 13{,}6 = -27{,}2$ эВ, а изменение энергии при образовании молекулы H_2 (энергия связи) составляет 4,5 эВ. Подобное соотношение характерно и для других молекул. Оно обусловлено тем, что образование связи сравнительно мало влияет на движение электронов вблизи ядер атомов, где взаимодействие электронов и ядер велико. Во-вторых, изменение электронных облаков при переходе от атомов к молекуле в некоторой мере учитывается выбором с помощью вариационного метода определенных значений коэффициентов c.

Рассмотрим в общих чертах наиболее простой случай, когда молекулярная орбиталь является линейной комбинацией двух атомных орбиталей одинаковых атомов. Здесь и в дальнейшем будем обозначать молекулярные орбитали буквой ψ, а атомные φ; атомы обозначим цифрами 1 и 2. Тогда

$$\psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

Применение вариационного метода приводит к уравнению

$$c_1^2 = c_2^2 \approx 1/2$$

которое имеет два решения

$$c_1 = c_2 \approx 1/\sqrt{2} \quad \text{и} \quad c_1 = -c_2 \approx 1/\sqrt{2}$$

Этим значениям коэффициентов c отвечают две молекулярные волновые функции:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Таким образом, метод молекулярных орбиталей показывает, что при соединении двух атомов в молекулу возможны два состояния электрона: две молекулярные орбитали (им отвечают функции ψ_1 и ψ_2), одна с более низкой энергией E_1, и другая с более высокой энергией E_2. Это можно иллюстрировать диаграммой, представленной на рис. 1.49; такие диаграммы часто используют в методе МО. Квадрат (его часто заменяют кружком) около уровня энергии означает квантовую ячейку — орбиталь, которая может быть занята одним электроном или двумя электронами с противоположно направленными спинами (иногда квантовые ячейки не изображают, а непосредственно на линиях, показывающих уровни энергии, ставят стрелки, символизирующие спин электронов).

Поскольку на молекулярной орбитали возможно пребывание как двух, так и одного электрона, метод МО позволяет оценивать вклад в химическую связь не только электронных пар, но и отдельных электронов.

Если при образовании молекулы из атомов электрон займет орбиталь ψ_1, с низкой энергией, то полная энергия системы понизится, система перейдет в более устойчивое состояние — образуется химическая связь. Поэтому орбиталь ψ_1 называют *связывающей*. Переход электрона на орбиталь ψ_2 увеличит энергию системы, связь при этом не образуется, наоборот, система станет менее устойчивой. Такую орбиталь называют *разрыхляющей*.

Связывающее и разрыхляющее действие можно понять, если обратиться к математическим выражениям волновых функций молекулярных орбиталей. При сложении атомных волновых функций φ_1 и φ_2 волновая функция ψ (а следовательно, и ψ^2) в пространстве между

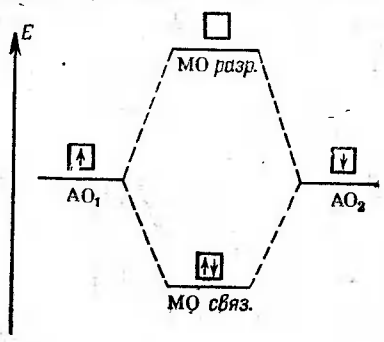


Рис. 1.49. Диаграмма, показывающая образование молекулярных уровней энергии из атомных.

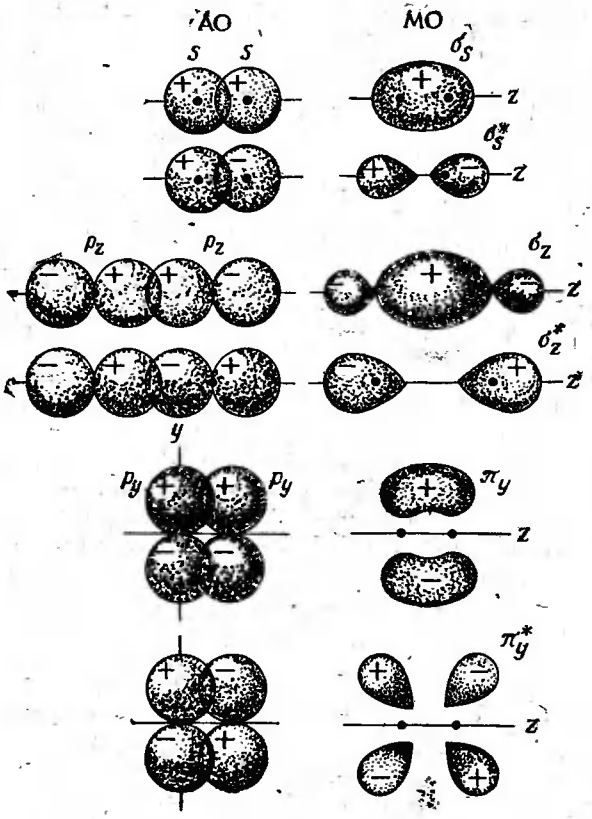


Рис. 1.50. Схема образования молекулярных орбиталей из атомных. + и − знаки волновой функции.

ядрами возрастает — появляется зона высокой электронной плотности, которая притягивает ядра и осуществляет химическую связь. При вычитании φ_2 из φ_1 электронная плотность между ядрами уменьшается, что усиливает их отталкивание.

Атомные орбитали могут перекрывать друг друга, как по σ-, так и по π-типу, в результате формируются σ- и π-молекулярные орбитали. Образование различных молекулярных орбиталей показано схематически на рис. 1.50. Молекулярные орбитали, образованные из *s*-атомных орбиталей, обозначены σ_s; σ-орбитали, полученные из p_z-атомных орбиталей,— σ_z (для двухатомных молекул принято считать ось *z* проходящей через ядра атомов); π-орбитали, образованные из p_z- и p_x-атомных орбиталей, обозначены соответственно π_y и π_x. Разрыхляющие орбитали отмечают звездочкой (σ_z^*, π_y^*). Часто МО обозначают также, указывая после букв σ или π те АО, из которых образовалась МО; σ1*s*, π2p_x и т. д. Эти обозначения более строгие, но они длиннее.

В методе МО гораздо проще, чем в методе ВС, учитывается делокализация электронов. Если для этого в методе ВС приходится применять сложное и не отвечающее реальной действительности построение — метод наложения валентных схем, то теория МО в таких случаях просто использует многоцентровые молекулярные орбитали; соответствующие им электронные облака окружают несколько атомов. Такой подход значительно упрощает расчеты.

При использовании метода МО ЛКАО электронное строение молекул обычно рассматривают, исходя из определенного, известного из эксперимента расположения атомных ядер. Для системы атомных ядер мысленно «закрепленной» в равновесных положениях, находят молекулярные орбитали и их уровни энергии. Затем «заселяют» МО электронами, учитывая при этом, что на каждой МО может находиться не более двух электронов. При рассмотрении устойчивого (нормального) состояния молекулы нужно заполнять электронами все энергетические уровни без пропусков в порядке возрастания энергии, начиная с наиболее низких.

Оценка устойчивости молекулы сводится к определению энергетического баланса всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Можно условно считать, что образованию одинарной связи соответствует наличие в молекуле двух связывающих электронов, действие которых не уничтожено наличием разрыхляющих электронов.

9. Молекулярные орбитали в некоторых молекулах. Процесс образования молекулы H_2^+ может быть представлен записью:

$$H[1s] + H^+ \longrightarrow H_2^+[\sigma_s] \quad \text{или} \quad H[1s] + H^+ \longrightarrow H_2^+[\sigma 1s]$$

Эта запись означает, что из 1*s*-атомной орбитали образуется связывающая молекулярная σ-орбиталь. Аналогично можно показать процесс образования молекулы H_2:

$$2H[1s] \longrightarrow H_2[(\sigma 1s)^2]$$

В молекуле водорода два электрона занимают связывающую орбиталь, образовавшуюся из 1*s*-атомных орбиталей. Как было отмечено выше, можно условно считать, что два связывающих электрона соответствуют одной химической связи.

Рассмотрим строение двух необычных молекул — He_2^+ и He_2. В первой молекуле три 1*s*-электрона атомов гелия переходят на молекулярные орбитали. Очевидно, что два из них заполнят связывающую σ1*s*-орбиталь, а третий электрон разместится на разрыхляющей σ*1*s*-орбитали. Таким образом молекула He_2^+ будет иметь электронное строение

$$He_2^+[(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)]$$

В этой молекуле будет два связывающих электрона и один разрыхляющий, в соответствии с приведенным выше правилом такая молекула должна быть устойчива. Действительно, молекула He_2^+ существует, хотя она и менее стабильна, чем молекула H_2; энергия связи в He_2^+ (293 кДж/моль) меньше, чем в H_2 (436 кДж/моль).

В молекуле He_2 на молекулярных орбиталях должны находиться четыре электрона, которые в атомах были 1*s*-электронами. Два из них займут связывающую орбиталь и два — разрыхляющую:

$$He_2\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2]$$

Поскольку один разрыхляющий электрон компенсирует действие одного связывающего электрона, то данная молекула не может существовать. Таким образом, метод МО, так же как и метод ВС указывает на невозможность образования молекулы He_2.

Рассмотрим строение молекул, образованных из атомов элементов второго периода. Для этих молекул можно считать, что электроны первого электронного слоя (*K*-слой) атомов не принимают участия в образовании химической связи. Они составляют *остов*, который в записи структуры молекулы обозначают буквой *K*.

Экспериментальное исследование (изучение молекулярных спектров) показало, что орбитали в молекулах для элементов второго периода располагаются в порядке возрастания энергии следующим образом:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Значения энергии электронов на орбиталях $\sigma 2p$ и $\pi 2p$ близки, и для некоторых молекул (B_2, C_2, N_2) соотношение между ними обратное приведенному: уровень $\sigma 2p$ лежит выше $\pi 2p$. Это обусловлено закономерностью изменения энергии 2*s*- и 2*p*-электронов с ростом порядкового номера элемента. У атомов B, C и N энергии 2*s*- и 2*p*-электронов довольно близки (рис. 1.51). Поэтому в точную волновую функцию $\sigma 2p_z$-орбитали молекул, построенных из этих атомов, с заметным весом будет входить также атомная орбиталь 2*s*. Вклад 2*s*-орбитали повышает энергию молекулярной орбитали $\sigma 2p_z$, так как переход 2*s*-электрона на эту орбиталь требует затраты энергии. В результате энергия орбитали $\sigma 2p_z$ становится выше энергии орбиталей $\pi 2p_z$ и $\pi 2p_y$.

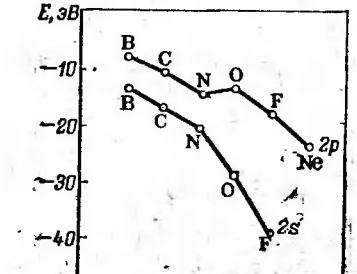


Рис. 1.51. Изменение энергии 2*s*- и 2*p*-орбиталей для атомов элементов второго периода.

Указанная последовательность определяет порядок заполнения моле-

кулярных орбиталей — при образовании молекулы электроны располагаются на орбиталях с наиболее низкой энергией.

В соответствии с вышеизложенным процесс образования молекулы Li_2 запишется так:

$$2Li[K2s] \longrightarrow Li_2[KK(\sigma_s)^2]$$

или

$$5Li\ (K2s) \longrightarrow Li_2\ [KK\ (\sigma 2s)^2]$$

В данной молекуле имеется два связывающих электрона, что соответствует одинарной связи.

Молекула Be_2 должна иметь электронную конфигурацию

$$Be_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\right]$$

согласно которой на молекулярных орбиталях располагаются четыре электрона — по два от каждого атома. В такой молекуле число связывающих и разрыхляющих электронов одинаково, поэтому она должна быть неустойчивой. Как и молекула He_2, молекула Be_2 не обнаружена.

В молекуле B_2 на молекулярных орбиталях размещается шесть электронов, ее строение выражается так:

$$B_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)\,(\pi_y)\right]$$

Два электрона в молекуле B_2 располагаются по одному на орбиталях π_x и π_y с одинаковой энергией, причем спины данных электронов параллельны — проявляется закономерность, аналогичная правилу Хунда для атомов. Действительно, экспериментальные исследования показывают наличие в данной молекуле двух неспаренных электронов.

В молекуле углерода C_2 на молекулярных орбиталях находятся восемь электронов; эта молекула имеет конфигурацию:

$$C_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\right]$$

В молекуле C_2 разрыхляющих электронов два, а связывающих — шесть, избыток связывающих электронов равен четырем, поэтому можно считать, что связь в данной молекуле двойная.

В молекуле N_2 на молекулярных орбиталях размещается 10 электронов. В соответствии с приведенным выше порядком заполнения орбиталей конфигурация молекулы N_2 будет следующей:

$$N_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2\right]$$

Таким образом, в молекуле азота 8 связывающих и 2 разрыхляющих электрона, т. е. избыток связывающих электронов равен 6 — в молекуле N_2 имеется тройная связь.

В молекуле O_2 по молекулярным орбиталям распределены 12 электронов; эта молекула имеет следующее строение:

$$O_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)\,(\pi_y^*)\right]$$

Как и в молекуле B_2, в молекуле O_2 два электрона с параллельными спинами занимают по одному две орбитали с одинаковой энергией π_x^* и π_y^*. Таким образом, метод молекулярных орбиталей естественно объясняет наличие в молекуле O_2 двух неспаренных электронов, которые и обусловливают магнитные свойства кислорода. Избыток связывающих электронов в молекуле O_2 равен четырем.

Молекула F_2 имеет электронное строение:

$$F_2\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)^2\,(\pi_y^*)^2\right]$$

Здесь имеется избыток двух связывающих электронов, связь в этой молекуле одинарная.

Очевидно, в молекуле Ne_2

$$Ne\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\pi_x^*)^2\,(\pi_y^*)^2\,(\sigma_z^*)^2\right]$$

число разрыхляющих электронов равно числу связывающих электронов; поэтому такая молекула (как и молекула He_2) не образуется.

Интересно проследить изменение энергий и длин связей для рассмотренных молекул:

	Li_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Избыток связывающих электронов	2	2	4	6	4	2
$E_{св}$, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Межатомное расстояние, пм	267	159	124	110	121	142

Как следует из приведенных данных, увеличение избытка связывающих электронов ведет к возрастанию прочности связи. Межатомные расстояния уменьшаются от Li_2 к N_2, это обусловлено влиянием возрастающего заряда ядра и увеличением прочности связи. При переходе от N_2 к F_2 длина связи растет, это обусловлено ослаблением связи. Сказанное делает понятными закономерности в изменении ковалентных радиусов атомов (см. разд. 1.6).

Теперь рассмотрим некоторые двухатомные молекулы, построенные из различных атомов.

В молекуле CO на орбиталях располагаются 10 валентных электронов; эта молекула имеет электронное строение, аналогичное строению молекулы N_2:

$$CO\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2\right]$$

Сходство в электронном строении молекул N_2 и CO, указываемое методом молекулярных орбиталей, объясняет уже отмечавшуюся близость физических свойств этих соединений. В молекуле CO избыток связывающих электронов равен 6, поэтому связь в данной молекуле можно считать тройной, таким образом, другим путем мы пришли к выводу, который был сделан ранее.

В молекуле NO на орбиталях располагается 11 электронов, строение молекулы таково:

$$NO\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2\,(\pi_x^*)\right]$$

Как видно, число избыточных связывающих электронов в данной молекуле равно 5. Связь в этой молекуле промежуточная между двойной и тройной — порядок связи равен 2,5. В ионизированной молекуле NO^+

$$NO^+\left[KK\,(\sigma_s)^2\,(\sigma_s^*)^2\,(\pi_x)^2\,(\pi_y)^2\,(\sigma_z)^2\right]$$

избыток связывающих электронов равен 6, поэтому молекула NO^+ должна быть прочнее NO. Действительно, если энергия связи в NO равна 623 кДж/моль, то в NO^+ она составляет 1050 кДж/моль Для сравнения отметим что $E_{CO^+} = 803$ кДж/моль меньше $E_{CO} = 1071$ кДж/моль — при образовании CO^+ из CO удаляется электрон, находящийся на связывающей орбитали.

Энергии электронов E_1 и E_2, находящихся на связывающих (ψ_1) и разрыхляющих (ψ_2) молекулярных орбиталях двухатомной молекулы вида A_2, можно вычислить по упрощенным соотношениям, получаемым из уравнения (1.42):

$$E_1 = \alpha + \beta \qquad (1.54)$$

$$E_2 = \alpha - \beta \qquad (1.55)$$

где α и β — интегралы, определяемые выражениями $\alpha = \int \varphi_1 \mathcal{H} \varphi_1\, dv$ и $\beta = \int \varphi_1 \mathcal{H} \varphi_2\, dv$.

Интеграл α называют *кулоновским*, он характеризует энергию системы электронов и ядер в отсутствие химической связи. Интеграл β, называемый *резонансным*, определяет уменьшение энергии при образовании связи (β — отрицательная величина). Формулы (1.54) и (1.55) пригодны для расчетов различных молекул, однако для каждой химической связи α и β имеют свое значение.

Метод МО широко применяется для изучения связей в органических молекулах. На рис. 1.52 представлена схема уровней энергии для электронов, образующих π-связь в молекуле C_2H_4. Схема соответствует уравнениям (1.54) и (1.55), так как при рассмотрении состояния π-электронов в молекуле C_2H_4 в

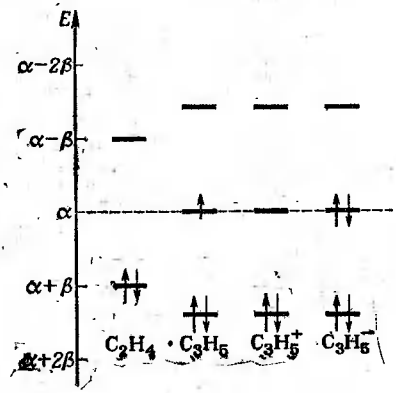


Рис. 1.52. Уровни энергии π-электронов в этиленовом радикале $\cdot C_3H_5$ и образованных из него ионах.

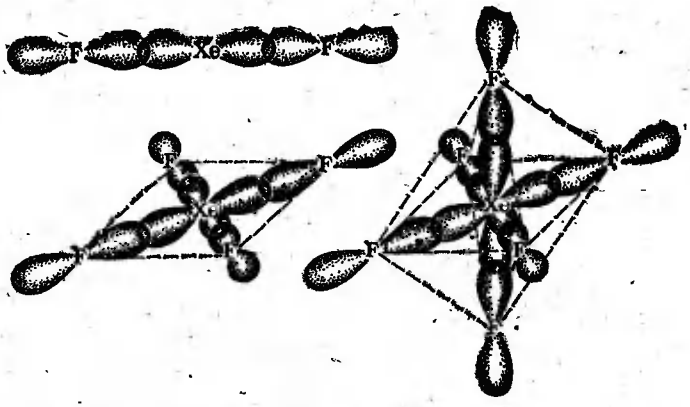


Рис. 1.53. Молекулярные орбитали в XeF_2, XeF_4 и XeF_6.

первом приближении учитывается только взаимодействие их с двумя атомами С. Значения α и β можно приближенно считать одинаковыми для π-связей в любых органических молекулах.

На рис. 1.52 показана также схема уровней энергии для π-электронов, образующих делокализованную связь в свободном радикале аллиле $\cdot C_3H_5$

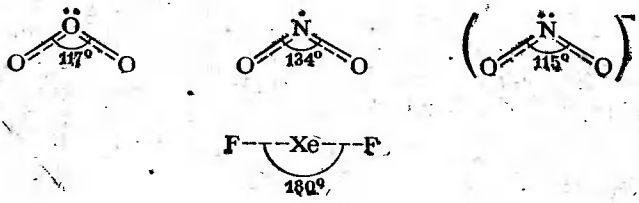
$$\overset{1}{C}H_2 = \overset{2}{C}H = \overset{3}{C}H_2$$

и получаемых из него ионах. При объяснении делокализации связи метод МО не рассматривает различные возможные структуры молекулы (как метод ВС), а включает в молекулярную волновую функцию орбитали всех атомов, образующих данную связь. Для радикала $\cdot C_3H_5$ молекулярную волновую функцию составляют валентные p-орбитали трех атомов углерода φ_1, φ_2 и φ_3:

$$\psi_{MO} = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3$$

В результате применения вариационного метода получаются три МО — связывающая, несвязывающая и разрыхляющая (в общем случае из n атомных орбиталей образуется столько же молекулярных орбиталей).

Аналогичные трехцентровые молекулярные орбитали имеются в молекулах O_3, NO_2, NO_2^-, XeF_2 строение которых



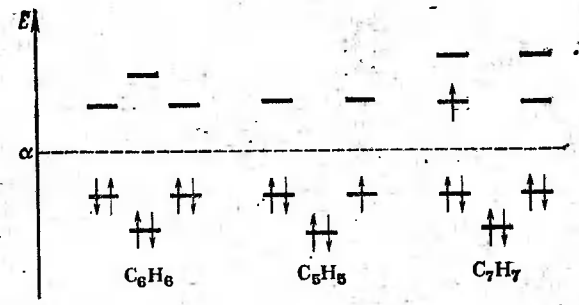


Рис. 1.54. Уровни энергии π-электронов в циклических молекулах C_6H_6, C_5H_5, C_7H_7.

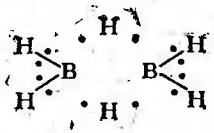
В первых трех молекулах делокализованы π-связи, в XeF_2 — σ-связи. Валентные углы в этих молекулах хорошо объясняет метод Гиллеспи. В трехцентровых несвязывающих молекулярных орбиталях электронная плотность сосредоточена на крайних атомах. Благодаря этому молекула O_3 полярна, хотя она состоит из одинаковых атомов.

Образование молекул XeF_4 и XeF_6 объясняется формированием трехцентровых связей, аналогичных связям в XeF_2, причем в XeF_4 образуется две такие связи, а в XeF_6 — три (рис. 1.53).

Найденные с помощью вариационного метода энергетические диаграммы делокализованных π-МО в циклических структурах C_6H_6, C_5H_5, C_7H_7 (рис. 1.54) объясняют существование первой структуры в виде индивидуального вещества C_6H_6 (все электроны находятся на связывающих МО), второй — в виде аниона C_5H (добавочный электрон занимает свободное место на связывающей МО), третьей — в виде катиона $C_7H_7^+$ (легко отщепляется электрон, находящийся на разрыхляющей МО).

10. Связь в электронодефицитных молекулах. Существуют молекулы, в которых меньше электронов, чем это необходимо для образования двухэлектронных связей. В качестве примера рассмотрим молекулу диборана B_2H_6.

Эта молекула имеет строение:



Имеются четыре двухэлектронные концевые BH-связи, остальные четыре электрона объединяют радикалы

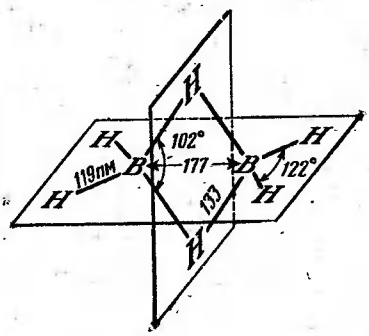


Рис. 1.55. Строение диборана.

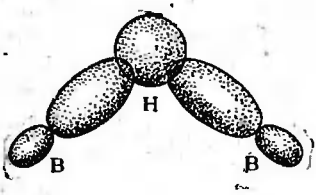
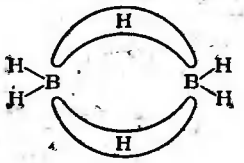


Рис. 1.56. Схема образования связей B—H—B.

BH_2 с помощью водородных мостиков, лежащих в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения радикалов BH_2, причем расстояние B — H здесь больше, чем в концевых B — H связях. Таким образом, вокруг каждого атома бора формируется искаженный тетраэдр (рис. 1.55). Каждый мостиковый атом водорода образует с двумя атомами бора общую двухэлектронную трехцентровую связь B — H — B. Она сходна с рассмотренными ранее трехцентровыми связями, только в молекуле B_2H_6 заполнена электронами лишь связывающая МО, а на несвязывающей МО электронов нет. Такая связь энергетически выгоднее обычных двухцентровых B — H-связей (на 59 кДж/моль), она образуется в результате перекрывания двух sp^3-орбиталей атомов бора и одной s-орбитали атома водорода (рис. 1.56).

Так формируются так называемые «банановые» связи:



Электроиодефицитным соединением является также гидрид алюминия $(AlH_3)_x$ имеющий полимерную структуру со связями —Al—H—Al—. Кроме B_2H_6, известно много других бороводородов, имеющих трехцентровые связи B—H—B.

Соединения с дефицитом электронов являются акцепторами электронов. Поэтому, например, при взаимодействии B_2H_6 с калием за счет электронов последнего образуется дибораната калия $K_2B_2H_6$, в котором все связи двухэлектронные.

2.6. ИОННАЯ СВЯЗЬ

1. Ионные молекулы. С ионными молекулами химику приходится встречаться значительно реже, чем с частицами, в которых атомы связаны ковалентной связью. Как будет показано ниже, в ионных кристаллах нет отдельных молекул. В большинстве растворов ионных соединений также нет их молекул, поскольку при растворении в полярных растворителях (вода, спирты и т. п.) ионные соединения полностью диссоциируют, а в неполярных (CCl_4, C_6H_6 и т. п.) они обычно нерастворимы.

Ионные молекулы можно обнаружить в парах ионных соединений. Для испарения этих веществ требуется нагревание до высокой

температуры. Нужно отметить, что в парах ионных соединений содержатся не только молекулы, но и другие частицы — ассоциаты из нескольких молекул, а также простые и сложные ионы. Например, в паре хлорида натрия кроме молекул NaCl имеются также ассоциаты $(NaCl)_2$ и $(NaCl)_3$ и ионы Na_2Cl^+ и $NaCl_2^-$.

Необходимо отметить, что даже в галогенидах щелочных металлов, образующихся из атомов, наиболее сильно отличающихся по электроотрицательности, не существует идеальной («стопроцентной») ионной связи.

Для ионных молекул, пользуясь законом Кулона, сравнительно просто можно рассчитать энергию связи. Так, для процесса образования ионной молекулы из атомов одновалентных элементов $A + B = A^+B^-$ справедливо соотношение

$$-E_{AB} = (e^2/r_0)[1 - (1/n)] + E_B - I_A \qquad (1.56)$$

где E_{AB} — энергия образования газообразной молекулы AB из свободных газообразных атомов (энергия образования связи); r_0 — межионное расстояние; e — заряд электрона; E_B — сродство к электрону атома B; I_A — энергия ионизации атома A; n — величина, характеризующая отталкивание ионов, для большинства случаев можно принять $n \approx 9$.

2. Поляризация ионов. Отклонение от чисто ионной связи можно рассматривать как результат электростатического воздействия ионов друг на друга, считая их деформируемыми системами, состоящими из положительных (ядра) и отрицательных (электроны) зарядов. При этом не учитывают изменение кинетической энергии электронов и их волновые свойства, определяемые закономерностями квантовой механики. Такой подход к рассмотрению ионной связи интенсивно разрабатывался в 20-30 годы, и хотя он является очень приближенным, однако часто приводит к качественно правильным выводам и до сих пор полезен. Поэтому мы кратко его разберем.

Электростатическое воздействие на частицу вызывает смещение в ней электрических зарядов, называемое *поляризацией*. Поляризация проявляется в возникновении у частиц индуцированного дипольного момента $\mu_{инд}$ вследствие смещения электронов и ядер. В первом приближении индуцированный дипольный момент можно считать пропорциональным напряженности электрического поля E:

$$\mu_{инд} = \alpha E \qquad (1.57)$$

Коэффициент пропорциональности α называют *поляризуемостью* частицы. Поляризуемость измеряется в Кл·м²/В. Для ионов поляризуемость приблизительно пропорциональна кубу их радиуса (табл. 1.11).

Процесс поляризации является двусторонним, в нем сочетаются поляризуемость ионов с их *поляризующим действием.*

Поляризуемость ионов зависит от типа их электронной структуры, заряда и размера иона. Так как наименее прочно связана с

ядром внешняя электронная оболочка, то в первом приближении можно принять, что поляризация иона обусловлена только деформацией этой оболочки, т. е. смещением внешних электронных слоев ионов относительно их ядер. При одинаковых зарядах и близких радиусах поляризация минимальна у ионов с конфигурацией благородного газа и максимальна у ионов с 18 внешними электронами; промежуточное значение α имеют ионы переходных элементов с незавершенной d-оболочкой. Значительная поляризуемость ионов d-элементов объясняется большим числом внешних электронов у них.

Поляризуемость ионов элементов в каждой подгруппе периодической системы (одинаковые электронная структура и заряд ионов) растет с увеличением их порядкового номера (см. табл. 1.11). Это объясняется тем, что с увеличением числа электронных слоев у ионов-аналогов внешний электронный слой отдаляется от ядра и усиливается экранирование ядра внутренними электронными слоями, что и способствует более интенсивной деформации ионов.

Если данный элемент образует ионы различного заряда, то поляризуемость иона будет тем меньше, чем больше его заряд, так как рост последнего приводит к уменьшению радиуса иона и упрочнению связи электронов с ядром.

В ряду изоэлектронных ионов с конфигурацией атомов благородных газов поляризуемость растет с уменьшением положительного заряда (например, в ряду $Mg^{2+} — Na^{+} — Ne^{0} — F^{-} — O^{2-}$, см. табл. 1.11).

Поляризующее действие ионов также зависит от их типа, заряда и радиуса. Оно тем значительнее, чем больше заряд, чем меньше радиус и чем устойчивее электронная оболочка иона. Наибольшее поляризующее действие оказывают те ионы, которые сами слабо поляризуются. Поэтому если данный элемент образует ионы различного заряда, то их поляризующая сила резко возрастает с увеличением заряда, так как одновременно с увеличением заряда уменьшается их радиус. Наоборот, многоатомные (комплексные) ионы больших размеров, как правило, сильно деформируемые, обычно оказывают незначительное поляризующее действие.

Таблица 1.11. Поляризуемость α ($Кл \cdot м^2/в$) и кубы радиусов r^3 ($м^3$) некоторых ионов

Ион	$\alpha \cdot 10^{40}$	$r^3 \cdot 10^{30}$	Ион	$\alpha \cdot 10^{30}$	$r^3 \cdot 10^{40}$	Ион	$\alpha \cdot 10^{40}$	$r^3 \cdot 10^{30}$	Ион	$\alpha \cdot 10^{40}$	$r^3 \cdot 10^{30}$
Li^+	0,026	0,32	Be^{2+}	0,007	0,043	F^-	0,86	2,35	O^{2-}	2,47	2,30
Na^+	0,168	0,92	Mg^{2+}	0,093	0,29	Cl^-	3,21	5,92	S^{2-}	8,05	5,3
K^+	0,799	2,35	Ca^{2+}	0,497	0,97	Br^-	4,49	7,5	Se^{2-}	10,3	7,0
Rb^+	1,34	3,18	Sr^{2+}	0,92	1,40	I^-	6,81	10,6	Te^{2-}	14,5	9,4
Cs^+	2,31	4,67	Ba^{2+}	1,67	2,40						

Так как для анионов характерны большие размеры и малый заряд, а их электронная структура, как правило, отвечает структуре благородного газа, то поляризующее действие аниона на катион обычно невелико, поэтому им часто можно пренебречь, т. е. считать, что поляризация носит односторонний характер. Если, однако, катион легко деформируется, то возникший в нем диполь усиливает его поляризующее действие на анион; анион в свою очередь оказывает дополнительное действие на катион и т. д. Это приводит к появлению *дополнительного поляризационного эффекта*, который тем больше, чем значительнее поляризуются катион и анион.

Дополнительный поляризационный эффект и тем самым суммарное поляризующее действие особенно велики для 18-электронных катионов, например, для Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}.

Увеличение стягивания ионов в результате их поляризации приводит к тому, что длина диполя оказывается меньше межъядерного расстояния (так, длина диполя в молекуле KCl равна 167 пм, в то время как межъядерное расстояние составляет 267 пм). Это различие особенно велико у водородосодержащих соединений. Если пренебречь размерами иона водорода, то в предположении чисто ионной связи расстояние между ядрами водорода и галогена должно равняться $r_{Э^-}$. Однако $d_{H-Э} < r_{Э^-}$ для всех Э, так, $r_{Cl^-} = 181$ пм, а $d_{H-Cl} = 127$ пм. Это означает, что в отличие от других катионов протон проникает внутрь электронной оболочки аниона. Внедрившись в анион, протон оказывает сильное поляризующее действие, что приводит к резкому уменьшению полярности водородных соединений (по сравнению с аналогичными соединениями других катионов). Поляризационный же эффект приводит к тому, что длина диполя HCl составляет всего 22 пм. Наконец, проникновение протона внутрь аниона обусловливает уменьшение деформируемости последнего.

Поляризация ионов, представляющая собой ту или иную степень смещения электронов, имеет очень большое значение, так как она, приводя к сокращению межатомных расстояний и, как следствие, к уменьшению дипольного момента, превращает ионную связь в полярную ковалентную. С увеличением деформируемости аниона может произойти полный переход электронов от него к катиону, т. е. образуется ковалентная связь. Наоборот, чем меньше поляризация иона (например, аниона), тем ближе соединение к ионному типу. Так как поляризация резко увеличивается с ростом заряда ионов, то становится очевидным, что среди соединений типа $A^{2+}B^{2-}$ или $A_2^+B^{2-}$ и тем более $A^{3+}B^{3-}$ (или $A_3^+B^{3-}$) не может быть веществ с чисто ионным типом связи.

3. Влияние поляризации на свойства веществ. Поляризуемость и поляризующее действие объясняют многие особенности свойств различных веществ.

Например, эффектом поляризации объясняется, почему AgCl растворяется в воде гораздо хуже, чем NaCl и KCl. Радиус Ag^+ соизмерим с радиусами ионов Na^+ и K^+, однако поляризуемость иона Ag^+, имеющего 18 электронов во внешнем слое гораздо больше, чем Na^+ и K^+, поэтому в AgCl межъядерное расстояние меньше, а энергия разрыва связи на ионы больше, чем в молекулах NaCl и KCl.

Взаимная поляризация ионов облегчает разрушение кристаллов, т. е. понижает температуру плавления, и тем значительнее, чем сильнее деформируется в результате поляризации кристаллическая решетка. Так, хотя у RbF и TlF радиусы катионов одинаковы, однако ион Tl^+ сильнее поляризуется и оказывает значительно большее поляризующее действие на ион F^-, чем ион Rb^+, и это сказывается, в частности, на температурах плавления указанных солей: т. пл. RbF 798 °C, а т. пл. TlF 327 °C.

Наличие максимумов на кривых зависимости температуры плавления от молекулярной массы для галогенидов щелочных металлов становится понятным, если учесть ослабление поляризующего действия катионов в ряду $Li^+ — Na^+ — K^+ — Rb^+ — Cs^+$ и усиление поляризуемости в ряду $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$.

Повышение температуры обычно способствует поляризации. Так как нагревание увеличивает амплитуду колебаний ионов и тем самым сближает их, то оно может привести к перестройке структуры вещества, происходит полиморфное превращение (см. разд. 3.2). Не исключена возможность того, что нагревание, вызовет полный переход электрона (электронов) от аниона к катиону. В результате произойдет термическая диссоциация вещества. Чем сильнее поляризация (поляризующее действие), тем ниже температура диссоциации. Например, температура разложения понижается в ряду соединений данного катиона MCl — MI и данного аниона NaГ — LiГ. Другой пример: если разложение CaI_2 требует высоких температур, то реакция $AuI_3 = AuI + I_2$ происходит при низких температурах; при еще более низких температурах должна идти диссоциация CuI_2, поэтому в обычных условиях это вещество не существует.

Уменьшение температуры разложения с увеличением поляризации можно проиллюстрировать и на более сложных объектах, для которых механизм термической диссоциации иной. Действительно, $CdCO_3$ разлагается при 300 °C, а $CaCO_3$ — при 825 °C. В данном случае процесс разложения протекает по уравнению

$$MCO_3 = MO + CO_2$$

так как один из атомов кислорода поляризован не только углеродом, но и металлом *(контрполяризация)*. Различие в поляризации связей M—O и O—C с температурой уменьшается, что приводит в конце концов к диссоциации. Такая контрполяризация в ряду соединений однотипных ионов, например, $Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+}$, ослабевает, что и объясняет повышение температуры диссоциации со-

ответствующих карбонатов. Контрполяризация может стать столь значительной, что соединение окажется стабильным только при очень низких температурах.

Известно, что свободные кислородсодержащие кислоты, как правило, менее стабильны, чем большинство их солей. Примером могут служить H_2CO_3 и H_2SO_3. Это объясняется, во-первых, очень сильным поляризующим действием H^+, и, во-вторых, иным характером контрполяризации. Протон, внедряясь в кислородный анион, снижает его заряд и уменьшает деформируемость, поэтому HCO_3^- и HSO_3^- менее устойчивы, чем, соответственно, CO_3^{2-} и SO_3^{2-}. Второй протон делает частицу еще менее устойчивой, поэтому и H_2CO_3, и H_2SO_3 легко теряют воду. Это является также одной из причин того, что кислородсодержащие кислоты — более сильные окислители, чем их соли.

Деформируемость электронной оболочки сказывается и на оптических свойствах веществ. Поглощение лучей связано с возбуждением внешних электронов. Электронные переходы отвечают тем меньшим энергиям, чем более поляризуема частица. Если частица малополяризуема, то возбуждение требует больших энергий; им отвечают ультрафиолетовые лучи. Если атом (ион) легко поляризуется, то возбуждение требует квантов небольшой энергии; им отвечает видимая часть спектра. В этом случае вещество оказывается окрашенным. Таким образом, наряду с веществами, цвет которых обусловлен окраской содержащихся в них ионов, существуют окрашенные соединения, образованные бесцветными ионами, окраска которых является результатом межионного взаимодействия. Чем больше поляризация и поляризующее действие ионов, тем больше оснований ждать появления окраски. Очевидно также, что с усилением этих эффектов окраска должна углубляться. Эти положения можно подтвердить множеством примеров. Ограничимся некоторыми из них, причем предоставим читателю возможность самому объяснить каждый. PbI_2 окрашен, CaI_2 бесцветен; среди сульфидов металлов встречается гораздо больше окрашенных соединений, чем среди оксидов; в ряду $NiCl_2$ — $NiBr_2$ — NiI_2 окраска соли углубляется; если бромид данного элемента не окрашен, то вряд ли будет окрашен его хлорид; можно назвать ряд веществ, приобретающих окраску при нагревании.

4. Полярная связь и электроотрицательность. Связи в молекулах A_2 и B_2, содержащих одинаковые атомы, ковалентны. Если бы в молекуле AB связь также была ковалентной, то, по предположению Полинга, соблюдалось бы равенство

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \qquad (1.58)$$

где E — энергия соответствующих связей.

Иначе говоря, в выражении

$$\Delta E = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A} E_{B-B}} \qquad (1.59)$$

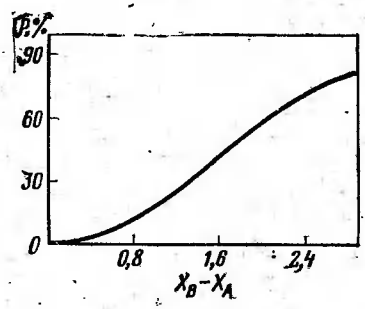


Рис. 1.57. Зависимость степени ионности связи P от разности электроотрицательностей элементов (по Полингу).

ΔE равнялось бы 0. Энергия несимметричной связи, вычисленная по уравнению (1.58), всегда меньше найденной из опыта. Это объясняется тем, что ковалентная связь между различными атомами всегда в той или иной степени полярна. По степени отклонения величины ΔE от нуля можно судить о степени полярности ковалентной связи и тем самым о способности атомов притягивать к себе электроны (характеры изменения ΔE и дипольного момента одинаковы, а последний возрастает с увеличением степени полярности связи).

Величина ΔE зависит от разности электроотрицательностей x элементов. Полинг нашел, что эту зависимость можно выразить приближенным соотношением

$$\Delta E = \text{const}\,(x_B - x_A)^2 \qquad (1.60)$$

В системе Полинга электроотрицательности были приняты такими, чтобы их разность давала ΔE в электронвольтах (const = = 1), причем электроотрицательность фтора принята равной 4,0. Система электроотрицательностей, предложенная Полингом, применяется во многих исследованиях. Она используется и в этой книге (см. разд. 2.4).

С увеличением разности электроотрицательностей элементов растет степень ионности связи. Рис. 1.57 приближенно выражает установленную Полингом зависимость между степенью ионности связи и разностью электроотрицательностей элементов. Из рис. 1.57 следует, что только для фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для которых $x_B - x_A = 2{,}8 \div 3{,}3$, связь можно считать близкой к ионной.

2.7. ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

1. Комплексные соединения. В структуре комплексных соединений можно различить *координационную* (*внутреннюю*) *сферу*, состоящую из центральной частицы — *комплексообразователя* (иона или атом) и окружающих его *лигандов* (ионы противоположного знака или молекулы). Ионы, находящиеся за пределами координационной сферы, образуют *внешнюю сферу* комплекса. В формулах комплексных соединений координационная сфера заключается в квадратные скобки. Примерами подобных веществ являются $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $K_2[Zn(OH)_4]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Число лигандов, располагающихся вокруг комплексообразователя, называется *координационным числом*.

Координационная сфера сохраняется и в растворах комплексных соединений. Например, перечисленные вещества диссоциируют в растворах с образованием *комплексных ионов* $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[HgI_4]^{2-}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Изложенные здесь представления о строении комплексных соединений лежат в основе *координационной теории,* разработанной во второй половине прошлого века Вернером (Швейцария). Координационная теория, подобно теории Бутлерова для органических веществ, дала возможность установить строение комплексов задолго до разработки физических методов определения структуры.

Комплексных соединений известно значительно больше, чем всех других неорганических веществ. Они находят практическое применение в самых различных областях. Велика роль комплексов в биологических процессах. Достаточно сказать, что комплексными соединениями являются два вещества, без которых невозможна жизнь высших животных и растений — гемоглобин (комплексообразователь Fe^{2+}) и хлорофилл (комплексообразователь Mg^{2+}).

Среди комплексных соединений имеются кислоты, основания и соли; есть также и вещества, не диссоциирующие на ионы, т. е. *неэлектролиты.* Вот несколько примеров:

Кислоты	Основания	Соли	Неэлектролиты
$H[AuCl_4]$	$[Ag(NH_3)_2]OH$	$[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
$H_2[SiF_6]$	$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	$Na_3[AlF_6]$	$[Ni(CO)_4]$

Комплексообразование особенно характерно для переходных металлов, в частности, очень много комплексов известно для Cu^{+2}, Ag^{+}, Au^{+3}, Cr^{+3} и элементов VIII группы периодической системы.

Координационное число для некоторых комплексообразователей постоянно, например, во всех комплексах Cr^{3+} и Pt^{4+} оно равно 6. Однако для большинства ионов-комплексообразователей оно может быть различным, зависящим от природы лигандов и условий образования комплексов, например, в комплексах Ni^{2+} возможны координационные числа 4 и 6. Самыми обычными координационными числами в комплексах являются 6 и 4.

Лигандами в комплексных соединениях часто бывают галогенид-ионы, CN^-, SCN^-, NO_2^-, OH^-, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} и нейтральные молекулы H_2O, NH_3, N_2H_4 (гидразин), C_5H_5N (пиридин), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин).

Некоторые лиганды содержат в своих молекулах несколько групп, которыми они могут присоединяться к комплексообразователю. Например, в молекуле $NH_2CH_2CH_2NH_2$ имеются две группы NH_2, которые легко присоединяются к ионам Cu^{2+}, Cr^{3+}, Co^{3+} и др. Подобные лиганды могут занимать в комплексах место двух обычных лигандов, таких, как молекулы NH_3 или H_2O. *Координационная емкость (дентатность)* $NH_2CH_2CH_2NH_2$ равна двум. Известны лиганды с координационной емкостью, равной трем, четырем и более.

В зависимости от природы лиганда различают: *аквакомплексы* (лиганды — молекулы H_2O), например $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; аммиакаты (лиганды — молекулы NH_3), например $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$; *гидроксосоединения* (лиганды — ионы OH^-), например $K_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$ и *ацидокомплексы* (лиганды — кислотные остатки), например $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_2[HgI_4]$; известно также много соединений *смешанного типа*: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей ($NaCl$ — хлорид натрия, K_2SO_4 — сульфат калия и т. п.) с той лишь разницей, что указываются лиганды и степень окисления центрального иона. Молекулы H_2O и NH_3 обозначаются соответственно «аква» и «аммин». Вот несколько примеров, иллюстрирующих номенклатуру комплексов:

$K_2[PtCl_6]$ — гексахлороплатинат(IV) калия; $[Cr(H_2O_6]Cl_3$ — хлорид гексааквахрома(III); $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина(II); $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]ClO_4$ — перхлорат хлоронитротетраамминкобальта(III); $K_2[Zn(OH)_4]$ — тетрагидроксоцинкат(II) калия.

2. Изомерия комплексных соединений. Среди комплексных соединений, так же как и среди органических веществ, широко распространено явление изомерии. Изучение изомерии комплексов впервые позволило установить их пространственное строение.

Кратко рассмотрим основные типы изомерии комплексных соединений.

Ионизационная изомерия связана с различным распределением ионов между внешней и внутренней сферами комплексного соединения, например $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; $[Co(En)_2(NO_2)Cl]Cl$ и $[Co(En)_2Cl_2]NO_2$ (En — молекула этилендиамина $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$).

Координационная изомерия присуща тем соединениям, в которых как катион, так и анион являются комплексными; она обусловлена различным распределением лигандов между комплексообразователями. Примерами таких изомеров служат $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ и $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$; $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ и $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Изомерия лигандов возможна в тех случаях, когда молекулы или ионы лиганда могут существовать в нескольких изомерных формах. Такой вид изомерии наблюдается, например, когда лигандами являются соединения

$$NH_2(CH_3)_2CCH_2NH_2 \quad \text{и} \quad NH_2(CH_3)CHCH_2CH_2NH_2$$

или

$$NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 \quad \text{и} \quad CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$$

Так же, как и для органических веществ, для комплексов характерны виды изомерии, связанные с различным пространственным расположением частиц, *цис-транс*-изомерия и зеркальная изомерия.

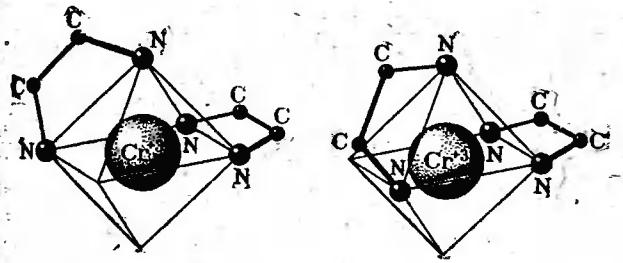


Рис. 1.58. Схематическое изображение структур зеркальных изомеров комплексов хрома с этилендиамином.
Атомы водорода в молекуле этилендиамина не показаны.

Для комплексов с координационным числом 4 *цис-транс*-изомерия возможна, если четыре лиганда находятся в одной плоскости. Примером являются



цис-изомер

транс-изомер

При тетраэдрическом расположении лигандов *цис-транс*-изомерия невозможна.

Примером зеркальных изомеров являются комплексы хрома (III), содержащие две молекулы этилендиамина. Координационное число Cr^{+3} равно 6; лиганды располагаются по вершинам октаэдра, в центре которого находится ион Cr^{+3}. Молекула этилендиамина, имеющая изогнутую форму, присоединяется к Cr^{+3} двумя группами NH_2 (как уже указывалось, она занимает два координационных места). При наличии в октаэдрическом комплексе двух молекул этилендиамина возможны два варианта структуры, показанные на рис. 1.58; эти формы относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению.

Как и изомеры органических соединений, зеркальные изомеры комплексов имеют совершенно одинаковые химические и физические свойства. Они различаются лишь асимметрией кристаллов и в различных направлениях вращают плоскость поляризации света.

3. Объяснение химической связи в комплексах с помощью электростатических представлений. Начало разработки теории, объясняющей образование комплексных соединений, связано с исследованиями Косселя и Магнуса (Германия), проводимыми ими в 1916—1922 гг. В ее основу были положены электростатические представления. Ион-комплексообразователь притягивает к себе как ионы противоположного знака, так и полярные молекулы. С другой стороны, окружающие комплексообразователь частицы отталкиваются друг от друга, при этом энергия отталкивания тем значительней, чем больше частиц группируется вокруг центрального иона.

Коссель и Магнус рассматривали взаимодействие частиц в комплексах как чисто электростатическое, происходящее по закону Кулона, что дало им возможность вычислить энергию связи лигандов с комплексообразователем. В этих расчетах комплексообразователь и лиганды принимали за недеформируемые заряженные сферы. Для комплексов, соответствующих такому предположению, вычисления дают правильный порядок величины энергии связи. Для комплексов, в которых лигандами являются полярные молекулы, результаты расчета менее правильны; они могут быть несколько уточнены, если учесть эффект поляризации.

Расчеты Косселя и Магнуса показали также, что при значительном увеличении числа лигандов силы отталкивания между ними настолько возрастают, что комплексы становятся непрочными. Так, было найдено, что достаточно прочные комплексы с однозарядными ионами-комплексообразователями должны иметь координационные числа 2 и 3, с двухзарядными — 4, с трехзарядными — 4 и 6. Эти результаты довольно близки к тому, что наблюдается в действительности.

Таким образом, электростатические представления указали в принципе причину образования комплексных соединений, позволили теоретически оценить их прочность и в первом приближении объяснить наблюдаемые координационные числа. Однако представление о комплексах как агрегатах, состоящих из недеформируемых заряженных сфер, является, конечно, очень грубой моделью и поэтому не может объяснить многих их особенностей. Так, электростатические представления не могут объяснить, почему ряд комплексов с координационным числом 4 имеет плоское строение (комплексы Pd^{+2}, Pt^{+2} и др.). Если пользоваться моделью заряженных шаров, то энергетически наиболее выгодным является тетраэдрическое расположение четырех лигандов вокруг комплексообразователя.

Указанная модель оказалась также совершенно непригодной для объяснения магнитных свойств комплексных соединений. Исследование магнитных свойств вещества позволяет определить число неспаренных электронов. Вещества, имеющие неспаренные электроны, парамагнитны, они втягиваются в неоднородное магнитное поле. Если все электроны спарены, вещество *диамагнитно* — оно отталкивается магнитом (однако значительно слабее, чем парамагнитное вещество притягивается). Кроме того, известны *ферромагнитные* материалы, например, железо, которые вследствие одинаковой ориентации большого числа спинов неспаренных электронов взаимодействуют с магнитным полем (втягиваются) значительно сильнее парамагнитных.

Поскольку, согласно представлениям Косселя и Магнуса, взаимодействие ионов с лигандами не приводит к изменению электронного строения, число неспаренных электронов иона в комплексе должно быть таким же, как и у свободного иона. Однако опыт показывает, что в комплексах это число может быть иным, причем

разным в зависимости от природы лигандов. Так, у иона Fe^{2+} имеется 4 неспаренных электрона, столько же их в комплексе $[FeF_6]^{4-}$, однако в ионе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ все электроны являются спаренными.

Современная теория строения комплексных соединений использует методы квантовой химии.

4. Квантовохимическое объяснение химической связи в комплексах. В настоящее время для объяснения и расчета химической связи в комплексах используется несколько квантовохимических методов.

По методу валентных связей предполагается, что между лигандами и комплексообразователем образуется донорно-акцепторная связь за счет пар электронов, поставляемых лигандами. С помощью этого метода было объяснено строение и многие свойства (в том числе и магнитные) большого числа комплексных соединений. Этот метод является очень приближенным; он мало пригоден для расчета энергии связи и других характеристик комплексных соединений.

Теория кристаллического поля основывается на чисто электростатической модели. Однако в отличие от теории Косселя и Магнуса здесь рассматриваются изменения в электронных оболочках иона-комплексообразователя, происходящие под действием лигандов. Свое название теория кристаллического поля получила в связи с тем, что первоначально она была применена для объяснения состояния ионов в кристаллах и затем была перенесена на комплексы, в которых ионы так же, как и в кристаллах, окружены соседними частицами.

Естественно, что теория кристаллического поля, исходящая из ионной модели, требует видоизменения при рассмотрении комплексов, в которых имеется заметная доля ковалентной связи. Когда эта доля сравнительно невелика, используется *теория поля лигандов*, по которой наличие ковалентной связи учитывается введением определенных поправок в расчеты, проводимые методами теории кристаллического поля. При рассмотрении комплексных соединений со значительной долей ковалентной связи применяется метод молекулярных орбиталей, учитывающий, так же как и теория кристаллического поля, особенности симметрии атомных орбиталей (такой метод часто также называют теорией поля лигандов).

5. Объяснение комплексообразования методом валентных связей. Мы знаем, что ион NH_4^+ образуется благодаря наличию неподеленной электронной пары в молекуле аммиака. Его формирование можно рассматривать как присоединение молекулы NH_3 к иону водорода. Аналогично можно рассматривать присоединение молекул аммиака к ионам металлов, приводящее к образованию аммиакатов, например $Cu^+ + 2NH_3 = [Cu(:NH_3)_2]^+$, $Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(:NH_3)_4]^{2+}$.

Согласно методу валентных связей при образовании комплексов формируются донорно-акцепторные связи с участием неподе-

ленных электронных пар лигандов. Эти электронные пары поступают в общее пользование лиганда и центрального иона, занимая при этом свободные гибридные орбитали комплексообразователя.

В приведенных примерах ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют законченный третий электронный слой, в следующем, четвертом, слое у них есть свободные *s*- и *p*-орбитали. Согласно изложенному в комплексе $[Cu(NH_3)_2]^+$ две электронные пары молекул NH_3 занимают две *sp*-гибридные орбитали; такой вид гибридизации, как мы знаем, обусловливает линейную структуру частицы. В комплексе $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ четыре электронные пары занимают sp^3-гибридные орбитали; комплекс имеет тетраэдрическое строение.

При образовании донорно-акцепторных связей в комплексах могут использоваться не только *s*- и *p*-орбитали, но и *d*-орбитали. В этих случаях согласно теории валентных связей происходит гибридизация с участием *d*-орбиталей. В табл. 1.12 приведены некоторые виды гибридизации и соответствующие им структуры. В последней графе этой таблицы указаны комплексообразователи, в комплексах которых согласно метода валентных связей предполагается данный тип гибридизации.

6. Теория кристаллического поля. Эта теория рассматривает воздействие лигандов на *d*-орбитали иона-комплексообразователя. Форма и пространственное расположение *d*-орбиталей представлены ранее на рис. 1.7. В свободном атоме или ионе энергии всех *d*-электронов, принадлежащих к одной и той же электронной оболочке, одинаковы — эти электроны занимают один энергетический уровень. Лиганды, присоединяемые к положительному иону-комплексообразователю, могут быть или отрицательными ионами, или полярными молекулами, которые обращены к комплексообразователю своим отрицательным концом. Между электронными облаками *d*-электронов и отрицательными лигандами действуют силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии *d*-электронов. Однако воздействие лигандов на различные *d*-орбитали неодинаково. Энергия электронов на *d*-орбиталях, расположенных близко к лигандам, возрастает больше, а на *d*-орбиталях, удаленных от лигандов, меньше; в результате под действием лигандов происходит *расщепление энергетических уровней d-орбиталей.*

Таблица 1.12. Виды гибридизации и соответствующие им структуры комплексов

Гибридизация	Структура комплекса	Комплексообразователь
sp	Линейная	Ag^+, Hg^{+2}
sp^3	Тетраэдрическая	Al^{+3}, Zn^{+2}, Co^{+2}, Ti^{+3}, Fe^{+2}, Ni^{+2} (редко)
sp^2d	Плоская квадратная	Pt^{+2}, Pd^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Au^{+3}
sp^3d^2	Октаэдрическая	Cr^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+2}, Pd^{+4}, Pt^{+4}

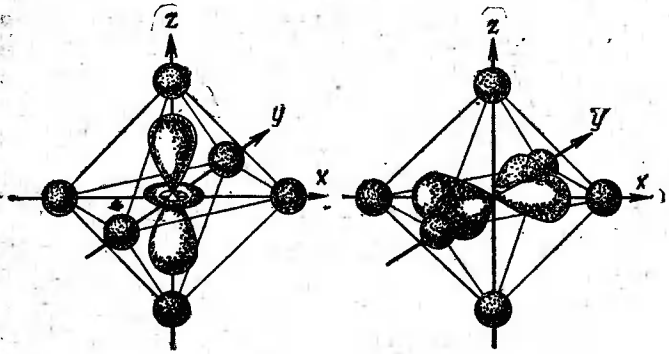


Рис. 1.59. Орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом поле лигандов.

Рассмотрим действие лигандов на орбитали комплексообразователя при октаэдрическом и тетраэдрическом расположениях лигандов.

Как видно из рис. 1.59, в октаэдрическом окружении орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, обозначаемые e_g, располагаются близко к лигандам и они подвергаются сильному воздействию поля лигандов. Электроны, занимающие эти орбитали, имеют бо́льшую энергию. Электроны, находящиеся на орбиталях d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} (их принято обозначать t_{2g}), наоборот, обладают меньшей энергией. На рис. 1.60*а* показана схема расщепления энергетических уровней в октаэдрическом окружении иона-комплексообразователя.

При тетраэдрическом окружении иона лигандами, как следует из рис. 1.61 орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ расположены ближе к лигандам и имеют более низкую энергию, а орбитали d_{xy}, d_{yz} и d_{xz} — более высокую. Возникающее при воздействии лигандов расщепление энергетических уровней схематически показано на рис. 1.60*б*.

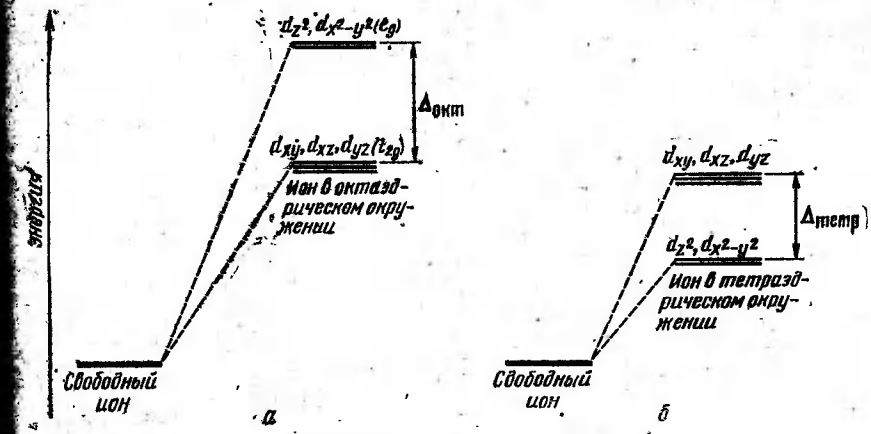


Рис. 1.60. Схема расщепления энергетических уровней *d*-электронов в октаэдрическом (*а*) и тетраэдрическом (*б*) окружении комплексообразователя лигандами.

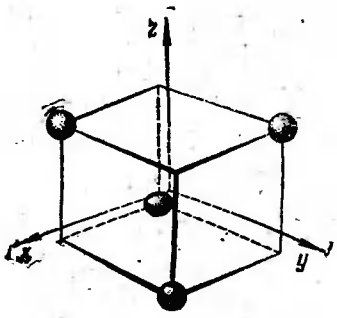


Рис. 1.61. Расположение координатных осей в тетраэдрическом комплексе.

Энергия расщепления Δ энергетических уровней зависит от природы лигандов и от конфигурации комплекса. Если лиганды и их расстояния от центра комплексообразователя одинаковы, то Δ для тетраэдрического окружения комплексообразователя составляет $^4/_9$ Δ для октаэдрического окружения.

Энергия расщепления Δ может быть рассчитана теоретически методами квантовой механики и определена экспериментально по спектрам поглощения комплексных соединений.

Как было указано ранее, спектр поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях обусловлен переходами электронов с одних энергетических уровней на другие. Вещество поглощает те кванты света, энергия которых равна энергии соответствующих электронных переходов. Спектр поглощения (а следовательно, и окраска) большинства комплексов *d*-элементов обусловлен электронными переходами с низшей *d*-орбитали на *d*-орбиталь с более высокой энергией. Так, например, комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет максимум поглощения при волновом числе $\tilde{\nu} = 20\,300$ см$^{-1}$. Это обусловливает фиолетовую окраску данного комплекса. Ион Ti^{3+} имеет только один *d*-электрон; в октаэдрическом комплексе этот электрон может переходить с t_{2g}-орбитали на e_g-орбиталь. Энергия квантов, отвечающая $\tilde{\nu} = 20\,300$ см$^{-1}$ (238 кДж/моль), равна в соответствии с изложенным выше энергии перехода электрона с орбитали t_{2g} на орбиталь e_g, т. е. величине Δ.

Теория кристаллического поля объясняет хорошо известный химикам факт, что ионы элементов вставных декад окрашены, в то время как ионы, имеющие конфигурацию благородных газов, бесцветны. В ионах *d*-элементов происходит расщепление энергетических уровней валентных электронов в поле лигандов; наоборот, воздействие всех лигандов на *s*- или *p*-орбитали одинаково и в этом случае расщепление уровней отсутствует. Становится также понятным, почему ионы Cu^+ бесцветны, тогда как ионы Cu^{2+} окрашены: ион Cu^+ имеет конфигурацию d^{10}; в нем заполнены все *d*-орбитали, поэтому переходы электронов с одной *d*-орбитали на другую невозможны, у иона Cu^{2+} (d^9) одна *d*-орбиталь свободна. По той же причине бесцветны имеющие электронную конфигурацию d^{10} ионы Ag^+, Zn^{2+}, Cd^{2+} и Hg^{2+}.

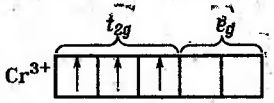
Как уже указывалось, величина Δ, характеризующая силу создаваемого лигандами поля, зависит от природы лигандов. Изучение спектров комплексных соединений, позволившее определить значения Δ, показало, что лиганды могут быть расположены в порядке убывания силы кристаллического поля в следую-

щий ряд:

$$CN^- > NO_2^- > \text{Этилендиамин} > NH_3 > SCN^- > H_2O > F^- > COO^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Приведенная последовательность иазывается *спектрохимическим рядом.*

Если число *d*-электронов у комплексообразователя не превышает число *d*-орбиталей с низкой энергией, то электроны располагаются на этих орбиталях. Например, три *d*-электрона иона Cr^{3+} в октаэдрическом поле занимают три *d*-орбитали с низкой энергией:



Благодаря такой электронной конфигурации комплексы трехвалентного хрома очень прочны, ибо электронные облака t_{2g}-орбиталей располагаются между лигандами и слабо экранируют заряд ядра хрома. Этим объясняется то, что комплексов Cr^{3+} известно очень много.

Как было отмечено ранее (в разд. 1.4), электроны распределяются по квантовым ячейкам (орбиталям) в соответствии с правилом Хунда: при достаточном числе ячеек в каждой из них располагается по одному электрону. Это объясняется тем, что электроны отталкиваются друг от друга и потому стремятся занять разные орбитали. Для того чтобы перевести электрон с орбитали, где он один, на другую орбиталь, где уже имеется электрон, требуется затрата некоторого количества энергии P. Величина P может быть определена квантовомеханическим расчетом. При наличии в ионе комплексообразователя бо́льшего числа электронов, чем число орбиталей с низкой энергией, возможны два варианта заполнения орбиталей электронами. При $\Delta < P$ электроны центрального иона в комплексе занимают те же орбитали, что и в свободном ионе. Ион комплексообразователя находится в состоянии с *высоким спином.* Если же $\Delta > P$, то поле лигандов вызывает переход электронов в уже занятые ячейки с более низкой энергией. В результате спаривания электронов суммарный спин уменьшается, т. е. ион-комплексообразователь переходит в состояние с *низким спином.*

В табл. 1.13 для различных комплексов приведены величины Δ, определенные из спектров поглощения, вычисленные значения P и данные о спиновом состоянии иона, полученные по результатам исследования магнитных свойств соединений. Как видно, приведенные в табл. 1.13 сведения находятся в соответствии с вышеизложенным.

В низкоспиновых комплексах ион $Co^{3+}(d^6)$ имеет *d*-электроны только на слабо экранирующих ядро t_{2g}-орбиталях, благодаря этому такие комплексы Co^{3+} весьма прочны и их известно очень много.

Неполное укомплектование электронами орбиталей t_{2g} или e_g нарушает симметрию комплексов; это нарушение может быть очень сильным. Так, например, у иона Cu^{2+}, имеющего конфигурацию d^9, в октаэдрическом окружении на орбитали $d_{x^2-y^2}$ находится только один электрон. Эта орбиталь экранирует заряд ядра меньше, чем другие, поэтому хотя для иона Cu^{2+} характерно координационное число 6, однако лиганды образуют вокруг иона Cu^{2+} сильно искаженный октаэдр, в котором 4 лиганда, находящиеся в плоскости *xy*, прочно связаны с ионом Cu^{2+} и приближены к нему, а два других лиганда связаны слабо и удалены. В некоторых комплексах Cu^{2+} два слабо связанных лиганда не удерживаются и тогда координационное число Cu^{2+} становится равным 4, а строение комплексов — плоским квадратным. Еще значительнее действие рассмотренных факторов в комплексах, содержащих Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, имеющих конфигурацию d^8. Многие комплексы Ni^{2+} и все комплексы Pd^{2+} и Pt^{2+} имеют плоское квадратное строение.

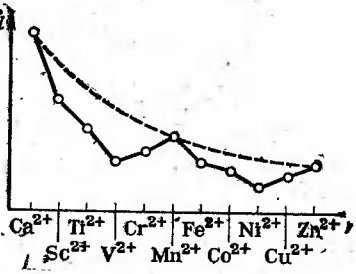
Действие поля лигандов оказывает влияние на различные свойства соединений *d*-элементов. Следует иметь в виду, что ионы в водных растворах, как мы увидим ниже, образуют *гидратные комплексы*. В кристаллах ионы находятся в окружении своих соседей, т. е. в состоянии, аналогичном тому, которое имеет место в комплексах. Мы ограничимся рассмотрением закономерностей изменения радиусов ионов в рядах *d*-элементов.

Радиусы ионов элементов вставных декад имеют тенденцию уменьшаться с ростом порядкового номера (*d-сжатие*). Однако зависимость раднусов ионов от заряда ядра имеет довольно сложный характер. Изменение радиуса двухзарядных ионов, находящихся в октаэдрическом окружении, в ряду $Ca^{2+} - Zn^{2+}$ представлено на рис. 1.62. Неравномерное изменение r_i хорошо объясняет теория кристаллического поля. Действительно, при переходе от Ca^{2+} к V^{2+} *d*-электроны попадают на слабо экранирующие t_{2g}-орбитали, что обусловливает сильное уменьшение радиуса нона при возрастании заряда ядра. В ионах Cr^{2+} и Mn^{2+} заполняются сильно экранирующие e_g-орбитали и радиус ионов при уве-

Таблица 1.13. Характеристика ионов в октаэдрическом поле

Конфигурация	Ион	P, кДж/моль	Лиганды	Δ, кДж/моль	Спиновое состояние
d^4	Cr^{2+}	281	H_2O	166	Высокое
	Mn^{3+}	335	H_2O	251	»
d^5	Mn^{2+}	305	H_2O	93	»
	Fe^{3+}	359	H_2O	163	»
d^6	Fe^{2+}	210	H_2O	124	»
			CN^-	395	Низкое
	Co^{3+}	251	F^-	155	Высокое
			NH_3	275	Низкое
d^7	Co^{2+}	269	H_2O	111	Высокое

Рис. 1.62. Изменение радиусов ионов в ряду Ca^{2+}—Zn^{2+}.



личении заряда ядра не уменьшается, а растет. Аналогичная зависимость наблюдается у следующих элементов: электроны заполняют свободные места сначала в t_{2g}-ячейках, а затем в e_g-ячейках.

От значений ионных радиусов зависят прочность связи в соединениях, кислотно-основные свойства и другие характеристики, и в изменении многих свойств в ряду *d*-элементов наблюдаются закономерности, выражаемые аналогичными «двугорбыми» кривыми.

7. Молекулярные орбитали в комплексных соединениях. Поскольку теория кристаллического поля рассматривает центральную частицу комплекса как ион, ее результаты нельзя считать удовлетворительными, если связь комплексообразователя с лигандами далека от ионной. О неточности ионной модели свидетельствует и спектрохимический ряд. В этом ряду, например, ион CN^- предшествует иону F^-, однако ион F^- меньше иона CN^- и на основании электростатики следовало бы ожидать большего воздействия на центральный ион ионов F^-, чем CN^-.

Наиболее строгое объяснение природы связи в комплексных соединениях достигается применением метода молекулярных орбиталей. Этот метод значительно сложнее теории кристаллического поля; расчет энергии связи в комплексных соединениях по методу МО требует использования мощных вычислительных машин. По теории кристаллического поля расчеты несравненно проще, и ею нередко пользуются при рассмотрении объектов, к которым она не вполне применима, для получения ориентировочных оценок. Для комплекса волновая функция молекулярной орбитали ψ_{MO} представляет собой линейную комбинацию, состоящую из волновых функций орбитали центрального атома металла φ_M и *групповой орбитали лигандов* $\Sigma c\varphi_L$ (линейная комбинация определенных орбиталей лигандов):

$$\psi_{MO} = \alpha\varphi_M \pm \beta \sum c\varphi_L \qquad (1.61)$$

где α и β — коэффициенты, выбираемые, как коэффициенты *c*, с помощью вариационного метода.

Знак плюс в уравнении (1.61) отвечает связывающей орбитали, минус — разрыхляющей.

В табл. 1.14 представлены орбитали центрального атома-металла (АО металла) и групповые орбитали лигандов, образующие молекулярные σ-орбитали в октаэдрических комплексах. Буквами σ обозначены орбитали лигандов, перекрывающиеся с орбиталями центрального атома по σ-типу, т. е. расположенные вдоль линий, соединяющих частицы лигандов с центральным атомом. Например,

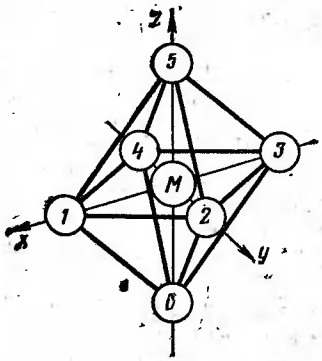


Рис. 1.63. Расположение координат и нумерация лигандов в октаэдрическом комплексе.

если лигандами являются молекулы аммиака, то σ обозначает одну из sp^3-гибридных орбиталей атома азота (см. разд. 2.5), занятую неподеленной парой электронов и направленную к атому металла. Индексы при σ-орбиталях соответствуют определенной нумерации лигандов (рис. 1.63). Обозначения молекулярных орбиталей (a_{1g} и др.) взяты из теории симметрии.

Сопоставляя данные табл. 1.14, рис. 1.63 и рис. 1.7, легко заметить, что в групповую орбиталь входят лишь те орбитали лигандов, которые перекрываются по σ-типу с соответствующей орбиталью металла. Так, *s*-орбиталь металла одинаково перекрывается с орбиталями всех шести лигандов, p_x-орбиталь перекрывается только с орбиталями лигандов 1 и 3 и т. д.

Из сопоставления рис. 1.7 и 1.63 следует также, что t_{2g}-орбитали металла не могут перекрываться по σ-типу с орбиталями лигандов; орбитали t_{2g} могут перекрываться по π-типу с теми орбиталями лигандов, которые обладают подходящей для этого симметрией. Многие лиганды (в частности, NH_3, H_2O, галогенид-ионы) не имеют таких орбиталей с энергией, близкой к энергии t_{2g}-орбиталей центрального атома. Между такими лигандами и центральным атомом не образуется π-связей.

Таблица 1.14. Молекулярные σ-орбитали в октаэдрических комплексах

Обозначение МО	АО металла	Групповая орбиталь лигандов
a_{1g}	ns	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$
t_{1u}	np_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$
	np_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)$
	np_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$
e_g	$(n-1)\,d_{z^2}$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}[2(\sigma_5+\sigma_6)-(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)]$
	$(n-1)\,d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$

Электроны, находящиеся на орбиталях t_{2g} в комплексах, где отсутствуют π-связи, имеют энергию, мало отличающуюся от их энергии в несвязанном атоме металла; приближенно можно считать, что они остаются на своих атомных орбиталях. При строгом рассмотрении считается, что электроны, занимающие в свободном атоме металла орбитали d_{xy}, d_{yz} и d_{xz}, при образовании комплекса переходят на несвязывающие молекулярные орбитали t_{2g}, которые по энергии и форме электронных облаков мало отличаются от атомных орбиталей.

На рис. 1.64 представлена диаграмма уровней энергии МО в октаэдрическом комплексе. Переходу электрона с несвязывающей орбитали t_{2g} на разрыхляющую орбиталь e_g^* отвечает изменение энергии Δ. Таким образом, если в теории кристаллического поля предполагается, что переход, энергия Δ которого определяется из спектральных данных, происходит между АО с низкой энергией (d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}) и АО с более высокой энергией (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$); то в теории МО он рассматривается как переход с несвязывающей МО, сходной с АО d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}, на разрыхляющую МО, образованную из d_{z^2} или $d_{x^2-y^2}$ АО.

Ряд лигандов (CO, CN^- и др.) имеет орбитали, которые могут перекрываться с d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}-орбиталями металла по π-типу. Таковыми являются не занятые электронами разрыхляющие МО в этих частицах.

На рис. 1.65 показаны орбитали в молекуле CO. Штриховкой отмечены орбитали, занятые электронами. Аналогичные МО име-

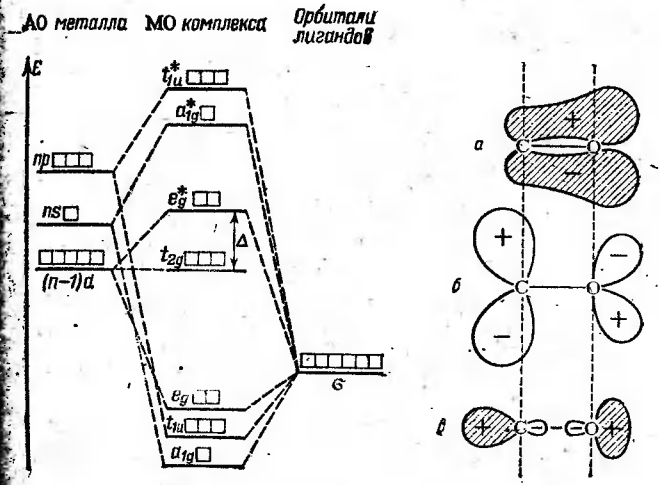


Рис. 1.64. Схема расположения уровней энергии орбиталей в октаэдрическом комплексе. Ячейки показывают, сколько орбиталей содержит данный уровень.

Рис. 1.65. Схематическое изображение молекулярных орбиталей в молекуле CO: *а*—связывающая π-орбиталь; *б*—разрыхляющая π-орбиталь; *в*—σ-орбиталь, занятая неподеленной парой электронов.

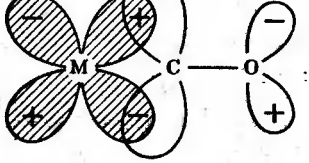
ются в ионе CN^-. Частицы CO и CN^- изоэлектронны: они содержат одинаковое число электронов и отличаются лишь зарядом ядра одного из атомов (для кислорода $Z = 8$, для азота $Z = 7$). МО в этих частицах, занятые неподеленными парами электронов, близки к *sp*-гибридным АО. Они образуют σ-связи с атомами металла. С другой стороны, свободные разрыхляющие МО в CN^- или CO дают π-связи с d_{xy}, d_{yz} и d_{yz}-орбиталями металла.

В результате лиганд весьма прочно связывается с центральным атомом. Схема образования связей показана на рис. 1.66. Связи металл-лиганд в комплексных цианидах и карбонилах (соединения металлов с CO) очень прочны. Поскольку в таких соединениях орбиталь t_{2g} становится связывающей, уровень ее энергии снижается и разность энергий Δ увеличивается. Это объясняет положение CN^- в спектрохимическом ряду.

В рассмотренных комплексах мы встречаемся с особым видом донорно-акцепторной связи, когда комплексообразователь является одновременно и акцептором (принимает неподеленную пару лиганда) и донором (поставляет свои *d*-электроны на орбиталь лиганда). Связь, образованную заполненной электронами орбиталью центрального атома и свободной орбиталью лиганда, называют *дативной связью.*

Поступление электронов металла на разрыхляющую орбиталь лиганда делает менее прочной связь между атомами, из которых состоит лиганд. Это можно обнаружить экспернментально. Изучение молекулярных спектров и определение структуры соединений позволяют найти расстояние между атомами r_0 и силовую константу связи k. Чем меньше r_0 и больше k, тем прочнее связь. Было обнаружено, что связь $C^-{\equiv}O^+$ в карбонилах длиннее и k имеет меньшее значение, чем в свободном CO. Так, для молекулы CO величины r_0 и k составляют 113 пм и 1902 Н/м, а для связи $C^-{\equiv}O^+$ в $Ni(CO)_4$ они равны 115 пм и 1620 Н/м.

Известно большое число комплексных соединений, в которых лигандами являются молекулы, содержащие π-связи. Эти вещества называют *π-комплексами.* Их представителями являются $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ — соль Цейзе, $Fe(C_5H_5)_2$ — ферроцен, $Cr(C_6H_6)_2$ —дибензолхром. Поскольку в таких комплексах содержатся неполярные лиганды, невозможно объяснить образование этих соединений как с помощью простых электростатических



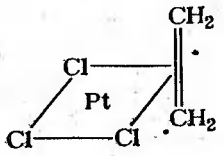
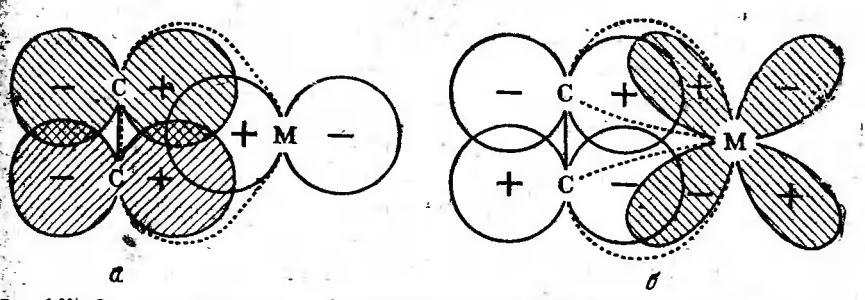


Рис. 1.66. Схема, показывающая образование π-связи между атомом металла и молекулой CO.

Рис. 1.67. Строение иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$.



а *б*

Рис. 1.68. Схема, показывающая образование связей в π-комплексе с этиленом в качестве лиганда:

а—образование связи в результате перекрывания связывающей π-МО лиганда и *p*-орбитали металла; *б*—образование связи при перекрывании разрыхляющей π-МО лиганда и *d*-орбитали металла.

представлений, так и на основании теории кристаллического поля. Связь в этих соединениях легко объяснима с помощью теории МО.

На рис. 1.67 изображено установленное методом рентгеноструктурного анализа строение иона $[Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$. Молекула C_2H_4 расположена перпендикулярно плоскости, в которой лежат атомы хлора. Построение молекулярных орбиталей, связывающих Pt и C_2H_4, схематически представлено на рис. 1.68. Сплошной линией показаны орбитали центрального иона и лиганда, пунктиром — образующиеся из них МО комплекса. Штриховка показывает, что орбиталь занята электронами. Как видно из рис. 1.68, в образовании связи участвуют как связывающие, так и разрыхляющие π-орбитали C_2H_4.

В соединениях $Fe(C_5H_5)_2$ и $Cr(C_6H_6)_2$ атом металла расположен между двумя плоскими циклическими молекулами. Подобные вещества называются *сэндвич-соединениями*. В этих соединениях связь образуется также за счет перекрывания *d*-орбиталей металла и имеющих различные знаки лепестков *p*-орбиталей углерода, из которых образуются МО в $C_5H_5^-$ и C_6H_6.

28. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

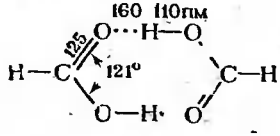
Если водород соединен с сильно электроотрицательным элементом, он может образовать еще одну дополнительную *водородную* связь, правда, значительно менее прочную, чем обычная валентная связь. Способность атома водорода связывать в ряде случаев два атома впервые была установлена в 80-х годах прошлого столетия М. А. Ильинским и Н. Н. Бекетовым. Хотя энергия водородной связи мала (8—40 кДж/моль), эту связь следует считать разновидностью ковалентной, так как она обладает свойствами направленности и насыщаемости.

Механизм образования водородной связи в значительной степени сводится к донорно-акцепторному взаимодействию (донор электронной пары — атом электроотрицательного элемента,

акцептор — протон). Перекрывающиеся орбитали атомов во фрагменте Э — Н...Э образуют трехцентровые молекулярные орбитали, подобные рассмотренным ранее (см. разд. 2.5).

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Она характерна прежде всего для соединений фтора, а также кислорода, в меньшей степени азота, в еще меньшей степени для хлора и серы. Соответственно меняется и энергия водородной связи. Так, энергия водородной связи H···F (эту связь принято обозначать точками) составляет ≈40, связи H···O ≈ 20, H···N ≈ 8 кДж. Соседство электроотрицательных атомов может активировать образование водородной связи у атомов CH-групп (хотя электроотрицательности углерода и водорода почти одинаковы). Этим объясняется возникновение водородных связей между молекулами в жидких HCN, CF_3H и т. д.

Благодаря водородным связям молекулы объединяются в димеры и более сложные ассоциаты. Последние могут иметь линейное, разветвленное или кольцевое строение. Например, муравьиная кислота как в жидкой, так и в газообразной фазе существует главным образом в виде димера; его структура



установлена методом электронографии.

В парах фтористого водорода находятся полимерные молекулы $(HF)_n$. При температуре кипения HF среднее значение n близко к 4. Способность к ассоциации отличает воду, аммиак, спирты и многие другие жидкости от неассоциированных жидкостей (например, от углеводородов). Ассоциация приводит к повышению температуры плавления, температуры кипения и теплоты парообразования, изменению растворяющей способности и т. д.

Наиболее удобным индикатором водородной связи является температура кипения, так как ее легко измерить. Так, температуры кипения спиртов ROH больше, чем соответствующих меркаптанов RSH. Простые эфиры даже с большой молекулярной массой более летучи

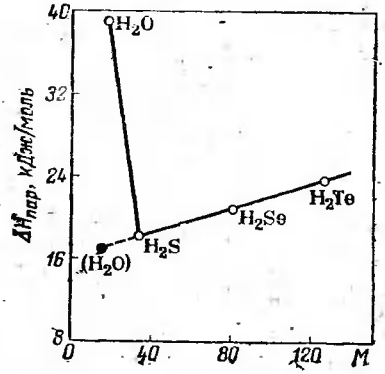


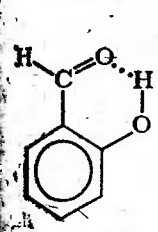
Рис. 1.69. Зависимость теплоты парообразования от молекулярной массы для водородных соединений элементов VI группы.

чем спирты, так как в отличие от спиртов, в эфирах все атомы водорода связаны с углеродом и неспособны образовывать водородные связи. Если бы вода не была ассоциированной жидкостью, то она имела бы температуру плавления около —100 °С и температуру кипения около —80 °С.

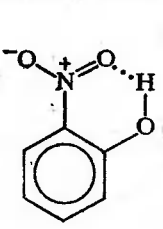
В рядах сходных соединений температуры кипения и теплоты парообразования обычно увеличиваются с ростом молекулярной массы. Однако при переходе от HF к HCl и от H_2O к H_2S температура кипения и теплота парообразования, наоборот, значительно уменьшаются (рис. 1.69). Это объясняется тем, что между молекулами HF и между молекулами H_2O образуются сильные водородные связи.

Благодаря водородным связям фтористоводородная кислота, в отличие от ее аналогов HCl, HBr, HI, не является сильной кислотой и образует соли типа $NaHF_2$, KHF_2; в которых имеется ион $(FHF)^-$; энергия водородной связи F—H···F$^-$, равна 113 кДж/моль.

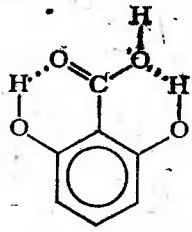
Все рассмотренные примеры относились к *межмолекулярной* водородной связи. Нередко водородная связь объединяет части одной и той же молекулы, т. е. является *внутримолекулярной*. Это характерно для многих органических веществ. Обычно атом водорода во внутримолекулярной водородной связи входит в плоское пяти- или шестичленное кольцо. Вот несколько примеров образования внутримолекулярной водородной связи:



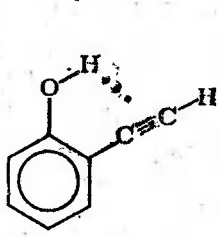
Салициловый альдегид



о-нитрофенол



2,6-диоксибензойная кислота



о-этинилфенол

Если у *о*-нитрофенола водородная связь внутримолекулярная, то у *п*-нитрофенола она межмолекулярная, так как в последнем веществе водород удален от кислорода нитрогруппы.

Степень диссоциации 2,6-диоксибензойной кислоты в 0,1 *М* водном растворе при 25 °С приблизительно в 70 раз больше, чем 3,5-диоксибензойной. Это объясняется тем, что в последней внутримолекулярная водородная связь почти не проявляется, что усиливает связь О—Н в карбоксильной группе.

Молекула *о*-этинилфенола интересна тем, что в ней водородная связь образуется за счет *п*-электронов тройной связи.

Важную роль водородные связи играют в структуре воды и льда. На рис. 1.70 показан фрагмент структуры льда. Каждый атом кислорода в этой структуре тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами, между ними располагаются атомы водорода,

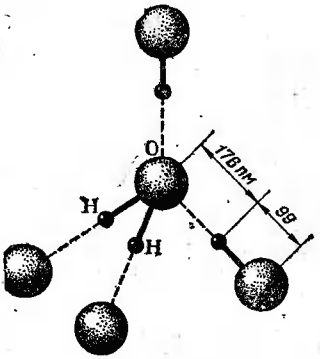


Рис. 1.70. Фрагмент структуры льда.

два последних соединены с атомом кислорода полярной ковалентной связью (d=99 пм), два других — водородной связью (d = 176 пм), т. е. входят в состав двух других молекул H_2O. Создается ажурная структура, далекая от плотной упаковки. Этим объясняется небольшая плотность льда. При плавлении льда водородные связи частично разрушаются (примерно на 10%), это несколько сближает молекулы, поэтому вода немного плотнее льда. Нагревание воды, с одной стороны, приводит к ее расширению, т. е. к увеличению объема, с другой стороны, оно вызывает дальнейшее разрушение водородных связей и тем самым уменьшение объема. В результате зависимость плотности воды от температуры имеет максимум при 4 °С.

Водородная связь играет большую роль в процессах растворения, так как растворимость зависит и от способности веществ давать водородные связи с растворителем. Например, сахар, молекулы которого имеют много ОН-групп, способных образовывать водородные связи, очень хорошо растворим в воде. Наоборот, отсутствием влияния водородной связи можно объяснить те случаи, когда полярные соединения не растворимы в воде. Так, полярный иодистый этил хорошо растворяет неполярный нафталин, сам не растворяется в таком полярном растворителе, как вода.

● ● ●

Глава 3

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

1. Агрегатные состояния. В зависимости от расстояния между частицами и от взаимодействия между ними вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состояниях.

При достаточно низкой температуре вещество находится в твердом состоянии *. Расстояния между частицами кристаллического вещества — порядка размера самих частиц. Средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии

* Исключением является гелий, который при атмосферном давлении остается жидким даже при 0 К.

Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений. Этим объясняется наличие у кристаллических тел собственных формы и объема и большое сопротивление сдвигу.

При плавлении твердые вещества переходят в жидкость. По структуре жидкое вещество отличается от кристаллического тем, что не все частицы находятся друг от друга на тех же расстояниях, что и в кристаллах, часть молекул отдалены друг от друга на большие расстояния. Для веществ в жидком состоянии средняя кинетическая энергия молекул примерно равна их средней потенциальной энергии.

Твердое и жидкое состояния часто объединяют общим термином — *конденсированное состояние.*

При испарении (кипении) жидкое вещество переходит в газообразное состояние. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях значительно превышающих их размеры, поэтому силы взаимодействия между ними очень малы и частицы могут свободно перемещаться. Если в кристалле все частицы образуют единый агрегат, а в жидкости много крупных агрегатов, то в газах могут встречаться лишь частицы, состоящие из 2—5 молекул, причем их число обычно сравнительно невелико. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии. Поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удержать их друг возле друга.

Если газу сообщить столь большую энергию, что от его молекул начинают отрываться электроны, то в представленном ему пространстве будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит *термическая ионизация*, в результате которой газ становится проводником электричества, переходя в *плазменное состояние.* Между плазмой и газом нет резкого различия. Но оно возникает, как только вещество попадает в электрическое или магнитное поле, в этом случае движение частиц в плазме становится упорядоченным.

2. Межмолекулярное взаимодействие. При изучении свойств различных веществ наряду с внутримолекулярными взаимодействиями, обусловленными действием валентных (химических) сил и характеризующимися насыщенностью, большими энергетическими эффектами и специфичностью, следует учитывать и взаимодействие между молекулами вещества. При расширении газов, конденсации, адсорбции, растворении и во многих других процессах проявляется действие именно этих сил. Межмолекулярные силы часто называют *силами Ван-дер-Ваальса* (в честь ученого, который предложил уравнение состояния газа, учитывающее межмолекулярное взаимодействие).

Межмолекулярное взаимодействие отличается от химического тем, что оно проявляется на значительно больших расстояниях и характеризуется отсутствием насыщаемости и специфичности, небольшими энергиями.

Силы межмолекулярного взаимодействия имеют электрическую природу. На сравнительно больших расстояниях между молекулами, когда их электронные оболочки не перекрываются, проявляется только действие *сил притяжения*. Если молекулы полярны, то сказывается электростатическое взаимодействие их друг с другом, называемое *ориентационным*. Оно тем значительнее, чем больше дипольный момент молекул μ. Повышение температуры ослабляет это взаимодействие, так как тепловое движение нарушает взаимную ориентацию молекул. Притяжение полярных молекул быстро уменьшается с расстоянием r между ними. Теория (В. Кеезом, 1912 г.) в простейшем случае для энергии ориентационного взаимодействия дает следующее соотношение:

$$U_{\text{ор}} = -2\mu^4 N_{\text{А}}/(3RTr^6) \qquad (1.62)$$

где $N_{\text{А}}$ — число Авогадро; μ — дипольный момент; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Это соотношение выполняется вполне точно для условий высоких температур и небольших давлений, когда расстояние между диполями значительно больше длины диполя.

Молекулы, попав в поле соседних частиц (молекул, атомов, ионов), поляризуются, в них возникает индуцированный дипольный момент. Взаимодействие индуцированных диполей тем значительнее, чем легче деформируется молекула. Энергия взаимодействия таких молекул возрастает с увеличением μ и быстро уменьшается с ростом r, но от температуры не зависит, так как наведение диполей происходит при любом пространственном расположении молекул. Теория (Дебай, 1920 г.) дает для энергии *индукционного взаимодействия* двух одинаковых полярных молекул следующее соотношение:

$$U_{\text{инд}} = -2\alpha\mu^2/r^6 \qquad (1.63)$$

где α — поляризуемость.

Энергия межмолекулярного притяжения не ограничивается слагаемыми $U_{\text{ор}}$, $U_{\text{инд}}$. Для таких веществ, как Ne и Ar, оба этих слагаемых равны нулю, тем не менее благородные газы сжижаются, что свидетельствует о наличии еще одной составляющей межмолекулярных сил.

Эта составляющая связана с движением электронов в молекулах. Систему электрон — ядро можно рассматривать как диполь, отрицательный полюс которого (электрон) быстро перемещается. В молекулах, находящихся на небольшом расстоянии друг от друга движение электронов становится в известной мере согласованным, так что в среднем диполи ядро — электрон оказываются часто обращены друг к другу противоположно заряженными полюсами. Это обусловливает притяжение молекул. Данное взаимодействие называют *дисперсионным*. Название связано с тем, что колебания электрических зарядов вызывают и дисперсию света — различное

преломление лучей света, имеющих разные длины волн. Теория дисперсионного взаимодействия была разработана Лондоном в 1930 г. Дисперсионные силы действуют между частицами любого вещества. Их энергия приближенно выражается уравнением

$$U_{\text{дисп}} = -3h\nu_0\alpha^2/4r^6 \qquad (1.64)$$

где h — постоянная Планка; ν_0 — частота колебаний, отвечающая нулевой энергии E_0, т. е. энергии при $T = 0$ (нулевая энергия колеблющейся частицы выражается соотношением $E_0 = h\nu_0/2$; α — поляризуемость; приближенно величину $h\nu_0$ можно считать равной энергии ионизации).

Кроме сил притяжения между молекулами действуют силы отталкивания. Энергия отталкивания приблизительно пропорциональна $1/r^{12}$. Суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия описывается соотношением

$$U = -n/r^6 + m/r^{12} \qquad (1.65)$$

где n и m — постоянные, зависящие от природы вещества.

Энергия межмолекулярного взаимодействия составляет как правило 8—16 кДж/моль. Вклад индукционного взаимодействия обычно невелик.

3.2. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

1. Особенности кристаллического состояния. Слово «кристалл» всегда ассоциируется с представлением о многограннике определенной формы. Однако кристаллические вещества характеризуются не только этим признаком. Основной особенностью кристаллических тел является их *анизотропия,* или *векториальность свойств* — неодинаковость свойств кристалла (прочность на разрыв, теплопроводность, сжимаемость и др.) в разных направлениях.

Кратко остановимся на некоторых сведениях о форме кристаллов.

Форму кристаллов изучает *геометрическая кристаллография.* Эта отрасль знания начала развиваться в XVIII в. В ее основе лежат два закона: *закон постоянства двугранных углов* и *закон целых чисел.*

Согласно первому закону, открытому в 1783 г. Роме де Л'Илем (Франция), во всех кристаллах одного и того же вещества углы между соответственными гранями равны. Например, в кристаллах хлорида натрия углы между гранями равны 90°. Закон постоянства углов не означает, что кристаллы одного и того же вещества всегда имеют одну и ту же форму. Например, кристаллы кварца (рис. 1.71) различны по форме, хотя углы между соответственными гранями (например, *a* и *b* или *b* и *c*) у них одинаковы.

В кристаллографии пользуются специальными системами координат. В качестве осей координат берут оси симметрии (см. ниже), а если таковые отсутствуют, проводят оси координат параллельно ребрам кристалла. Начало координат делит пополам участки осей,

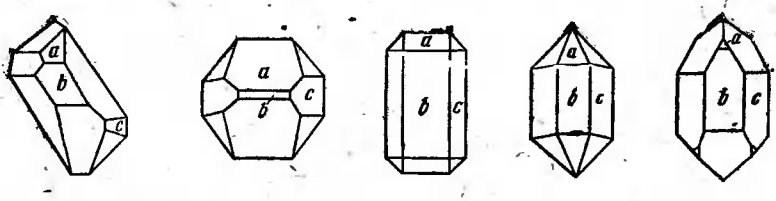


Рис. 1.71. Различные формы кристаллов кварца.

находящиеся внутри кристалла. Кристаллографические системы координат часто бывают непрямоугольными.

Согласно закону целых чисел, открытому в 1784 г. Гаюи (Франция), грани кристалла, всегда ориентированы в пространстве так, что отрезки, отсекаемые на трех координатных осях кристалла одной гранью, относятся к отрезкам, отсекаемым на тех же осях другой гранью, как целые числа. Гаюи объяснил этот закон тем, что кристаллы построены из частиц, имеющих форму многогранников. Рис. 1.72 иллюстрирует образование грани кристалла, состоящего из кубиков, а на рис. 1.73 показано, что две грани построенного из кубиков кристалла могут отсекать на оси z отрезки OC и OC′, относящиеся друг к другу как 2 : 1.

Разумеется, частицы, из которых состоят кристаллы,— атомы, ионы или молекулы, не являются кубиками или параллелепипедами. Однако, как мы увидим ниже, они располагаются в кристаллах в правильном порядке, образуя *кристаллическую решетку,* которая состоит из *элементарных ячеек,* имеющих форму параллелепипедов. На законе целых чисел основана система обозначений граней кристаллов. Для каждой грани пишут набор обратных значений длин отрезков, отсекаемых ею на осях x, y и z. Длины выражают относительными величинами, соответствующими отрезками, отсекаемыми на соответствующих осях одной из граней (*единичной гранью*). Такие обозначения называют *индексами Миллера.* На рис. 1.74 показаны индексы Миллера для граней кубических и октаэдрических кристаллов (знак минус пишут над цифрой).

Несмотря на многообразие форм кристаллов, их можно строго и однозначно классифицировать. Систематизация форм кристаллов была введена русским академиком А. В. Гадолиным (1867 г.); она основана на особенностях симметрии кристаллов.

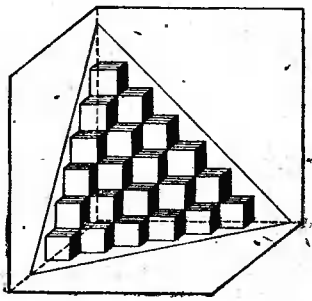


Рис. 1.72. Формирование грани октаэдрического кристалла, построенного из ячеек, имеющих форму куба.

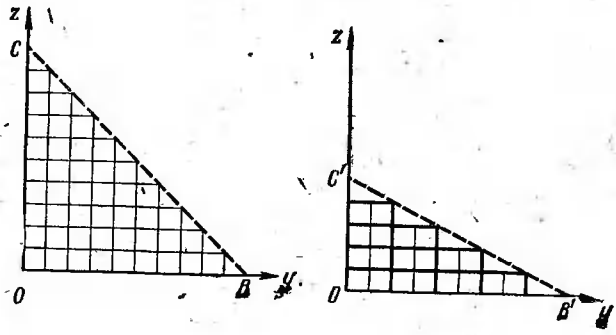


Рис. 1.73. Иллюстрация закона целых чисел.
Отрезки OC и OC', отсекаемые на оси z гранями CB и $C'B'$, относятся как 2 : 1.

Симметричные геометрические фигуры обладают одним или несколькими *элементами симметрии:* центром, осями или плоскостями симметрии. *Центром симметрии* C называют точку, делящую пополам всякую проходящую через нее прямую, проведенную до пересечения с гранями фигуры (рис. 1.75). *Плоскость симметрии* делит фигуру на две части, каждая из которых является зеркальным изображением другой.

Осью симметрии называют линию, при повороте вокруг которой на 360° фигура совпадает сама с собой n раз. Число n называется *порядком оси.* Различают оси второго, третьего и т. д. порядков (оси первого порядка не рассматриваются; ими будет обладать всякая фигура — поворот на 360° вокруг любой линии приводит к совмещению).

В 1867 г. А. В. Гадолиным было математически показано, что возможны 32 вида симметрии кристаллических форм, каждый из которых характеризуется определенным сочетанием элементов симметрии. Сейчас мы знаем кристаллы всех 32 видов симметрии (во времена А. В. Гадолина было известно около 20 видов).

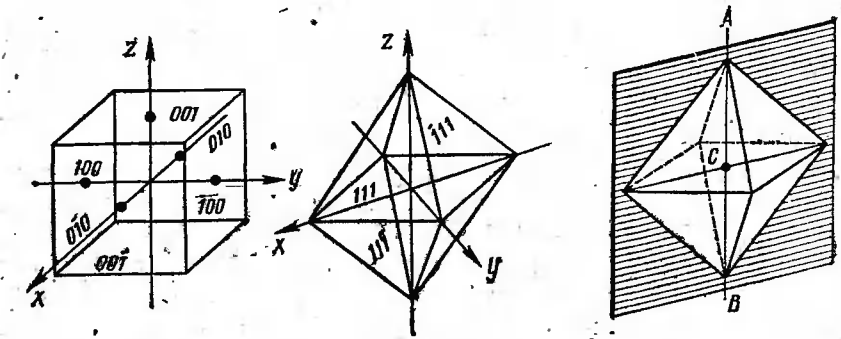


Рис. 1.74. Индексы Миллера граней кубического и октаэдрического кристаллов.

Рис. 1.75. Элементы симметрии октаэдра:
центр симметрии C, ось симметрии AB ($n=4$), плоскость симметрии (заштрихована). Октаэдр имеет также другие оси и плоскости симметрии (на рисунке не показаны).

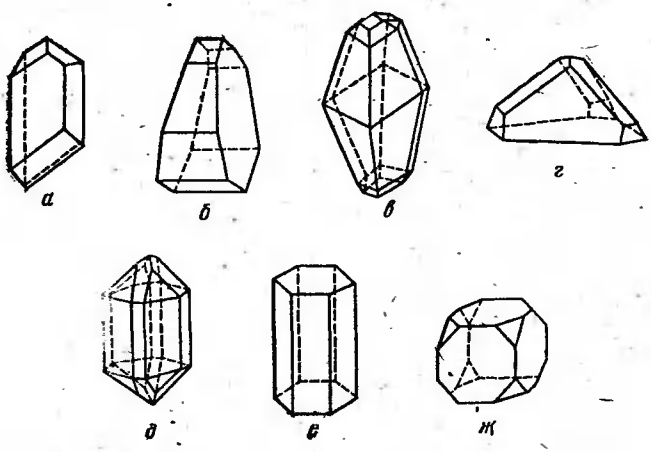


Рис. 1.76. Кристаллы различных сингоний.

Низшая категория, сингонии: *а*—триклинная (кислый виннокислый стронций $Sr[COOH(CHOH)_2COO]_2$); *б*—моноклинная (молочный сахар $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$); *в*—ромбическая (сера); средняя категория, сингонии; *г*—тригональная (тригидрат периодата натрия $NaIO_4\cdot 3H_2O$); *д*—тетрагональная (касситерит SnO_2); *е*—гексагональная (нефелин $NaAlSiO_4$); высшая категория; *ж*—кубическая сингония (каменная соль NaCl).

Все виды симметрии кристаллов подразделяются на три категории: *низшую, среднюю* и *высшую*. Кристаллы низшей категории не имеют осей высшего порядка (выше второго), для средней категории характерна одна ось высшего порядка, для высшей — несколько таких осей.

Категории делятся на *кристаллические системы* или *сингонии*. Низшая категория включает три сингонии: *триклинную, моноклинную* и *ромбическую*. В кристаллах триклинной сингонии нет ни осей, ни плоскостей симметрии, может отсутствовать (но не обязательно) и центр симметрии. Примерами веществ, кристаллизующихся в триклинной системе, являются $K_2Cr_2O_7$ и $CuSO_4\cdot 5H_2O$. Моноклинные кристаллы ($CaSO_4\cdot 2H_2O$, $C_4H_6O_6$ — винная кислота и др.) имеют как ось, так и плоскость симметрии, однако они не могут иметь несколько осей или плоскостей симметрии. Для ромбической системы ($BaSO_4$, $MgSO_4\cdot 7H_2O$ и др.) характерно наличие нескольких элементов симметрии — нескольких осей или плоскостей.

Средняя категория подразделяется на три сингонии, которые называются по типу главной оси (ось высшего порядка): *тригональная* [имеется ось третьего порядка, примеры: кальцит $CaCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$], тетрагональная (имеется ось четвертого порядка, примеры: SnO_2, $CaWO_4$, $PbMoO_4$) и *гексагональная* (имеется ось шестого порядка, примеры: кварц SiO_2, KNO_3, AgI).

Высшая категория имеет только одну сингонию — *кубическую*. Кристаллы этой сингонии (например, CaF_2, NaCl, $NaClO_3$) имеют несколько осей высшего порядка. На рис. 1.76 приведены примеры кристаллов, принадлежащих к указанным сингониям.

Необходимым условием для образования кристаллов высокой симметрии является симметричиость составляющих их частиц. Большинство молекул (в частности, органических) несимметрично, поэтому кристаллы высокой симметрии составляют лишь небольшую долю от общего числа известных.

Часто одно и то же вещество может иметь различные кристаллические формы, которые отличаются по внутреннему строению, а потому и по физико-химическим свойствам.

Такое явление называется полиморфизмом. Например, ярко-красный иодид ртути HgI_2, образующий при нормальных условиях кристаллы тетрагональной сингонии, при 131 °С превращается в ярко-желтую ромбическую форму.

Нередко также наблюдается явление *изоморфизма* — свойство атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллической решетке, образуя смешанные кристаллы. Примером изоморфных веществ являются алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы — $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Смешанные кристаллы являются совершенно однородными смесями твердых веществ — это *твердые растворы замещения*. Поэтому можно сказать, что изоморфизм — это способность образовать твердые растворы замещения.

Пример с квасцами иллюстрирует наиболее совершенный изоморфизм, когда изоморфные вещества родственны одновременно по химическому составу, по типу химической связи, по форме кристаллов, по структуре, по валентности элементов, по размерам замещающих друг друга частиц. Если же соблюдаются не все признаки сходства соединений, то изоморфизм является несовершенным (что проявляется в ограниченной смешиваемости) или же вообще отсутствует. Так, несовершенен изоморфизм $SrSO_4$ и KBF_4. Кристаллы NaCl и KCl не изоморфны, хотя и тип связи, и химический состав, и форма, и строение их тождественны (сказывается различие в радиусах Na^+ и K^+). Различие атомных радиусов и типа химической связи обусловливает неизоморфность кристаллов CuCl и CuZn, имеющих одинаковую структуру и одинаковую форму. Хотя $r(Na^+) \approx r(Cu^+)$, однако NaCl и CuCl также неизоморфны; сходство нарушено значительным различием поляризационных свойств катионов.

2. Исследование структуры кристаллов. Правильная форма кристаллов обусловлена упорядоченным расположением составляющих их частиц — атомов, ионов или молекул. Это расположение может быть представлено в виде кристаллической решетки — пространственного каркаса, образованного пересекающимися друг с другом прямыми линиями. В точках пересечения — *узлах решетки* — лежат центры частиц, образующих кристалл. Такие представления о строении кристаллических тел высказывались давно многими исследователями, в частности, М. В. Ломоносов использовал их для объяснения свойств селитры. Однако экспериментально исследовать внутреннюю структуру кристаллов удалось

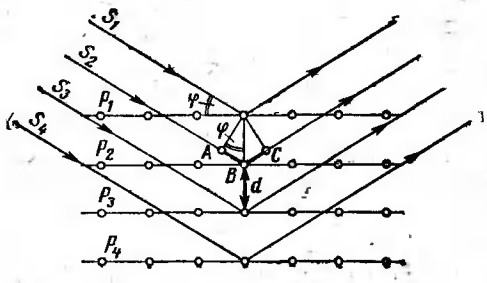


Рис. 1.77. Схема, поясняющая вывод уравнения Брегга — Вульфа.

только в XX столетии, после того как в 1912 г. Лауэ, Фридрихом и Книппингом (Германия) было открыто явление дифракции рентгеновских лучей, на котором основан метод *рентгеноструктурного анализа.*

Длины волн рентгеновских лучей того же порядка, что и размеры атомов, поэтому кристалл, состоящий из упорядоченно расположенных частиц, представляет естественную дифракционную решетку для рентгеновских лучей.

Рассмотрим прохождение через кристалл пучка рентгеновских лучей с длиной волны λ. Ввиду значительной проникающей способности рентгеновского излучения большая часть его проходит через кристалл. Некоторая доля излучения отражается от плоскостей, в которых расположены атомы, составляющие кристаллическую решетку (рис. 1.77). Отраженные лучи интерферируют друг с другом, в результате чего происходит их взаимное усиление или погашение. Очевидно, что результат интерференции зависит от разности хода δ лучей, отраженных от соседних параллельных плоскостей. Усиление происходит в том случае, когда δ равно целому числу длин волн, тогда отраженные волны будут в одинаковой фазе. Как видно из рис. 1.77, луч S_1 отраженный от плоскости атомов P_1, проходит меньший путь, чем луч S_2, отраженный от соседней плоскости P_2; разность этих путей равна сумме длин отрезков AB и BC. Поскольку $AB = BC = d \sin \varphi$, то $\delta = 2d \sin \varphi$ (где d — расстояние между плоскостями отражения, φ — угол, образуемый падающим лучом и плоскостью). Усиление отраженного излучения происходит при условии

$$n\lambda = 2d \sin \varphi \qquad (1.66)$$

где n — целое число.

Уравнение (1.66), выведенное одновременно и независимо в 1913 г. Бреггом (Англия) и Ю. В. Вульфом (Россия), является основным соотношением, используемым для определения строения кристаллов.

Если кристалл ориентирован по отношению к падающему на него рентгеновскому лучу так, что выполняется соотношение (1.66), то имеет место отражение лучей. Если же условие (1.66) не соблюдается, то отражение не происходит. Так, при δ, равном $^1/_2\lambda$, лучи, отраженные от соседних плоскостей P_1 и P_2, находятся в противофазе и взаимно погашаются; если $\delta = {}^1/_4\lambda$, то луч, отраженный от плоскости P_1 погашается лучом, идущим от плоскости P_3 и т. д.

Разумеется, через атомы в кристаллической решетке можно провести очень много плоскостей. Однако плотность заполнения многих плоскостей атомами невелика, и поэтому отражение от них будет слабым; только от немногих плоскостей, получается яркое отражение. Интенсивности отраженных лучей неодинаковы и зависят от числа атомов, приходящихся на единицу площади плоскости отражения, а также от рассеивающей способности атомов данного вида.

Для рентгеноструктурного исследования кристаллов часто используют *метод вращения*. По этому методу кристалл закрепляют на стержне в центре цилиндрической камеры, на внутренней стенке которой имеется фотографическая пленка (рис. 1.78). Кристалл приводят во вращение. Сбоку в камеру направляют прошедший через диафрагму рентгеновский луч так, чтобы он падал перпендикулярно оси вращения.

При тех положениях кристалла, при которых выполняется соотношение (1.66), происходит отражение рентгеновского луча. Отраженные лучи регистрируют фотопленкой. Таким образом получают рентгенограмму, состоящую из рядов точек, которые являются следами отраженных лучей.

Наиболее простым способом расшифровки рентгенограмм является метод проб и ошибок. Исследуемому веществу приписывают определенную структуру и при помощи соотношения (1.66) рассчитывают его рентгенограмму, которую сравнивают с экспериментальной. Если рассчитанная и экспериментальная рентгенограммы совпадают, то структура предложена правильно, если не совпадают, анализ повторяют, предположив другую структуру. Естественно, что данный метод применим лишь в тех случаях, когда структура вещества достаточно проста, и ее можно «угадать». Для установления сложных структур используют иные приемы, расшифровка рентгенограмм во многих случаях представляет сложную задачу, и проводимые при этом расчеты обычно очень трудоемки (в настоящее время их проводят с помощью электронных вычислительных машин).

Для исследования структуры веществ, для которых трудно получить сравнительно большие кристаллы, применяют *метод порошка* (*метод Дебая — Шеррера*). Рентгеновский луч пропускают через образец, спрессованный из мелких кристаллов исследуемого вещества (рис. 1.79). Среди большого числа кристалликов в порошке всегда найдутся такие, ориентация которых удовлетворяет уравнению (1.66); от этих кристаллов произойдет отражение рентгеновских лучей. Получаемые таким образом рентгенограммы называют *дебаеграммами*. Метод порошка экспериментально более прост, чем метод вращения, однако расшифровка дебаеграммы, как правило, более сложна; для некоторых типов кристаллов полное установление структуры этим методом вообще невозможно.

Обычно метод порошка используют не для установления структуры, а для идентификации веществ и *рентгенофазового анализа*. Получив дебаеграмму, по справочным данным для дебаеграмм различных веществ узнают, какое вещество было взято или сколько его содержится в смеси (об этом судят по интенсивности линий). Анализ с помощью дебаеграмм по сравнению с химическим анализом обеспечивает быстроту определения и позволяет решать многие задачи, ему не доступные.

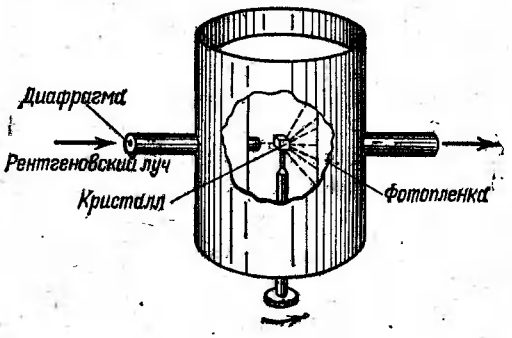


Рис. 1.78. Камера для получения рентгенограмм по методу вращения кристалла.

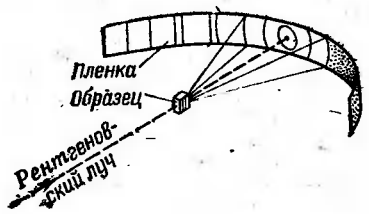


Рис. 1.79. Схема регистрации дебаеграммы.

Например, по дебаеграммам легко различить смеси KBr + NaCl и NaBr + KCl, чего нельзя достигнуть с помощью химических методов.

Отражение рентгеновских лучей от атомов происходит в результате взаимодействия излучения с электронами, поэтому определяемые рентгенографически центры атомов являются «центрами тяжести» электронных оболочек. Для многоэлектронных атомов эти центры практически совпадают с ядрами, для легких атомов положения ядер может заметно отличаться. Положение протонов, у которых отсутствуют электронные оболочки, вообще не может быть установлено рентгеноструктурным анализом. Для решения этой задачи используют исследование *дифракции нейтронов*. Пучки нейтронов получают с помощью атомного реактора. В отличие от рентгеновских лучей нейтроны не взаимодействуют со спаренными электронами*, но они отражаются атомными ядрами.

Для исследования структуры кристаллов применяют также *электронографию*. Поскольку электроны задерживаются веществом значительно сильнее, чем рентгеновские лучи, при электронографическом изучении твердых тел исследуют прохождение электронов через очень тонкие слои вещества, или изучают дифракцию электронов при отражении их от поверхности. Последний метод ценен тем, что он дает возможность определять структуру тонких поверхностных слоев, например, покрывающих металлы пленок оксидов, нитридов и других соединений.

3. Типы кристаллических решеток. Кристаллические решетки подразделяются на несколько типов в зависимости от вида частиц, находящихся в узлах решетки, и от характера связи между ними.

В узлах *атомных* кристаллических решеток находятся нейтральные атомы, соединенные друг с другом ковалентными связями. Веществ, обладающих атомной решеткой, сравнительно немного. К ним относятся алмаз, кремний, некоторые соединения элементов с углеродом и кремнием — карбиды и силициды.

В структуре атомного кристалла невозможно выделить отдельные молекулы, весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Поскольку ковалентные связи весьма прочны, вещества, имеющие атомные решетки, всегда являются твердыми, тугоплавкими, малолетучими.

В узлах *молекулярных* кристаллических решеток находятся молекулы, которые связаны друг с другом слабыми межмолекулярными силами. Такие кристаллы образуют вещества с ковалентной связью в молекулах. Веществ с молекулярной кристаллической решеткой известно очень много. Молекулярные решетки имеют твердые водород, хлор, диоксид углерода и другие вещества, которые при обычной температуре газообразны. Кристаллы большинства органических веществ также относятся к этому типу.

* Нейтрон не имеет электрического заряда, но обладает магнитным моментом, поэтому он взаимодействует со спиновыми магнитными моментами неспаренных электронов. Результирующий магнитный момент пары электронов равен нулю.

Молекулярные кристаллические вещества характеризуются значительной летучестью, твердость их невелика, они легкоплавки. Особенно низки температуры плавления и кипения у тех веществ, молекулы которых неполярны. Кристаллы, образуемые благородными газами, также следует отнести к молекулярным, состоящим из одноатомных молекул, поскольку валентные силы в образовании этих кристаллов роли не играют, и связи между частицами имеют тот же характер, что и в других молекулярных кристаллах.

Ионные кристаллические решетки, в узлах которых попеременно находятся положительные и отрицательные ионы, характерны для соединений элементов, сильно отличающихся по электроотрицательности. Типичными представителями этого класса веществ являются фториды щелочных металлов. Как и в атомных решетках, в ионных кристаллах нельзя выделить отдельные молекулы; весь кристалл можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Связи между ионами прочны, поэтому ионным соединениям свойственны высокие температуры плавления, малая летучесть, большая твердость, хотя обычно несколько меньшая, чем для веществ с атомной решеткой. Многие ионные кристаллы содержат многоатомные ионы, такие как SO_4^{2-}, NO_3^-, $[HgI_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[AlF_6]^{3-}$ и т. п. В то время как связи между частицами, образующими такую решетку, являются ионными, внутри сложных ионов атомы, как правило, соединены ковалентной связью. Поскольку комплексные ионы имеют большие размеры, то силы взаимодействия частиц в решетке, содержащей многоатомные ионы, значительно слабее, чем в решетке, состоящей из одноатомных ионов с теми же зарядами. Ввиду этого температуры плавления и твердость соединений, содержащих многоатомные ионы, более низкие. Например, температура плавления NaCl равна 801 °С, а $NaNO_3$ — только 308 °С.

Кристаллические решетки, образуемые металлами, называются *металлическими*. В узлах таких решеток находятся положительные ионы металлов, а валентные электроны могут передвигаться между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют *электронным газом*. Такое строение решетки обусловливает большую электропроводность, теплопроводность и высокую пластичность металлов — при механическом деформировании не происходит разрыва связей и разрушения кристалла, поскольку составляющие его ионы как бы плавают в облаке электронного газа.

4. Некоторые кристаллические структуры. Любую кристаллическую решетку можно рассматривать как совокупность элементарных ячеек. *Элементарной ячейкой* называют ту наименьшую часть кристалла, которая сохраняет особенности структуры, характерные для данной решетки. На рис. 1.80 изображена кристаллическая решетка металлического натрия, в которой штриховкой показана одна из элементарных ячеек. Элементарная ячейка

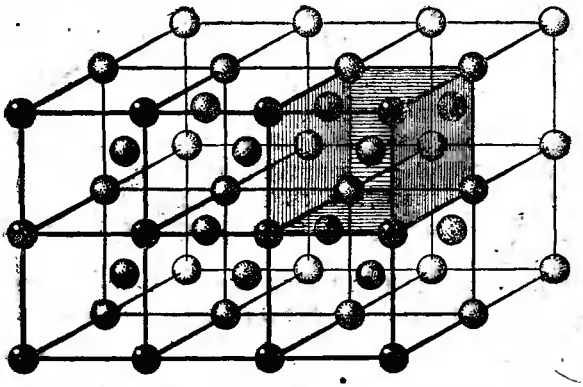


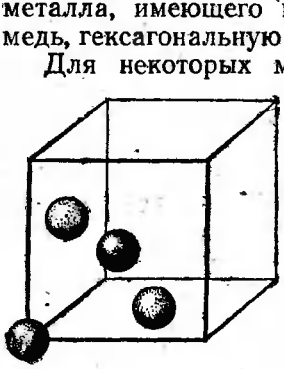
Рис. 1.80. Кристаллическая решетка натрия.
Штриховкой выделена одна элементарная ячейка (кубическая объемноцентрированная структура).

представляет собой параллелепипед, перемещая который в направлении каждой из трех координатных осей x, y и z можно построить кристаллическую решетку. Эта операция напоминает получение кирпичной кладки. На рис. 1.81 показана элементарная ячейка меди.

Начнем рассмотрение со структур металлов. Для большинства металлов характерна максимально плотная упаковка частиц. Возможны два варианта плотнейшей упаковки сферических тел — *кубическая гранецентрированная* и *гексагональная* (рис. 1.82).

Эти структуры отличаются расположением слоев шаров (показаны на рис. 1.82 в горизонтальной плоскости). При гексагональной упаковке шар каждого третьего слоя находится точно над шаром первого слоя. В кубической гранецентрированной структуре шары третьего слоя расположены над лунками между шарами первого слоя. В обоих случаях степень заполнения пространства шарами одинакова и составляет 74,05%. Координационное число атомов в том и другом вариантах структуры равно 12. Примером металла, имеющего кубическую плотнейшую упаковку, является медь, гексагональную — магний.

Для некоторых металлов характерна иная кристаллическая решетка — *кубическая объемноцентрированная*.



Такую структуру имеют, в частности, щелочные металлы (см. рис. 1.80). Координационное число в этом случае равно 8.

Структуру, сходную с объемноцентрированной решеткой металлов, имеет хло-

Рис. 1.81. Элементарная ячейка кристаллической решетки меди (кубическая гранецентрированная структура).

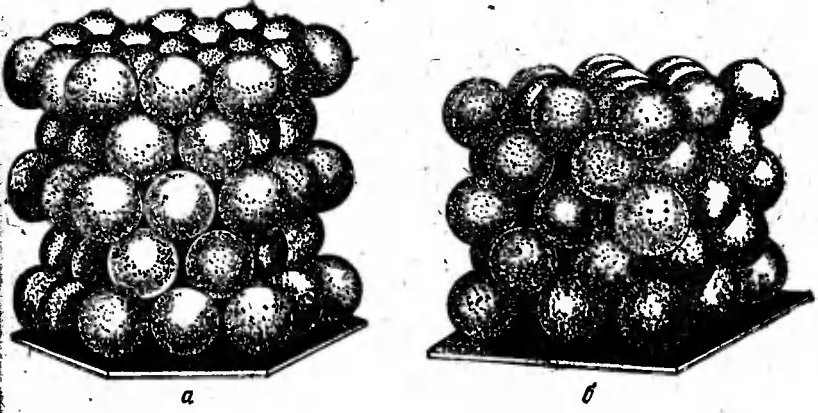


Рис. 1.82. Плотнейшие упаковки шаров:
а—гексагональная; б—кубическая гранецентрированная.

рид цезия (рис. 1.83). В отличие от металлических решеток эта структура состоит из двух различных частиц — ионов Cs^+ и Cl^-. Координационные числа для этих ионов в структуре хлорида цезия равны 8.

Иную структуру имеет хлорид натрия (рис. 1.84). Расположение ионов одного вида, например, Cl, в решетке NaCl такое же, как и при кубической плотнейшей упаковке, т. е. эти ионы располагаются в вершинах куба и в центрах каждой его грани. В центре кубической ячейки NaCl находится ион натрия, другие ионы натрия располагаются посередине ребер куба; все вместе они образуют такую же сетку, как и ионы хлора. Координационное число как для ионов Na^+, так и для Cl^- в структуре хлорида натрия равно 6, вокруг каждого иона располагается 6 ионов другого знака (образуется правильный октаэдр).

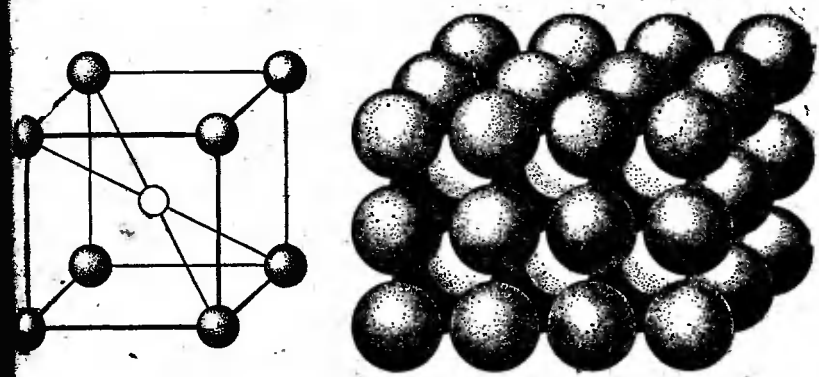


Рис. 1.83. Кристаллическая решетка хлорида цезия.
Светлые шары—ионы Cs^+, темные—ионы Cl^-. Слева показана ячейка CsCl.

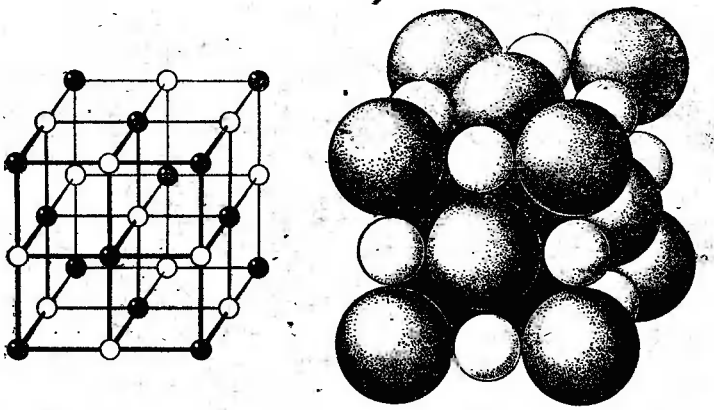
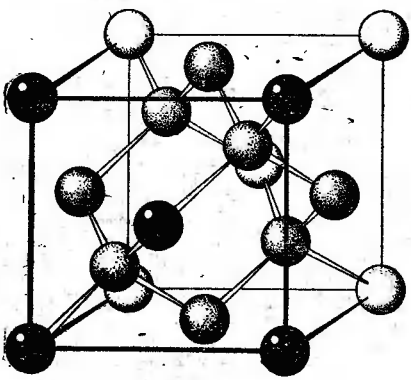


Рис. 1.84. Кристаллическая решетка хлорида натрия.
Светлые шары—ионы Na^+, темные—ионы Cl^-. Слева показана элементарная ячейка.

Структурные типы NaCl и CsCl довольно широко распространены среди неорганических веществ, в частности структуры всех галогенидов щелочных металлов принадлежат к этим типам. В обычных условиях решетку типа хлорида цезия имеют CsCl, CsBr и CsI, остальные галогениды щелочных металлов имеют структуру типа NaCl.

Некоторые простые вещества (кремний, германий, серое олово) имеют кристаллические решетки, принадлежащие к структурному типу алмаза (ячейка такой решетки изображена на рис. 1.85). В решетке алмаза каждый атом углерода связан четырьмя ковалентными связями с четырьмя другими атомами. Ячейка этой решетки построена следующим образом. К 14 атомам, составляющим гранецентрированное кубическое расположение, добавляется еще 4. Последние располагаются внутри куба в центре тетраэдров, образованных атомом, находящимся в вершине куба, и его тремя ближайшими соседями, расположенными в центрах граней. Координационное число атомов в решетке алмаза равно 4.



Решетке алмаза подобен структурный тип сфалерита — одной из модификаций ZnS (рис. 1.86*а*). Структуру этого вещества можно получить из структуры алмаза, если половину атомов углерода в решетке алмаза заменить атомами Zn, а другую половину — атомами S (см. рис. 1.86*а* и 1.85). Структурны

Рис. 1.85. Структура алмаза.

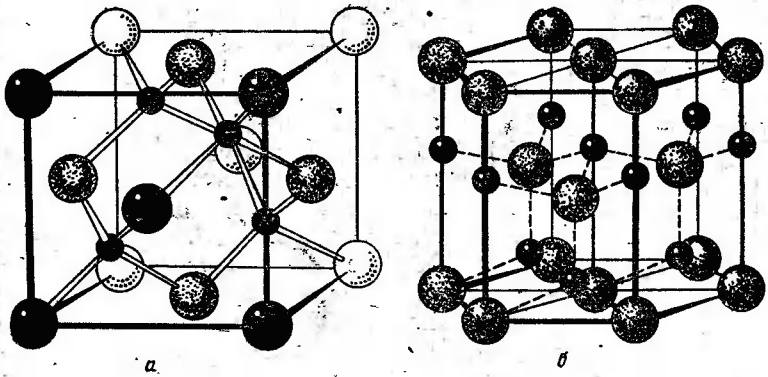


Рис. 1.86. Кристаллические решетки модификаций сульфида цинка:
а—структура сфалерита; *б*—структура вюртцита; маленькие шары—ионы Zn^{2+}, большие—S^{2-}.

тип сфалерита характерен для бинарных соединений, в молекулах которых суммарное число валентных электронов такое же, как и у углерода. Такой структурой обладают, в частности, SiC, BN (кубическая форма), AlP, InAs, InSb, GaAs, CuCl. Сумма внешних электронов атомов, входящих в молекулы этих соединений равна 8.

Строение другой модификации ZnS — вюртцита — показано на рис. 1.86*б*. В представленном фрагменте решетки атомы одного вида располагаются в углах шестигранной призмы, в центрах ее верхней и нижней граней и внутри трех из шести трехгранных призм, составляющих рассматриваемую шестигранную призму. Атомы другого вида находятся на боковых ребрах всех шести указанных трехгранных призм, а также внутри тех из них, где имеются атомы другого элемента.

Расположение частиц в решетке вюртцита таково, что каждый атом одного элемента окружен тетраэдрически четырьмя атомами другого элемента. Таким образом, по ближайшему окружению структуры вюртцита и сфалерита не отличаются.

Аналогично вюртциту построены кристаллы льда. Если заменить атомы цинка и серы в вюртците молекулами воды, то получим структуру льда. Фрагмент этой структуры показан на рис. 1.87. Каждая молекула в кристалле льда соединена водородными связями с четырьмя другими. Водородные связи молекул имеют тетраэдрическую направленность, обусловленную тетраэдрическим расположением sp^3-гибридных орбиталей атома кислорода, две из которых дают ковалентную связь с

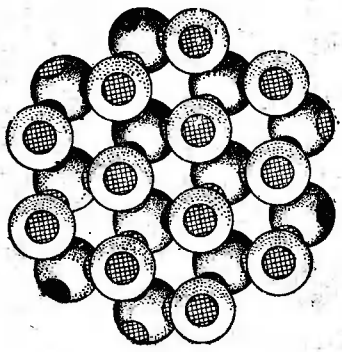


Рис. 1.87 Структура льда.

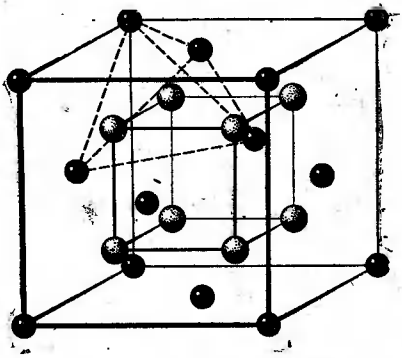


Рис. 1.88. Структура флуорита.
Светлые шары — ионы F^-; темные — ионы Ca^{2+}

атомами водорода, а две другие заняты неподеленными электронными парами, которые притягиваются ионами водорода соседних молекул H_2O. На рис. 1.87 черные кружки показывают положение водорода, а штриховка — область, где сосредоточен отрицательный заряд.

Как видно из рис. 1.87, кристаллическая структура льда имеет полости, что обусловливает его низкую плотность, меньшую плотности воды. Полости в кристаллической решетке льда могут заполняться другими молекулами, например CH_4, H_2S, одноатомными молекулами благородных газов, в результате чего образуются своеобразные химические соединения. Соединения, получаемые в результате включения в полости кристаллической решетки молекул других соединений, называют *клатратами*.

Выше были описаны несколько структурных типов соединений общей формулы AB, т. е. на один атом одного вида приходится один атом другого вида. Приведем теперь два примера структур соединений AB_2.

В структуре флуорита CaF_2 (рис. 1.88) 8 ионов фтора, расположенных в вершинах куба, находятся в окружении 14 ионов кальция, 8 из которых занимают вершины и 6 — центры граней большого куба. Каждый ион фтора окружен тетраэдрически четырьмя ионами кальция (на рис. 1.88 показан пунктиром один тетраэдр). В изображенной элементарной ячейке ионов кальция больше, чем ионов фтора. Однако все ионы фтора принадлежат только данной ячейке, поскольку они находятся внутри нее. Все ионы кальция, наоборот, принадлежат не только данной ячейке, но и другим соседним. Ионы, находящиеся в вершинах куба, одновременно «обслуживают» 8 ячеек, а ионы, расположенные в центрах граней, «обслуживают» 2 соседние ячейки. Таким образом, на 8 ионов фтора приходится в среднем $8(1/8) + 6(1/2) = 4$ иона кальция, что и соответствует формуле CaF_2.

Другой распространенной структурой соединений вида AB_2 является структура рутила TiO_2 (рис. 1.89). В элементарной

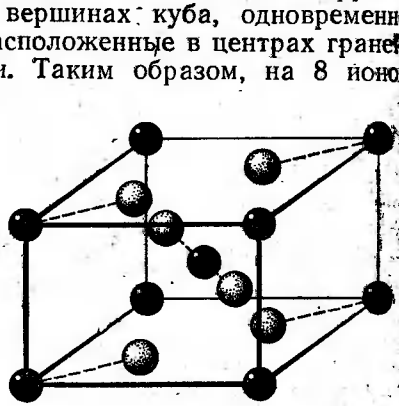


Рис. 1.89. Структура рутила.
Светлые шары — атомы O, темные — атомы Ti.

ячейке рутила атомы титана образуют объемноцентрированный прямоугольный параллелепипед с квадратным основанием — искаженный куб. Атомы кислорода расположены на диагоналях. В данной структуре каждый атом титана окружен 6 атомами кислорода, образующими вокруг него правильный октаэдр, а каждый атом кислорода находится в центре равнобедренного треугольника из трех атомов титана. Таким образом, координационные числа титана и кислорода в данной структуре равны соответственно 6 и 3.

5. Дефекты в кристаллах. Кристаллическая решетка со строго определенными параметрами и повторением совершенно одинаковых элементарных ячеек является условной схемой, от которой в действительности всегда бывают отклонения. Вполне упорядоченное расположение частиц отвечает *идеальным кристаллам,* к которым более или менее приближаются встречающиеся в природе и получаемые искусственно *реальные кристаллы.*

Отклонения от идеального расположения атомов в кристаллах называют *дефектами.* Они оказывают большое, иногда решающее влияние на свойства кристаллических веществ.

Неправильное расположение отдельных атомов в кристаллической решетке создает *точечные дефекты.* В кристалле, состоящем из одинаковых атомов, например в кристалле металла, в каком-то участке решетки может отсутствовать один из атомов. На его месте будет полость, вокруг нее — искаженная структура (рис. 1.90*а*). Такой дефект называется *вакансией.* Если же атом данного вещества или атом примеси попадает между атомами в узлах решетки (рис. 1.90*б*), то возникает *дефект внедрения.*

В ионных кристаллах, в которых должна соблюдаться электронейтральность, образование дефектов связано с перераспределением зарядов. Так, появление вакансии катиона сопровождается возникновением вакансии аниона (рис. 1.91*а*); такой тип дефекта в ионном кристалле называется *дефектом Шоттки.* Внедрение иона в междоузлие сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, которую можно рассматривать как центр заряда противоположного знака (рис. 1.91*б*); такой дефект называют *дефектом Френкеля.*

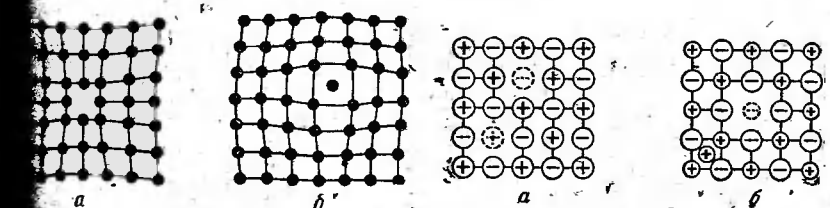


Рис. 1.90. Точечные дефекты в металлической кристаллической решетке:
а — вакансия; *б* — дефект внедрения.

Рис. 1.91. Точечные дефекты в ионных кристаллах:
а — дефект Шоттки; *б* — дефект Френкеля; пунктиром показаны вакансии.

Точечные дефекты возникают по разным причинам, в том числе и в результате теплового движения частиц. Вакансии (а также дефекты внедрения) могут перемещаться по кристаллу — в пустоту попадает соседний атом, его место освобождается и т. д. Перемещением вакансий объясняется диффузия в твердых телах и *ионная проводимость* кристаллов солей и оксидов, которые становятся заметными при высоких температурах.

Дефекты Френкеля всегда образуются в результате перемещения катионов, они обычно значительно меньше анионов и легче внедряются в решетку. Такие дефекты интенсивно образуются, например в AgBr; концентрация ионов Ag^+ в междоузлиях кристаллов этой соли при 210 и 300 °С составляет соответственно 0,076 и 0,4%. Возникновению дефектов Френкеля способствует малый радиус катионов и легкая деформируемость, т. е. высокая поляризуемость, анионов. Наоборот, дефекты Шоттки характерны для соединений, катионы и анионы которых имеют примерно одинаковые размеры и мало поляризуемы, что затрудняет их внедрение.

Отсутствие одного из элементов соединения в некоторых узлах его кристаллической решетки обусловливает изменение его состава — *отклонение от стехиометрии* *. Известен ряд веществ, в кристаллах которых дефектов Шоттки так много, что отклонения от стехиометрии легко определяются химическим анализом. В зависимости от условий получения и роста кристаллов число вакансий может быть различным, поэтому *нестехиометрические соединения* обычно имеют непостоянный состав. К числу таких веществ относятся хорошо изученные оксид и карбид титана. Их состав можно выразить в общем виде формулами TiO_x, $x = 0{,}70 \div 1{,}30$ и TiC_x, $x = 0{,}60 \div 1{,}00$.

Отклонения от стехиометрии могут быть связаны и с дефектами внедрения; возможны также различные комбинации двух рассмотренных механизмов. Исследования позволили выявить среди неорганических веществ огромное число нестехиометрических соединений, таковыми, в частности, являются большинство оксидов, нитридов, гидридов, карбидов и силицидов *d*-элементов.

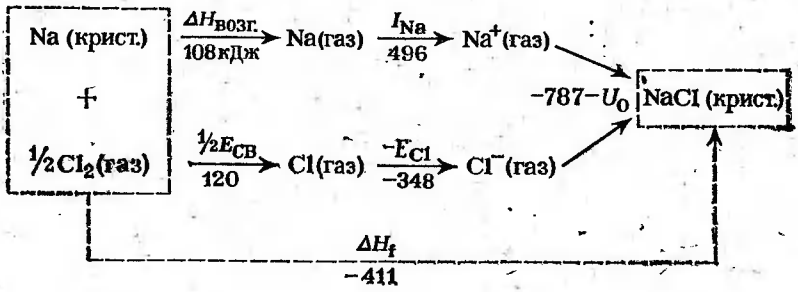
6. Энергия кристаллической решетки. Важной энергетической характеристикой кристаллов является энергия кристаллической решетки. U_0, измеряемая работой, которую необходимо совершить для разделения кристалла на ионы и удаления их на бесконечно большое расстояние друг от друга. Эту величину обычно относят к молю вещества.

Энергия кристаллических решеток может быть найдена из экспериментальных данных. Для этого требуется знание энергетических эффектов ряда процессов, совокупность которых может быть представлена схемой, называемой *циклом Борна — Габер*

---

* *Стехиометрия* — учение о составе веществ, основанное на законах постоянства состава, эквивалентов и кратных отношений (*законы стехиометрии*).

Разберем этот цикл для процесса образования хлорида натрия:



Согласно представленному циклу процесс образования кристаллического хлорида натрия из твердого металлического натрия и газообразного хлора возможен по двум путям. Первый путь состоит в превращении натрия и хлора в состояние ионов Na^+ и Cl^- и образовании из них твердого хлорида натрия. В соответствии с определением понятия «энергия кристаллической решетки» при образовании NaCl из газообразных ионов выделяется энергия, равная по абсолютной величине U_0. Для получения ионов натрия требуется перевести металлический натрий в газообразное состояние. На это затрачивается теплота возгонки $\Delta H_{возг.}$. Затем нужно подвергнуть атомы ионизации, что требует энергии ионизации I_{Na}. Для получения ионов хлора необходимо сначала разорвать связь в молекуле Cl_2 (на получение 1 моль Cl потребуется $^1/_2E_{св}$), затем к атому хлора нужно присоединить электрон, оторванный от атома натрия; при этом выделяется энергия сродства к электрону E_{Cl}. Все указанные здесь величины могут быть измерены.

Второй путь состоит в непосредственном получении кристаллического NaCl из газообразного хлора и кристаллического натрия. Тепловой эффект данного процесса сравнительно легко может быть измерен — это теплота образования хлорида натрия из простых веществ ΔH_f.

Согласно закону сохранения энергии, тепловой эффект не зависит от пути, по которому проходит процесс, а определяется только начальным и конечным состоянием системы. Поскольку в обоих рассмотренных вариантах процесса конечное и начальное состояния одинаковы, то суммарный энергетический эффект первого пути равен тепловому эффекту второго, т. е. теплоте образования NaCl из простых веществ. Таким образом, можно записать:

$$\Delta H_f = \Delta H_{возг} + I_{Na} + {}^1/_2E_{св} - E_{Cl} - U_0$$

откуда

$$U_0 = -\Delta H_f + \Delta H_{возг} + I_{Na} + {}^1/_2E_{св} - E_{Cl} \qquad (1.67)$$

Значения энергии кристаллической решетки для некоторых соединений, найденные из экспериментальных данных, приведены в

Таблица 1.15. Энергия кристаллических решеток некоторых соединений (кДж/моль)

Катион	Анион					
	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	O^{2-}	S^{2-}
Li^+	1033	845	799	741	2941	—
Na^+	916	787	741	690	2607	—
K^+	812	707	678	640	2356	—
Rb^+	778	686	661	623	2276	—
Cs^+	749	653	632	602	2205	—
Be^{2+}	3456	2983	2895	2803	4519	—
Mg^{2+}	2883	2489	2414	2313	3933	3255
Ca^{2+}	2582	2197	2125	2038	3523	3021
Sr^{2+}	2427	2109	2046	1954	3310	2874
Ba^{2+}	2283	1958	1937	1841	3125	2745
Zn^{2+}	3004	2686	2648	2594	4058	3565
Cd^{2+}	2770	2502	2481	2356	3812	3356
Hg^{2+}	—	2904	2611	2636	3933	3523
Pb^{2+}	2469	2234	2209	2079	3556	3063
Mn^{2+}	—	2464	2322	2268	3849	3519
Cu^{2+}	—	2761	2728	—	4142	3724

табл. 1.15. Как видно, для солей, состоящих из однозарядных ионов, это значения порядка 800 кДж/моль; для веществ, содержащих многозарядные ионы, они значительно больше.

Известны различные методы теоретического вычисления энергии кристаллической решетки. Наиболее прост расчет по уравнению, предложенному в 1943 г. А. Ф. Капустинским:

$$U = \frac{\alpha \nu Z_к Z_a}{r_к + r_a}\left(1 - \frac{\rho}{r_a + r_к}\right)$$

где Z и r — заряды и радиусы ионов (индексы к и а относятся к катиону и аниону); α и ρ — константы; если U выражено в кДж/моль, а r в пм, то $\alpha = -1214$, $\rho = 34{,}5$; ν — суммарное число ионов в химической формуле кристалла.

3.3. ЖИДКОЕ И АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЯ

1. Строение жидкостей. Жидкое агрегатное состояние является промежуточным между кристаллическим и газообразным. При высоких температурах свойства жидкости приближаются к свойствам неидеального газа, при низких — к свойствам кристаллического вещества.

Максимальное сходство жидкости с твердым веществом наблюдается вблизи точки кристаллизации. Изменение свойств вещества при его отвердевании (плавлении), как правило, невелико. На примере некоторых металлов это видно из данных табл. 1.16, в которой приводятся относительные изменения объема V теплоемкости c и коэффициентов сжимаемости $\varkappa$ при плавлении, а также

теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ некоторых металлов. Аналогичная закономерность наблюдается для самых различных веществ (а не только для металлов) и для многих других свойств. Так, для большинства веществ изменение объема при кристаллизации составляет около 10%. Это означает, что межчастичное расстояние меняется всего лишь на ~3%, т. е. расположение частиц в жидкости близко к их расположению в кристалле. Близость же теплоемкостей жидкого расплавленного и отвердевшего вещества свидетельствует о сходстве теплового движения частиц в жидких и твердых телах. Их энергетическое сходство в точке плавления подтверждается и тем, что в отличие от теплот парообразования $\Delta H_{пар}$ топлоты плавления $\Delta H_{пл}$ невелики. Так, для HI $\Delta H_{пар} = 21$, а $H_{пл} = 2{,}9$ кДж/моль (см. также табл. 1.16). Это свидетельствует, что в жидкости, по крайней мере вблизи точки кристаллизации, свойственное кристаллам упорядоченное расположение частиц утрачивается лишь частично. Представления, основанные на близости жидкости к кристаллу, впервые выдвинул Я. И. Френкель (1934 г.).

Наличие в жидкости пространственного упорядочения молекул подтверждается и многими другими фактами, в частности экспериментальными данными по рассеянию света, дифракции рентгеновского излучения, нейтронов и электронов. Дебаеграммы жидкостей, изученных при температурах, близких к температурам кристаллизации, сходны с рентгенограммами кристаллов, они отличаются лишь размытостью колец, которая возрастает с повышением температуры. Рентгеноструктурные исследования показали, что в жидкостях, состоящих из многоатомных молекул, наблюдается не только упорядоченное расположение молекул, но и известная закономерность во взаимной ориентации частиц. Эта ориентация усиливается для полярных молекул и при формировании водородной связи.

Правильное расположение частиц в идеальном кристалле сохраняется во всей кристаллической решетке — в кристаллах существует *дальний порядок*. В жидкости упорядоченное расположение частиц в какой-то мере сохраняется только в ближайшем окружении рассматриваемой молекулы, т. е. для жидкостей характерен *ближний порядок* (более или менее нарушенный). В том случае,

Таблица 1.16. Некоторые характеристики металлов в точке плавления

Металл	$t_{пл}$, °C	$\frac{V_ж - V_к}{V_к} 100$	$\frac{c_ж - c_к}{c_к} 100$	$\frac{\varkappa_ж - \varkappa_к}{\varkappa_к} 100$	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль
Cd	321	4,7	3,4	30,0	6,2
Hg	—39	3,6	—2,4	6,4	2,3
Pb	327	4,8	7,7	8,3	5,0
Sn	232	2,8	—6,3	21	6,9

когда кристаллизация требует значительной «переупаковки» частиц, ее осуществление затруднено. Это обусловливает возможность переохлаждения жидкости — охлаждения ее до температуры ниже точки плавления.

Из жидких тел для неорганической химии наибольший интерес представляют вода и водные растворы электролитов, поэтому мы подробнее остановимся на их строении.

2. Структура воды. Как уже указывалось, молекулы H_2O в кристаллической решетке льда связаны друг с другом водородными связями. Кристаллическая структура льда весьма далека от плотнейшей упаковки. При плотнейшей упаковке молекул H_2O лед имел бы плотность 2,0 г/см^3, тогда как в действительности плотность льда равна 0,9 г/см^3.

Бернал и Фаулер (Англия), впервые тщательно проанализировавшие результаты рентгеноструктурного исследования воды, в 1933 г. установили, что в воде остаются фрагменты структуры льда. Для большей части молекул в жидкой воде сохраняется тетраэдрическое окружение, которое они имели в структуре льда: *среднее координационное число* молекул в жидкой воде близко к четырем, так, при 2, 30 и 83 °С оно равно соответственно 4,4; 4,6 и 4,9. Большая часть водородных связей, соединяющих молекулы H_2O в кристаллической решетке льда, сохраняется и в воде: доля разорванных водородных связей при 0, 25, 60 и 100 °С составляет соответственно около 9, 11, 16 и 20%.

Наличие элементов кристаллической структуры наряду с большим дипольным моментом молекулы H_2O обусловливает очень большое значение относительной диэлектрической проницаемости воды ε; при 25 °С она равна 79,5. Таким образом, взаимодействие между заряженными частицами в водной среде приблизительно в 80 раз слабее, чем в вакууме. Благодаря этому все ионные соединения в водных растворах диссоциируют. В отличие от растворителей с меньшим значением ε диссоциация в водной среде является практически полной. В водном растворе диссоциируют на ионы также многие соединения с полярной связью в молекулах, такие, как галогеноводороды, H_2S и др., хотя для подобных соединений степень диссоциации может не равняться 100%.

3. Растворы электролитов. Большинство неорганических соединений в растворах в значительной степени диссоциировано на ионы. Наличие ионов в растворах электролитов обусловливает их электропроводность, быстрое протекание обменных реакций и многие другие особенности.

Причиной, вызывающей распад растворенного вещества на ионы, является интенсивное взаимодействие ионов с молекулами растворителя — *сольватация* ионов. Частным случаем сольватации ионов является *гидратация* — взаимодействие с водой.

Впервые на значение взаимодействия между растворенным веществом и растворителем указал в 60-х годах прошлого века Д. И. Менделеев, выдвинувший *химическую теорию растворов*.

Согласно этой теории водные растворы содержат ряд неустойчивых, превращающихся друг в друга соединений растворенного вещества с водой — *гидратов*. Применив физико-химические методы исследования, Д. И. Менделеев доказал существование подобных соединений в жидкой фазе (в системах $H_2SO_4 - H_2O$, $C_2H_5OH - H_2O$, $CH_3OH - H_2O$). Действительно, теперь мы узнаем, что в растворах содержатся относительно устойчивые молекулярные группы, образованные молекулами растворителя и растворенного вещества. По мере уменьшения полярности растворителя стремление к образованию молекулярных соединений снижается. Нередко связь между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества сохраняется и в твердом состоянии — при кристаллизации из раствора часто выделяются *кристаллосольваты*. Примерами таких веществ являются $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $LiClO_4 \cdot 4CH_3OH$, $AlBr_3 \cdot C_6H_6$.

Представление о гидратации ионов, введенное в науку в 1890 г. И. А. Каблуковым и В. А. Кистяковским и объединившее теорию электролитической диссоциации Аррениуса с химической теорией растворов Д. И. Менделеева, оказалось чрезвычайно плодотворным для объяснения свойств растворов электролитов.

Интенсивность взаимодействия ионов с молекулами воды может быть охарактеризована *теплотой гидратации* $\Delta H_г$ — количеством теплоты, которое выделяется при переводе моля ионов из вакуума в водный раствор. Величина $\Delta H_г$ может быть найдена из экспериментальных данных; имеются также методы теоретического расчета.

Для расчета $\Delta H_г$ по экспериментальным данным нужно знать энергию кристаллической решетки U_0 и теплоту растворения $\Delta H_р$. Процесс растворения соли можно мысленно разбить на две стадии: разрушение кристаллической решетки на ионы, сопровождающееся поглощением теплоты, равной U_0, и гидратацию, в результате которой выделяется теплота $\Delta H_г$. Очевидно, тепловой эффект растворения соли равен алгебраической сумме этих величин:

$$\Delta H_р = \Delta H_г + U_0$$

откуда

$$-\Delta H_г = U_0 - \Delta H_р \qquad (1.68)$$

При расчете по уравнению (1.68) получается сумма теплот гидратации ионов обоих видов, образующих соль,— катионов и анионов. Для нахождения теплот гидратации отдельных ионов эту величину нужно разделить на составляющие для катионов и анионов; выбор правильного метода разделения представляет довольно трудную задачу. В 1977 г. С. И. Дракиным было установлено, что теплоту гидратации отдельных ионов можно довольно точно определить как сумму

$$\Delta H_г = \Delta H_{г(1)} + \Delta H_{г(2)} + A_c \qquad (1.69)$$

Таблица 1.17. Теплоты гидратации ионов

Ион	$\Delta H_г$, кДж/моль	Ион	$\Delta H_г$, кДж/моль	Ион	$\Delta H_г$, кДж/моль
Li^+	—587	Cl^-	—312	Sr^{2+}	—1579
Na^+	—473	Br^-	—281	Ba^{2+}	—1441
K^+	—389	I^-	—241	Al^{3+}	—4877
Rb^+	—364	Be^{2+}	—2619	Sc^{3+}	—4130
Cs^+	—340	Mg^{2+}	—2058	Y^{3+}	—3788
F^-	—452	Ca^{2+}	—1712	La^{3+}	—3473

где $\Delta H_{г(1)}$ — тепловой эффект взаимодействия иона с ближайшими молекулами воды; $\Delta H_{г(2)}$ — тепловой эффект взаимодействия иона с остальными молекулами воды; A_c — работа разрыва водородных связей при образовании полости, занимаемой ионом в растворе.

Для первого слагаемого уравнения (1.68) известны экспериментальные значения (определены тепловые эффекты взаимодействия ионов с молекулами воды в газовой фазе), два других слагаемых можно рассчитать с точностью 5—10 кДж/моль. Для иона Na^+ было получено $\Delta H_г = -473$ кДж/моль. Зная $\Delta H_г$ иона одного вида и суммарные $\Delta H_г$ для солей, можно найти $\Delta H_г$ других ионов (табл. 1.17).

Большинство ионов в растворе прочно связывается с окружающими их молекулами воды, образуя *гидратные комплексы*, которые нередко сохраняются при выделении соли из раствора в виде *кристаллогидратов*. Например, рентгеноструктурный анализ таких соединений, как $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaSO_4 \cdot 10H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$, показывает, что в них содержатся комплексные ионы $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Na(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$.

4. Аморфное состояние. Аморфные вещества отличаются от кристаллических *изотропностью*, т. е. подобно жидкости одинаковыми значениями данного свойства при измерении в любом направлении внутри вещества. Переход аморфного вещества из твердого состояния в жидкое не сопровождается скачкообразным изменением свойств — это второй важный признак, отличающий аморфное состояние твердого вещества от кристаллического состояния. Так, в отличие от кристаллического вещества, имеющего определенную *температуру плавления* $T_{пл}$, при которой происходит скачкообразное изменение свойств (рис. 1.92*а*), аморфное вещество характеризуется *интервалом размягчения* ($T_a - T_b$) и непрерывным изменением свойств (рис. 1.92*б*). Этот интервал в зависимости от природы вещества может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов.

Аморфные тела менее устойчивы, чем кристаллические. Любое аморфное тело в принципе должно кристаллизоваться и этот про-

цесс должен быть экзотермическим. Поэтому теплота образования аморфного вещества всегда меньше теплоты образования кристаллического (из одних и тех же исходных веществ). Так, теплоты образования аморфной и кристаллической модификаций B_2O_3 из простых веществ равны соответственно —1254 и —1273 кДж/моль. Этот пример подтверждает также сравнительно небольшую разницу в структуре кристаллов и аморфных веществ, а одинаковый порядок значений теплоты перехода (в данном примере она равна 19 кДж/моль) с теплотами плавления подтверждает сходство аморфного состояния с жидким.

Часто аморфные и кристаллические формы — это различные состояния одного и того же вещества. Так, известны аморфные формы ряда простых веществ (серы, селена и др.), оксидов (B_2O_3, SiO_2, GeO_2 и др.). Вместе с тем многие аморфные вещества, в частности большинство органических полимеров, закристаллизовать не удается.

На практике кристаллизация аморфных веществ наблюдается очень редко, так как структурные изменения затормаживаются из-за большой вязкости твердых тел. Поэтому, если не прибегать к специальным средствам, например к длительному высокотемпературному воздействию, переход в кристаллическое состояние протекает с исчезающе малой скоростью. В подобных случаях можно считать, что вещество в аморфном состоянии практически вполне устойчиво.

Рассматривая аморфное тело как переохлажденную жидкость, «оцепеневшую» из-за очень большой вязкости, следует помнить, что в отличие от жидкостей в аморфном веществе обмен между соседними частицами практически не происходит. Большая вязкость расплавов затрудняет движение и переориентировку молекул, что препятствует образованию зародышей твердой фазы. Поэтому при быстром охлаждении жидкостей (расплавов) они затвердевают не в кристаллическом, а в аморфном состоянии.

Типичными аморфными телами являются силикатные стекла, поэтому часто аморфное состояние называют *стеклообразным*, понимая под стеклом аморфно (т. е. без кристаллизации) застывший

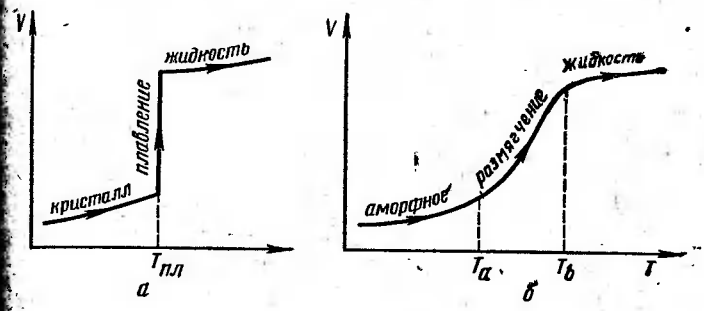


Рис. 1.92. Изменение объема при нагревании кристаллических (*а*) и аморфных (*б*) веществ.

расплав. Вследствие огромной вязкости стекол они сохраняются тысячелетиями без видимых признаков кристаллизации. В то же время многие жидкие вещества трудно получить в стеклообразном состоянии.

Чем симметричнее сами частицы, чем симметричнее они расположены и чем меньше связь между ними в жидком состоянии, тем больше оснований предполагать, что охлаждение жидкости приведет к ее кристаллизации. Действительно, расплавленные металлы, расположение атомов которых близко к плотной упаковке, легко кристаллизуются, а расплавленные силикаты часто переходят в стеклообразное состояние. Органические соединения, содержащие много гидроксильных групп (например, глицерин), в отличие от углеводородов, затвердевая, обычно не кристаллизуются — сказывается влияние водородных связей.

● ● ●

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Глава 4

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Химическая термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает: 1) переход энергии из одной формы в другую, от одной части системы * к другой; 2) энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы; 3) возможность и направление самопроизвольного протекания процессов. Наряду с учением о строении вещества, термодинамика является теоретической основой современной неорганической химии.

В любом процессе соблюдается *закон сохранения энергии*. Этот закон выражается равенством

$$Q = \Delta U + A \qquad (2.1)$$

которое означает, что если к системе (веществу или совокупности веществ) подводится *теплота* Q, то в общем случае она расходуется на изменение *внутренней энергии* ΔU и на совершение *работы* A. Под внутренней энергией системы U подразумевается общий ее запас (включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов в атомах, внутриядерную энергию и т. д., т. е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом). Под величиной A имеют в виду работу против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, электрическое поле, магнитное поле и т. д.).

Работу A, совершаемую системой при переходе из состояния 1 в состояние 2, удобно представить в виде суммы

$$A = A' + \int_1^2 p\,dV \qquad (2.2)$$

* *Системой* называют тело или группу тел, находящихся во взаимодействии с окружающей средой и мысленно обособляемых от нее. Систему, которая имеет постоянный объем и рассматривается как лишенная возможности обмена веществом и энергией с окружающей средой, называют *изолированной*.

где A' — работа против всех сил, действующих на систему, кроме внешнего давления p.

Если изучаемая система находится только под действием давления, то равенство примет вид

$$A = \int_1^2 p\,dV \tag{2.3}$$

В частности, для изобарного процесса ($p = \text{const}$)

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \tag{2.4}$$

где ΔV — изменение объема в процессе.

Для химической реакции величина ΔV будет равна сумме объемов продуктов реакции за вычетом суммы объемов исходных веществ. Так, для процесса

$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots = d\text{D} + e\text{E} + \ldots$$

$$\Delta V = \sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{исх}} = (dV_{\text{D}} + eV_{\text{E}} + \ldots) - (aV_{\text{A}} + bV_{\text{B}} + \ldots)$$

где V_{A}, V_{B}, ..., V_{D}, V_{E} — мольные объемы веществ A, B, ..., D, E ...

Для изобарного процесса равенство (2.1) примет вид

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \tag{2.5}$$

Сумму внутренней энергии и произведения объема вещества на внешнее давление называют *энтальпией* и обозначают буквой H:

$$H = U + pV \tag{2.6}$$

Энтальпия подобно объему, давлению, температуре и внутренней энергии является функцией (характеристикой) состояния системы. Научное и практическое значение имеет разность $\Delta H = H_2 - H_1$, т. е. изменение энтальпии в ходе процессов.

4.2. ТЕРМОХИМИЯ

Химические процессы протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты: первые называются *экзотермическими*, вторые *эндотермическими*.

Количество выделенной (или поглощенной) теплоты называют *тепловым эффектом* процесса *.

Изучением тепловых эффектов химических процессов занимается *термохимия*.

Почти все процессы протекают или при постоянном объеме, т. е. в закрытом сосуде (например, в автоклаве), или при постоянном давлении, т. е. в открытом сосуде (например, в колбе), причем подавляющее их большинство проводится при $p = \text{const}$. Изобарный режим (как правило $p = 101$ кПа) является типичным для

* В дальнейшем ради краткости наряду с термином «тепловой эффект (процесса)» будет употребляться и термин «теплота» (процесса).

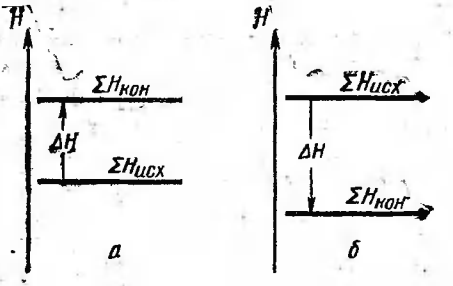


Рис. 2.1. Энтальпийная диаграмма для эндотермического процесса $\Delta H > 0$ (*а*) и для экзотермического процесса $\Delta H < 0$ (*б*).

лабораторных и промышленных процессов. Поэтому обычно рассматривают тепловой эффект при $p, T = \text{const}$, т. е. разность энтальпий ΔH*, характеризующую «теплоспособность» системы (рис. 2.1).

В соответствии с (2.6) для изобарного процесса имеем:

$$Q_p = \Delta H = \sum H_{\text{кон}} - \sum H_{\text{исх}} \qquad (2.7)$$

Тепловой эффект изохорных процессов равен:

$$Q_V = \Delta U = \sum U_{\text{кон}} - \sum U_{\text{исх}} \qquad (2.8)$$

Из приведенных уравнений видно, что $Q_p \neq Q_V$, таким образом, тепловой эффект реакции зависит от условий ее протекания.

Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции при постоянных давлении и температуре (ΔH процесса), называются *термохимическими уравнениями*. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным для экзотермических. Значение ΔH реакции (в кДж) указывают после уравнения реакции (через точку с запятой). Значение ΔH относят к числу молей веществ, участвующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами (часто они бывают дробными). Кроме того, в термохимических уравнениях отмечают состояние веществ: (к) — кристаллическое, (ж) — жидкое, (г) — газообразное, (р) — растворенное (считают, что раствор по свойствам не отличается от предельно разбавленного, если это не так, то указывают концентрацию). Если специально не оговорено, то ΔH приводится для стандартной температуры 25 °С (298,15 К) и стандартного давления 101 кПа (1 атм). В термохимических уравнениях между системами реагентов и конечных продуктов ставят знак равенства (а не стрелку). Слово «моль» в единицах измерения ΔH кДж/моль опускают (так как ΔH относится не к одному молю, если стехиометрический коэффициент не равен 1).

Так запись

$$^1/_2H_2\,(\text{г}) + {}^1/_2Cl_2\,(\text{г}) = HCl\,(\text{г}); \quad \Delta H = -92\ \text{кДж}$$

означает, что превращение 0,5 моль газообразного водорода и 0,5 моль газообразного хлора в 1 моль хлористого водорода при

* Вместо термина «тепловой эффект» или «теплота процесса» используют также термин «изменение энтальпии в процессе» или сокращенно «энтальпия процесса» (для процессов при p-const).

25 °С и 101 кПа сопровождается выделением 92 кДж теплоты *.

Изменение энтальпии ΔH может быть найдено не только для химических реакций, но и для других процессов, в частности для фазовых переходов. *Фаза* — однородная, т. е. имеющая одинаковые свойства во всех своих точках, часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Например, в растворе с осадком одного соединения имеются две фазы: твердая — осадок и жидкая — раствор. Понятие фазы не следует смешивать с понятием о веществе. В приведенном примере раствор может состоять из многих веществ, но это одна фаза. *Фазовыми переходами* называют превращения одной фазы в другую. К фазовым переходам относятся такие процессы, как плавление, испарение, возгонка и обратные процессы — затвердевание, конденсация, сублимация, а также переход кристаллического вещества в другую форму.

Для измерения тепловых эффектов применяют калориметры. В простейшем случае калориметр представляет сосуд, окруженный оболочкой из плохо проводящего тепло материала. В сосуд помещают вещество с известной теплоемкостью. Если допустить отсутствие теплообмена между калориметром и окружающей средой (для этого изучаемый процесс нужно проводить как можно быстрее), то

$$\Delta H = C\,\Delta T \qquad (2.9)$$

где C — теплоемкость калориметрического сосуда и исследуемого вещества; ΔT — изменение температуры.

4.3. ЗАКОН ГЕССА

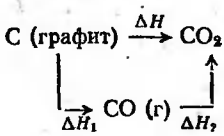
Основной закон термохимии был сформулирован русским ученым Г. И. Гессом (1940 г.): если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от путей получения (например, от вида промежуточных продуктов) суммарный тепловой эффект будет одним и тем же, иными словами, тепловой эффект процесса зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. Закон Гесса справедлив для процессов, происходящих при постоянном объеме системы ($V = \text{const}$) или при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Предполагается также, что температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова ($T = \text{const}$) и что система не совершает никакой работы, кроме работы против внешнего давления, связанной с изменением объема при $p = \text{const}$. Смысл закона Гесса покажем на примере получе-

* В примерах значение ΔH дано округленно с точностью до 1 кДж.

ния диоксида углерода из графита:

$$C\ (\text{графит}) + {}^1/_2O_2\ (г) = CO\ (г);\quad \Delta H_1$$
$$CO\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) = CO_2\ (г);\quad \Delta H_2$$
$$C\ (\text{графит}) + O_2\ (г) = CO_2\ (г);\quad \Delta H$$

Представим эти реакции следующей схемой:



Очевидно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

или

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 + (-\Delta H) = 0 \qquad (2.10)$$

Это означает, что если все три процесса удовлетворяют требованию $T_{\text{исх}} = T_{\text{кон}}$ и $p_{\text{исх}} = p_{\text{кон}}$, то независимо от того, сгорает графит сразу в CO_2 или сначала в CO, а затем CO в CO_2, тепловой эффект будет одним и тем же. Из (2.10), в частности, следует, что

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 \qquad (2.11)$$

Измерив ΔH и ΔH_2, можно рассчитать величину ΔH_1, которую опытным путем найти сложно (при сгорании C в общем случае получается смесь CO и CO_2 и каким именно образом выделяемая теплота распределяется между CO и CO_2 решить трудно).

Из закона Гесса, который является одним из следствий закона сохранения энергии, вытекает ряд выводов. Наиболее важны из них два: 1) тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования, (ΔH_f) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ; 2) тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания (ΔH_c) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Первое следствие имеет общее значение, второе важно для органических соединений.

При алгебраическом суммировании теплот следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях.

Так, для реакции

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

$$\Delta H = [d\,\Delta H_f(D) + e\,\Delta H_f(E) + \ldots] - [a\,\Delta H_f(A) + b\,\Delta H_f(B) + \ldots] \qquad (2.12)$$

или

$$\Delta H = [a\,\Delta H_c(A) + b\,\Delta H_c(B) + \ldots] - [d\,\Delta H_c(D) + e\,\Delta H_c(E) + \ldots] \qquad (2.13)$$

Закон Гесса и его следствия не могут быть использованы для расчета тепловых эффектов процессов, если мы не условимся, какой смысл вкладывать в понятия теплота образования и теплота сгорания вещества.

Под *теплотой (энтальпией) образования* обычно понимают тепловой эффект образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 25 °С и 101 кПа (например, графит, ромбическая сера, белый фосфор, жидкий бром, белое олово, кристаллический иод). Так, энтальпией образования $KClO_3$ будет тепловой эффект реакции:

$$K(к) + {}^1/_2Cl_2(г) + {}^3/_2O_2(г) = KClO_3(к)$$

Далеко не всегда ΔH_f можно определить непосредственно. Так, нельзя провести приведенную реакцию получения $KClO_3$. Закон же Гесса дает возможность вычислить ΔH этой реакции из энтальпий других процессов.

Под *теплотой (энтальпией)* сгорания обычно подразумевают тепловой эффект сгорания 1 моль вещества до $CO_2(г)$, $H_2O(ж)$ (продукты окисления остальных элементов определяются конкретно в каждом случае).

Согласно приведенным определениям тепловой эффект реакции:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

в соответствии с (2.12) и (2.13) равен:

$$\Delta H = [\Delta H_f(CH_3COOC_2H_5) + \Delta H_f(H_2O)] - [\Delta H_f(CH_3COOH) + \Delta H_f(C_2H_5OH)]$$

или

$$\Delta H = \Delta H_c(CH_3COOH) + \Delta H_c(C_2H_5OH) - \Delta H_c(CH_3COOC_2H_5)$$

поскольку

$$\Delta H_c(H_2O) = 0$$

Как уже указывалось, обычно термодинамические величины определяют при *стандартных условиях* — температуре 25 °С (298,15 К) и давлении $p = 101$ кПа. Следует различать понятие о стандартных условиях, включающее стандартную температуру 25 °С и о *стандартном состоянии* вещества при $p = 101$ кПа и любой постоянной температуре. Для растворенных веществ за стандартное состояние принято состояние при мольной концентрации, равной единице; при этом предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора.

Определенные для веществ в стандартном состоянии стандартные энтальпии и другие стандартные термодинамические величины обозначают верхним индексом (°), нижним индексом указывают температуру, при которой они определены; например ΔH°_{298} (определена при 298,15 К; знаки, стоящие после запятой в индексе, обычно не указывают) или ΔH°_{1000} (определена при 1000 К). Такое единообразие делает расчеты строгими. *Стандартная энтальпия образования* вещества ΔH°_f — это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях.

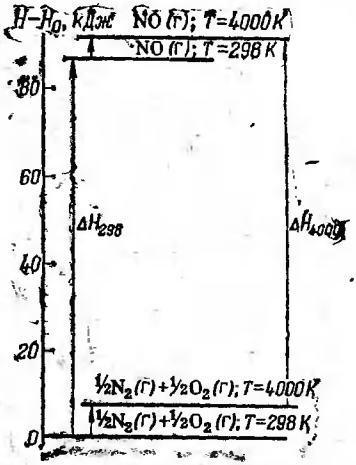


Рис. 2.2. Энтальпийная диаграмма для расчета влияния температуры на тепловой эффект реакций $\frac{1}{2}N_2$ (г) + $\frac{1}{2}O_2$ (г) = NO (г)

H_0 — сумма энтальпий исходных простых веществ при 298 К.

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы. Обычно в них приводят ΔH°_{f298} *.

Составление таких таблиц упрощает расчеты, так как путем комбинации нескольких сот известных величин можно получить значения ΔH° для десятков тысяч реакций, не прибегая к эксперименту.

Если надо определить тепловой эффект процесса при нестандартных температурах и давлениях, то в первом приближении можно принять, что изменения температуры и давления мало отражаются на величине ΔH. Малую чувствительность ΔH к изменению температуры можно показать на примере реакции

$$C\ (\text{графит}) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г)$$

для которой $\Delta H^\circ_{500} = 174$, а $\Delta H^\circ_{1500} = 165$ кДж, т. е. изменение температуры на 1000 °С изменяет тепловой эффект всего на 9 кДж. На рис. 2.2 приведен пример реакции образования NO (г) из N_2 (г) и O_2 (г). Так как разница энтальпий исходных веществ N_2 и O_2 при 298 и 4000 К (7 кДж) почти не отличается от этой величины для продукта реакции NO (5 кДж), то расход теплоты на синтез NO при температуре электрической дуги лишь на 2 кДж меньше соответствующей величины при комнатной температуре.

Следует, однако, иметь в виду, что в общем случае при большом перепаде температур нельзя принять, что $\Delta H \approx \text{const}$; в ряде процессов (в частности, для реакций в растворах) изменение ΔH с температурой может быть значительным и в узком интервале температур. В общем случае оно будет тем больше, чем больше сумма теплоемкостей продуктов реакции отличается от суммы теплоемкостей исходных веществ.

Действительно, строго говоря, $\Delta H_{T_2} \neq \Delta H_{T_1}$, причем справедливо соотношение

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{кон}}\, dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum (C_p)_{\text{исх}}\, dT = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p\, dT$$

* В дальнейшем для сокращения записи мы часто приводим значения, определенные при 298,15 К, без указания температуры.

или, в частности

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT \qquad (2.14)$$

где ΔC_p — алгебраическая сумма теплоемкостей реагентов (взятая с учетом стехиометрических коэффициентов). Так, для реакции

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

$$\Delta C_p = [d\,(C_p)_D + e\,(C_p)_E + \ldots] - [a\,(C_p)_A + b\,(C_p)_B + \ldots]$$

Уменьшаемое и вычитаемое в последнем равенстве часто мало отличаются друг от друга, т. е.

$$\Delta C_p \approx 0 \quad \text{и} \quad \Delta H_{T_2}^\circ \approx \Delta H_{T_1}^\circ \left(\Delta H_T^\circ \approx \Delta H_{298}^\circ\right)$$

Еще меньше влияние на ΔH оказывает давление, к тому же на практике возможный интервал давлений обычно сравнительно невелик. Так, для реакции

$$^1/_2N_2\,(г) + {}^3/_2H_2\,(г) = NH_3\,(г)$$

различие между значениями ΔH при $p = 101$ кПа и $p = 50\,500$ кПа составляет всего около 5%.

4.4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Химические реакции. Тепловые эффекты химических реакций изменяются в широких пределах. Теплоты образования веществ обычно составляют порядка 80—800 кДж/моль, сравнительно редко снижаясь до 40 и достигая 4000 кДж/моль и более (ΔH_{f298}° простых веществ по определению равны нулю). Теплоты сгорания, как правило, больше теплот образования и обычно превышают 400 кДж/моль. Если теплоты сгорания всех веществ отрицательны, то теплоты образования не всегда имеют отрицательное значение. Известны вещества, образование которых связано с поглощением теплоты.

В табл. 2.1 приведены значения стандартных теплот образования. С помощью таких таблиц можно проводить разнообразные расчеты. Так, на табл. 2.1 находим разность теплот образования H_2O (г) и H_2O (ж); она отвечает теплоте парообразования воды $\Delta H_{298}^\circ = 44{,}01$ кДж/моль.

К чисто химическим реакциям можно отнести и процесс распада ионных кристаллов на газообразные ионы, например

$$CsF\,(к) = Cs^+\,(г) + F^-\,(г); \quad \Delta H = 762 \text{ кДж}$$

Тепловой эффект такого рода процессов, как мы знаем, называется энергией кристаллической решетки. Приходится изучать и обратные процессы, а также реакции диссоциации молекул (радикалов) на атомы или ионы. К последним принадлежат процессы типа

$$N_2\,(г) = 2N\,(г); \quad \Delta H = 945 \text{ кДж}$$

Таблица 2.1. Стандартные теплоты образования некоторых веществ и ионов

Вещество	$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{f\,298}$, кДж/моль
AgBr (к)	—100,7	H_2O (г)	—241,82
Ag_2CO_3 (к)	—506,0	H_2O (ж)	—285,83
Al_2O_3 (к, α)	—1676	H_2S (г)	—21
$AsCl_3$ (ж)	—315	HgO (к, красный)	—90,9
$BaSO_4$ (к)	—1465	Li^+ (г)	682
C (алмаз)	1,83	LiCl (к)	—408,3
C (графит)	0	N (г)	472,7
CH_4 (г)	—74,8	NO (г)	90,2
CO (г)	—110,5	Na (г)	107,7
CO_2 (г)	—393,5	Na^+ (г)	604,4
C_2H_2 (г)	226,0	NaBr (к)	—361,4
$CaSO_4$ (к)	—1433	NaCl (к)	—411,1
CdO (к)	—259	NaF (к)	—574
Cl (г)	121,3	NaI (к)	—290,6
Cl^- (г)	—229,4	O (г)	249,2
Cs^+ (г)	460,0	O_3 (г)	142
CsF (к)	—555	OH^- (г)	—134,5
$CuSO_4$ (р)	—843,0	SO_2 (г)	—296,9
F (г)	79,5	$SrSO_4$ (к)	—1468
F^- (г)	—253,5	TiN (к)	—339
Fe_2O_3 (к)	—822,2	XeF_4 (к)	—251
H (г)	218,0	ZnO (к)	—350,6
H^+ (г)	1530,0	$ZnSO_4$ (р)	—1065
HCl (г)	—92,3		

К простейшим химическим процессам можно отнести и отрыв электрона от атома, например

$$Na\ (г) = Na^+\ (г) + e^-;\quad \Delta H = 497\ кДж$$

и его присоединение к атому, в частности

$$F\ (г) + e^- = F^-\ (г);\quad \Delta H = -333\ кДж$$

Энтальпии этих процессов отвечают соответственно первой энергии ионизации (натрия I_{Na}) и сродству к электрону (фтора E_F).

2. Фазовые переходы. Тепловые эффекты процессов перехода из одного агрегатного состояния в другое обычно значительно меньше таковых для химических реакций. В частности, теплоты парообразования (при 101 кПа) имеют значения порядка 40 кДж/моль (реже 100 и более кДж/моль), теплоты плавления, перехода из аморфного состояния в кристаллическое и превращения одной модификации в другую — порядка 4—20 кДж/моль. Значения теплот фазовых переходов для ряда веществ приведены в табл. 2.2. Теплоты парообразования велики для тугоплавких (высококипящих) веществ. Так, для W ($p = 101$ кПа) $\Delta H_{пар} \approx 770$ кДж/моль.

3. Процессы в растворах. Рассмотрим взаимодействие KBr и $AgNO_3$ в водном растворе. Его можно свести к процессу

$$Ag^+\ (р) + Br^-\ (р) = AgBr\ (к);\quad \Delta H = -85\ кДж$$

Таблица 2.2. Стандартные теплоты фазовых переходов некоторых веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{ф.\ п.,\ 298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{ф.\ п.,\ 298}$, кДж/моль
Парообразование ($\Delta H^\circ_{пар}$)		**Сублимация ($\Delta H^\circ_{субл}$)**	
Ag	251 (2440 K)*	$BiCl_3$	—116
AsF_3	35	I_2	—62
Br_2	32 31 (331 K)	Tl	—181
H_2O	44,0 40,9 (373 K)	**Переход из аморфного состояния в кристаллическое ($\Delta H^\circ_{кр}$)**	
Плавление ($\Delta H^\circ_{пл}$)		B_2O_3	—25
$AlBr_3$	11 (370,6 K)	$H_2SeO_4 \cdot H_2O$	—20
BF_3	2,0 (145 K)	Sb	—11
SO_3	23	Te	—11
		Полиморфное превращение ($\Delta H_{пол}$)	
		As_2O_3 (кубич. → → монокл.)	—6
		C (графит → алмаз)	1,8
		Sn (серое → белое)	—2,1

* В скобках указана температура в тех случаях, когда она отличается от 25 °C.

и тем самым считать, что тепловой эффект реакции не зависит от природы аниона соли серебра и катиона бромида. Это допущение справедливо при условии, что оба реагента полностью диссоциированы; последнее обеспечивается достаточным разбавлением растворов (символ «р» и означает весьма большое разбавление *).

Подобным образом теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием не зависит от их природы, в любом случае взаимодействие сводится к реакции

$$H^+(р) + OH^-(р) = H_2O(ж);\quad \Delta H^\circ_{298} = -56\ кДж$$

Иная закономерность наблюдается для нейтрализации слабых кислот или (и) слабых оснований. В этом случае теплота нейтрализации меньше, так как ионизация кислоты (основания) требует затраты энергии.

Термохимические расчеты для реакций в растворах целесообразно проводить не по теплотам образования молекул, а по теплотам образования ионов. Однако измерить теплоты образования для отдельных ионов невозможно, так как ионам одного знака всегда сопутствуют ионы противоположного знака. Поэтому условились для ионов ввести начало отсчета, приняв ΔH°_f одного из них

* Часто применяют символ «aq».

Таблица 2.3. Стандартные теплоты образования некоторых ионов в водном растворе

Ион	$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль	Ион	$\Delta H^\circ_{f\,298}$, кДж/моль
Ag^+	106	Li^+	—278
Br^-	—122	Mg^{2+}	—462
CO_3^{2-}	—677	Na^+	—240
Cl^-	—167	NO_3^-	—207
Cu^{2+}	66	OH^-	—230
F^-	—334	SO_4^{2-}	—909
H^+	0	Zn^{2+}	—147
K^+	—252		

за нуль. Нулевой считают стандартную теплоту образования иона H^+ (р). Используя эту величину и зная суммы ΔH°_f для положительных и отрицательных ионов, находят ΔH°_f отдельных ионов в растворе. Для некоторых ионов значения стандартной теплоты образования приведены в табл. 2.3.

Стандартные теплоты растворения веществ в воде и других растворителях сравнительно невелики и обычно составляют величину порядка 40 кДж/моль. Теплота растворения менее чувствительна к природе веществ, чем теплоты химических процессов. В табл. 2.4 приведены значения $\Delta H_р$ некоторых веществ. Указанные значения отвечают процессу растворения 1 моль данного вещества в определенном количестве растворителя (n моль). ΔH(р) зависит от концентрации раствора. Так, если

$$H_2SO_4\,(ж) + 6H_2O\,(ж) = H_2SO_4 \cdot 6H_2O\,(ж);\quad \Delta H^\circ_{298} = -60{,}7\ кДж$$

$$H_2SO_4\,(ж) + \infty\,H_2O\,(ж) = H_2SO_4\,(р);\quad \Delta H^\circ_{298} = -96{,}8\ кДж$$

Влияние концентрации на теплоту растворения серной кислоты иллюстрирует рис. 2.3.

Таблица 2.4. Теплоты растворения некоторых веществ в воде при 25 °С
$A + nH_2O\,(ж) = A\ в\ nH_2O\,(ж)$

Вещество	n	$\Delta H_р$, кДж/моль	Вещество	n	$\Delta H_р$, кДж/моль
CH_3OH (ж)	∞	—1,5	HF (г)	∞	—60,7
CO_2 (г)	1600	—19,7	H_3BO_3 (к)	∞	—21,8
$CaCl_2$ (к)	100	—74,8	NH_3 (г)	100	—34,1
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (к)	400	19,1	NH_4Cl (к)	∞	14,8
$FeCl_3$ (к)	1000	—132,4	NaCl (к)	200	5,1
HBr (г)	∞	—85,1	NaOH (к)	200	—42,3
HCl (г)	∞	—74,8	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (к)	400	78,5

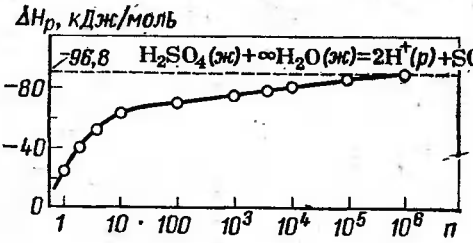


Рис. 2.3. Зависимость теплоты растворения H_2SO_4 (ж) в H_2O (ж) при 25 °С от числа молей воды n.

4. Некоторые закономерности в изменении теплот образования. В ряду сходных веществ величины ΔH_f° меняются закономерно, поэтому закономерно изменяются и тепловые эффекты аналогичных процессов.

Представление о закономерном изменении теплот образования и сгорания можно получить, проследив изменение этих теплот, например, для гомологических рядов органических соединений (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, ...) или в ряду соединений, сгруппированных по какому-либо другому признаку. В частности, можно установить, что ΔH_f° ($\Delta H_{сгор}^\circ$) в гомологическом ряду для высших членов ряда растет линейно с увеличением молекулярной массы соединения. Для неорганических соединений также прослеживаются определенные закономерности изменения ΔH_f°, например, рост ΔH_f° в ряду $BeF_2 — MgF_2 — CaF_2$.

Наиболее полное представление об изменении ΔH_f° можно получить при рассмотрении однотипных соединений элементов всей периодической системы. График на рис. 2.4 как бы распадается на несколько областей: зона резких пиков (хлориды *s*-элементов), область сглаженных и меньших максимумов (хлориды *p*- и *d*-элементов) и область сравнительно небольшого изменения значений ΔH_f° (хлориды *f*-элементов). Наиболее высокие пики занимают хлориды щелочных металлов, меньшие пики — $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. Надо иметь в виду, что для многих соединений значения ΔH_f° неизвестны или определены лишь для газообразного и жидкого состояний. Кроме того, не всегда известны значения ΔH_f° соединений, в которых элемент находится в степени окисления, отвечающей номеру группы или близкой к нему. Увеличение степени окисления приводит к уменьшению отнесенной к эквиваленту ΔH_f° (это видно на примере UCl_n). Наконец, надо учитывать и различия в характере связи, координации и т. д. Тем не менее, рис. 2.4 не только дает общее представление о периодичности, но и свидетельствует об определенных закономерностях в изменении ΔH_f° хлоридов. В частности, если соединить точки для хлоридов элементов III группы, то можно убедиться в более закономерном изменении значений ΔH_f° ряду $BCl_3 — AlCl_3 — ScCl_3 — YCl_3 —$

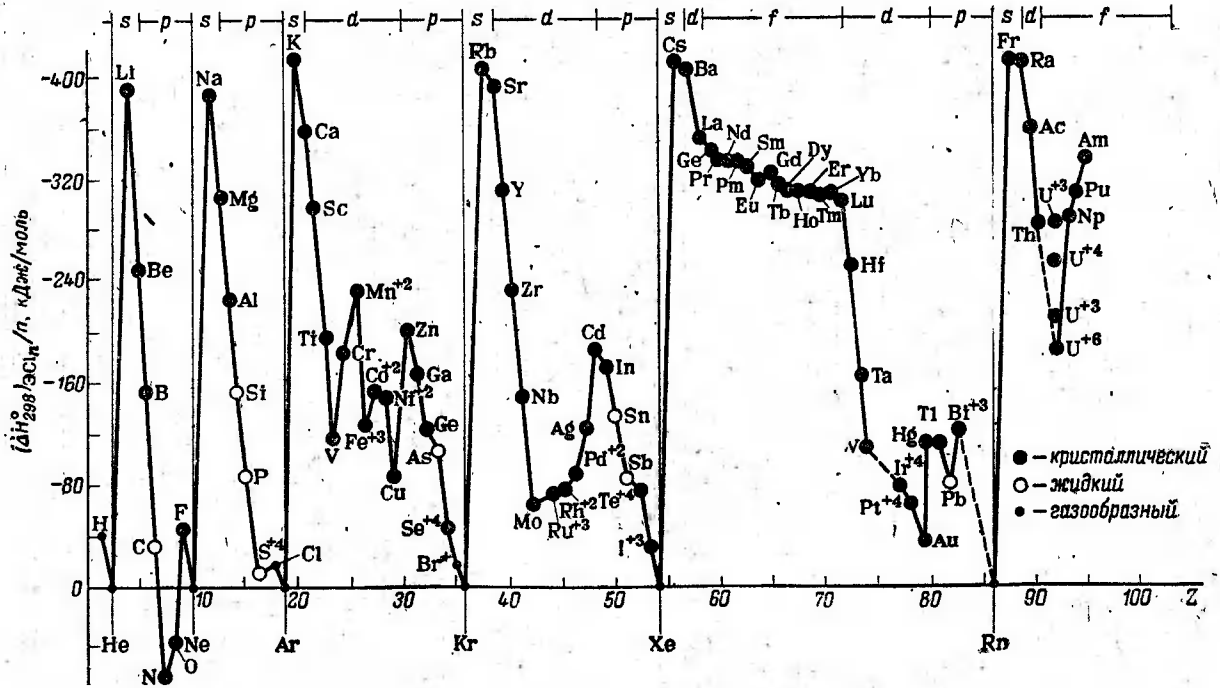


Рис. 2.4. Зависимость стандартной теплоты образования хлоридов от порядкового номера элемента Z.

— $LaCl_3$ — $AcCl_3$ по сравнению с рядом BCl_3 — $AlCl_3$ — $GaCl_3$ — $InCl_3$ — $TlCl_3$ и тем самым в проявлении в последнем *вторичной периодичности*. Подобного рода графики можно построить и для других веществ (бромиды, оксиды, сульфиды и т. д.).

4.5. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Изучение химических реакций приводит к следующему выводу: наряду с процессами, которые, начиная протекать в одном направлении, затем идут в обоих направлениях (за счет взаимодействия продуктов реакции), т. е. являются двусторонними, встречаются и такие, которые протекают практически односторонне, до полного превращения исходных веществ. Первые процессы, к которым относится подавляющее большинство реакций, принято называть *химически обратимыми*, вторые — *химически необратимыми*.

Хотя теоретически необратимый процесс можно представить протекающим в определенных условиях обратимо, т. е. в принципе можно считать все реакции обратимыми, однако химику нередко приходится встречаться с процессами, в которых преобладает реакция, идущая в одном направлении. Это бывает в тех случаях, когда продукты взаимодействия удаляются из сферы реакции (выпадение осадка, выделение газа, образование, например, при ионных реакциях, практически недиссоциированных продуктов) или же когда за счет огромного избытка исходных веществ противоположный процесс практически подавляется. Таким образом, естественное или искусственное исключение возможности обратимой реакции позволяет довести процесс практически до конца.

Примерами реакций, протекающих весьма полно, могут служить: взаимодействие растворенных хлорида бария и сульфата натрия, бромида меди с аммиаком, нейтрализация хлористоводородной кислоты раствором едкого натра. Это все примеры лишь практически необратимых процессов, так как и $BaSO_4$ несколько растворим, и комплексный катион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ не абсолютно устойчив, и H_2O немного диссоциирует. Примерами совершенно необратимых процессов могут служить реакции

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$
$$Pb(N_3)_2 \longrightarrow Pb + 3N_2$$

В обычных условиях нельзя получить бертолетову соль непосредственно из хлорида калия и кислорода также невозможен синтез азида свинца из свинца и азота.

В обратимом процессе через некоторое время устанавливается *равновесие*. *Равновесным состоянием* называется такое термодинамическое состояние системы, которое при постоянных внешних условиях не изменяется во времени, причем стабильность характеристик системы (состав, давление и др.) не обусловлено протека-

нием какого-либо процесса с участием внешней среды *. Истинное равновесие является динамическим — постоянство свойств системы обусловлено не отсутствием процессов на молекулярном уровне, а одинаковой скоростью прямого и обратного процессов. В результате обратимого процесса в системе наступает *истинное (устойчивое) равновесие.* Оно характеризуется следующими признаками:

а) при отсутствии внешних воздействий состояние системы остается неизменным во времени; б) система следует за изменением внешних воздействий, сколь малы бы они ни были. Перемена направления воздействия вызывает перемену направления изменения в системе. Если внешнее воздействие прекращается, система вновь возвращается в исходное состояние. При истинном равновесии между действием и его результатом существует однозначная количественная связь; в) состояние системы будет одинаковым независимо от того, с какой стороны она подходит к равновесию.

Примером системы, находящейся в истинном химическом равновесии, может служить эквимольная смесь газов CO_2, H_2, CO и H_2O, находящаяся над катализатором при 810 °С. Это соотношение между реагентами сохраняется сколь угодно долго. Повышение температуры сместит равновесие реакции

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

влево, охлаждение вызовет сдвиг равновесия вправо. (Эти смещения окажутся тем значительнее, чем больше будет отличаться температура от 810 °С). Если же восстановить первоначальную температуру, то система вернется в исходное состояние.

От истинного равновесия следует отличать *кажущееся* равновесие, которое называют также *заторможенным равновесием* или *метастабильным состоянием.* В сущности это состояние нельзя назвать равновесным, так как оно только по одному признаку тождественно истинному равновесию — по неизменности состояния во времени.

Так, могут существовать сколь угодно долго (в отсутствие возмущающих факторов) гремучая смесь (H_2 с O_2) и термит (смесь Fe_2O_3 с Al) в условиях, когда каждая из этих пар веществ реакционноспособна. Но достаточно в гремучую смесь ввести платинированный асбест, а термит поджечь, как начнется энергичное взаимодействие. Происходят односторонние процессы, сопровождающиеся большим выделением теплоты

$$H_2\,(г) + {}^1/_2O_2\,(г) = H_2O\,(ж);\quad \Delta H = -286\ кДж$$

$$Fe_2O_3\,(к) + 2Al\,(к) = Al_2O_3\,(к) + 2Fe\,(к);\quad \Delta H = -854\ кДж$$

* Часто приходится встречаться с неизменными во времени системами, в которых происходит обмен веществом или энергией с окружающей средой. Примером является бассейн с проточной водой. Тогда имеет место не равновесие, а *стационарное состояние.*

Представление о кажущемся равновесии, возможно, и не заслуживало бы того, чтобы на нем останавливаться, если бы не то обстоятельство, что в окружающем нас мире такие равновесия встречаются очень часто. Например, горючие вещества (древесина, нефть и др.) находятся в контакте с воздухом и не горят; закаленная сталь также находится в состоянии кажущегося равновесия. В то же время в природе и технике имеется много систем, состояние которых близко к истинному равновесию (насыщенные растворы, системы пар-жидкость при перегонке и др.).

4.6. ЭНТРОПИЯ

Состояние любой совокупности частиц можно охарактеризовать двояко: 1) указать значения непосредственно измеряемых свойств вещества, таких, например, как его температура и давление; это характеристики *макросостояния* вещества; 2) указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества — ее положение в пространстве, скорость и направление перемещения; это характеристики *микросостояния* вещества. Поскольку тела состоят из огромного числа частиц, то данному макросостоянию отвечает колоссальное число различных микросостояний, так как при неизменном состоянии вещества, например, его температуры, положение частиц и скорость их движения в результате их перемещения претерпевают непрерывные изменения.

Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию вещества, называется *термодинамической вероятностью* его состояния w. Таким образом, величина w есть число различных способов реализации данного состояния вещества.

Введем понятие о свойстве вещества — *энтропии* S. Эта величина определяется формулой Больцмана:

$$S = \frac{R}{N_A} \ln w \qquad (2.15)$$

где R — универсальная газовая постояниая; N_A — число Авогадро.

Энтропию измеряют в Дж/К, обычно ее относят к 1 моль вещества, в этом случае единицами измерения будут Дж/(моль·К).

В отличие от энтальпии абсолютные значения энтропии могут быть определены экспериментально. Для оценки порядка величины S надо знать, чему равна величина w. Последняя колоссальна. Даже для совокупности из 10 частиц w имеет порядок 10^4. Обычно приходится иметь дело с объектами, содержащими 10^{23} и более частиц (масса 10^{10} атомов железа составляет всего 10^{-12} г). Если согласно (2.15) провести логарифмирование, то получатся сравнительно небольшие значения — порядка десятков или сотен Дж/(моль·К).

1. Энтропия — мера неупорядоченности. Пусть какое-либо твердое вещество, например кристалл CsF, находится при данных

температуре и давлении. Ионы Cs^+ и F^-, расположенные в узлах кристаллической решетки, совершают колебания около равновесных положений. Представим себе, что можно так быстро «фотографировать» этот кристалл, что фиксируются мгновенные положения колеблющихся ионов. Тогда число неодинаковых фотоснимков будет равняться w. В условиях низкой температуры амплитуда колебаний этих частиц уменьшится, сократится и число несовпадающих фотоснимков; величина w станет меньше. Допустим, что кристалл CsF находится при 10 К; тогда w станет совсем незначительным. Наконец, в условиях $T = 0$ К можно обнаружить, что ионы «вмерзли» в узлы решетки, т. е. вариации состояния кристалла исключены, иными словами, $w = 1$. В соответствии с уравнением (2.15) это значит, что при $T = 0$ К и $S = 0$. Мысленно осуществив обратный процесс нагревания вещества, приходим к выводу, что повышение температуры вызовет возрастание энтропии.

Для веществ, структура которых не характеризуется дальним порядком (аморфные тела, твердые растворы), очевидно, $S_{T=0} > 0$. Нулевую энтропию (отличную от 0 величину S^0 при 0 К) имеют кристаллические H_2, CO, H_2O, N_2O и некоторые другие вещества, что вызвано различными причинами. Так, для CO это объясняется неупорядоченностью кристаллической решетки, обусловленной случайным расположением концов соседних молекул. Возможны два варианта:

CO OC CO OC и CO CO CO CO

Если бы оба они были равновероятны, то в соответствии с уравнением (2·15) $S_{T=0} = R \ln 2 = 5{,}8$ Дж/(моль·К). В действительности $S_{T=0} = 4{,}7$ Дж/(моль·К). Расхождение обусловлено тем, что молекулы несколько чаще располагаются первым способом. Незначительность этого расхождения свидетельствует о близости свойств углеродного и кислородного концов молекул CO — результат сходства электронного окружения атомов C и O в молекуле CO (см. разд. 2.5).

Изложенное означает, что энтропия является *мерой неупорядоченности состояния системы.* Она растет не только с повышением температуры, но и при плавлении (и возгонке) твердого вещества, при кипении жидкости, т. е. при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с бо́льшей энергией. Ростом энтропии сопровождаются и процессы расширения, например газа, растворения кристаллов, химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема, например диссоциация соединения, когда вследствие роста числа частиц неупорядоченность возрастает. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности, такие как охлаждение, отвердевание, конденсация, сжатие, кристаллизация из растворов, химическая реакция, протекающая с уменьшением объема, например полимеризация, сопровождаются уменьшением энтропии. Возрастание энтропии вещества при повы-

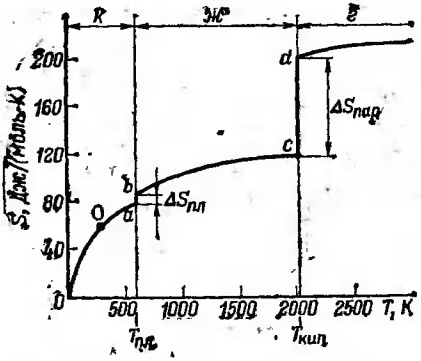


Рис. 2.5. Зависимость энтропии свинца от температуры:
$\Delta S_{пл}$ — изменение энтропии при плавлении, 8 Дж/(моль·К); $\Delta S_{пар}$ — изменение энтропии при парообразовании, 88 Дж/(моль·К); $T_{пл}$ — температура плавления, 600,5 К; $T_{кип}$ — температура кипения, 2013 К.

шении температуры иллюстрирует рис. 2.5. Влияние давления на энтропию можно показать на следующем примере: если при $T = 500$ К и $p = 101$ кПа энтропия аммиака $S(NH_3) = 212$ Дж/(моль·К), то при $T = 500$ К и $p = 30\,300$ кПа $S(NH_3) = 146$ Дж/(моль·К).

Изменение энтропии в некоторых процессах. В соответствии с (2.15) при переходе вещества из исходного состояния в конечное мольное изменение энтропии выражается уравнением

$$\Delta S = S_{кон} - S_{исх} = R \ln (w_{кон}/w_{исх}) \qquad (2.16)$$

Рассмотрим в качестве примера плавление кристаллов. Частицы, обазующие кристаллы, расположены вполне определенным образом (в узлах кристаллической решетки), а в жидкости они располагаются менее упорядоченно (ближний порядок). Это означает, что $w_ж > w_к$. Поэтому при плавлении кристаллов происходит увеличение энтропии на величину

$$S_ж - S_к = R \ln (w_ж/w_к)$$

Таким образом, изменение энтропии при плавлении $\Delta S_{пл}$ положительно. Аналогично при испарении — переходе из жидкого состояния в газообразное $w_г > w_ж$. Поэтому изменение энтропии при парообразовании $\Delta S_{пар}$ — также положительная величина.

Так как $w_г$ больше отличается от $w_ж$, чем $w_ж$ от $w_к$, то $\Delta S_{пар} \gg \Delta S_{пл}$ (см. рис. 2.5).

Плавление и парообразование являются процессами фазовых превращений (к фазовым переходам относятся также сублимация и полиморфные превращения). Фазовые переходы характеризуются тем, что обе фазы могут сосуществовать, т. е. находиться в равновесии. Это значит, что путем сколь угодно малого изменения температуры и (или) давления можно вызвать сдвиг равновесия. Так, подвод небольшого количества теплоты к системе, состоящей из кипящей воды и сухого насыщенного пара, приводит к смещению равновесия в процессе парообразования в одну сторону, небольшое сжатие — в противоположную.

Изменение энтропии в химических реакциях, так же как и в фазовых переходах, вычисляют как разность между энтропией

конечного и начального состояний системы. Так, для процесса

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$
$$\Delta S = (dS_D + eS_E + \ldots) - (aS_A + bS_B + \ldots) \qquad (2.17)$$

причем энтропии всех веществ берутся при условиях протекания реакции. Таким образом, расчет ΔS осуществляется приемом, аналогичным вычислению ΔH по закону Гесса. При расчете ΔS следует иметь в виду, что для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от ΔH°_{f298}). Например *, для процесса

$$C\ (\text{графит}) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г)$$
$$\Delta S = 2S_{CO} - (S_C + S_{CO_2})$$

в частности, при $T = 1500$ К и $p = 101$ кПа

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173\ \text{Дж/К}$$

2. Стандартные энтропии. Чтобы энтропии веществ можно было сопоставлять и определять изменения энтропии в различных процессах, в том числе и химических реакциях, их, как и тепловые эффекты, принято относить к определенным условиям. Чаще всего значения S рассматривают при $p = 101$ кПа (1 атм); при этом газы считают идеальными, а для растворенных веществ (и ионов в растворах) принимают стандартное состояние, отвечающее концентрации, равной 1 моль/кг H_2O, предполагая, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. Энтропия при этих условиях обозначается S° и называется *стандартной* энтропией **.

Так, для реакции образования CO из графита и CO_2 в соответствии с уравнением (2.17) $\Delta S^\circ_{298} = 2 \cdot 198 - (6 + 214) = 176$ Дж/К, что мало отличается от ранее найденного значения $\Delta S_{1500} = 173$ Дж/К.

Обобщая этот пример на другие химические реакции, можно сделать важный вывод: хотя S (S°) каждого вещества возрастает с температурой (и в данном интервале T тем значительнее, чем больше его теплоемкость), но ΔS (ΔS°) с изменением температуры меняется мало (в рассмотренном примере изменение температуры на 1200 °С приводит к изменению ΔS лишь на 3 Дж/К.

3. Некоторые закономерности в изменении энтропии веществ. Введение стандартных энтропий и унификация их значений по температуре, т. е. использование величин S°_{298}, позволяет наиболее четко установить многие закономерности в изменении энтропии. Вот некоторые из них.

---

* В примерах значения S и ΔS приводятся обычно округленными до 1 Дж/(моль·К).

** Наряду со значениями S°_{298} пользуются и величинами S°_T, однако высокотемпературные значения энтропии известны для сравнительно небольшого числа веществ.

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, $S^\circ_{298}(O) = 161$, $S^\circ_{298}(O_2) = 205$, $S^\circ_{298}(O_3) = 239$ Дж/(моль · К).

Это объясняется тем, что если у атомного кислорода возможно только поступательное движение частиц, то у молекул кислорода — и поступательное, и вращательное, и колебательное движение, а у угловых молекул озона набор вращательных и колебательных движений увеличивается. Это означает, что $w(O_3) > w(O_2) > w(O)$, а поэтому и $S(O_3) > S(O_2) > S(O)$. Аналогично имеем $S^\circ_{298}(SO_3)=257$, $S^\circ_{298}(SO_2)=248$, $S^\circ_{298}(SO)=222$ Дж/(моль·К). Возрастание энтропии с усложнением молекул происходит также для жидких и кристаллических веществ. Так, S°_{298} WCl_2 (к) WCl_4 (к), WCl_6 (к) составляют соответственно ~130; ~207; 254 Дж/(моль·К).

Чем больше твердость вещества, тем меньше его энтропия. Например, при $T = 298$ К $S^\circ(Pb) = 65$, $S^\circ(W) = 33$, S°[С (алмаз)] = = 2 Дж/(моль·К); $S^\circ_{298}(CBr_4) = 230$, а $S^\circ_{298}(CB_4) = 27$ Дж/(моль·К).

Энтропия веществ в аморфном и стеклообразном состояниях больше, чем в кристаллическом. Так, S°_{298} для кристаллической соли $Na_2B_4O_7$ равна 190, а для стеклообразной 202 Дж/(моль·К). Для кристаллического оксида $Al(OH)_3$ стандартная энтропия равна 70 Дж/(моль·К), а для аморфного составляет 83 Дж/(моль·К).

Энтропия чувствительна и к степени дисперсности вещества. Например, для кристаллов $Ni(OH)_2$ имеем:

Размер частиц, см . . .	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
S°_{298}, Дж/(моль · К) . . .	79,9	80,3	81,6

Сходство природы и структуры соединений приводит к закономерному изменению их энтропий, например:

	F_2 (г)	Cl_2 (г)	Br_2 (г)	I_2 (г)
S°_{298}, Дж/(моль · К) . . .	203	223	245	261

В пределах подгруппы элементов в периодической таблице энтропия простых веществ растет, однако не потому, что она является однозначной функцией массы. В последнем легко убедиться, рассмотрев ход изменения энтропии элементов третьего периода (рис. 2.6). Так, хотя в ряду Na — Ar атомная масса увеличивается, однако S°_{298} претерпевает сложное изменение. Переход от мягкого натрия к твердому кремнию сопровождается уменьшением энтропии, затем она несколько

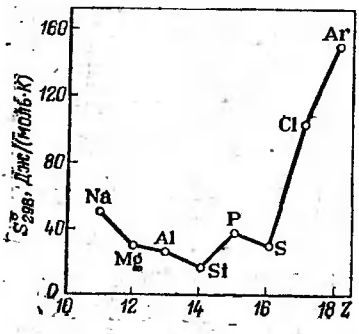


Рис. 2.6. Зависимость стандартной энтропии элементных веществ третьего периода от порядкового номера элементов.

возрастает и в конце периода достигает весьма большого значения — сказывается газообразность хлора и аргона. В ряду Li — Be — B — C (атомная масса увеличивается) S°_{298} снижается — сказывается увеличение твердости.

Другой пример: $S^\circ_{298}(\mathrm{Rb}) = 76$ Дж/(моль · К), это почти вдвое больше, чем $S^\circ_{298}(\mathrm{Ag}) = 43$ Дж/(моль · К), хотя атомная масса первого на 20% меньше, чем второго элемента.

Энтропия простых веществ и соединений элементов является периодическим свойством. Зависимость энтропий от порядкового номера элементов для однотипных соединений, например хлоридов, выражается графиком, аналогичным рис. 2.4.

4. Энтропийный и энтальпийный факторы процесса. Если изменение энтальпии системы ΔH отражает в основном взаимодействие атомов в молекуле, стремление к объединению частиц в более крупные агрегаты, то изменение энтропии ΔS отражает противоположную тенденцию — стремление к беспорядочному расположению частиц, к их дезагрегации. Переход системы в состояние с минимальной энергией возможен лишь тогда, когда $\Delta S = 0$; если же $\Delta H = 0$, то система самопроизвольно переходит в наиболее неупорядоченное состояние.

С одной стороны, частицы вещества вследствие стремления системы к состоянию с минимальной энергией стремятся сблизиться, взаимодействуя друг с другом, и дать прочные агрегаты, заняв при этом минимальный объем, с другой стороны, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объем (в частности, при растворении приводит к выравниванию концентраций). Каждая из этих противоположных тенденций, выражаемых величинами ΔH и ΔS, зависит от природы вещества и условий протекания процесса (температура, давление, соотношение между реагентами и т. д.).

Поскольку ΔH измеряется в кДж/моль, а ΔS — в кДж/(моль·К), то для количественного сопоставления указанных тенденций нужно выразить характеризующие их факторы в одинаковых единицах измерения. Такое преобразование можно осуществить двояко — либо разделить ΔH на T, либо умножить ΔS на T. Второй способ предпочтителен, поскольку оба сомножителя в величине $T\Delta S$ выражают стремление к беспорядку. Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является энтропийным фактором процесса, ΔH — энтальпийным фактором.

В состоянии равновесия, когда обе тенденции одинаковы, т. е. энтальпийный ΔH и энтропийный $T\Delta S$ факторы компенсируют друг друга, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S \qquad (2.18)$$

Уравнение (2.18) универсально. Оно относится и к равновесию между кипящей жидкостью и ее насыщенным паром, и к равновесию между плавящимися кристаллами и отвердевающей жидко-

стью, и к другим видам фазовых превращений индивидуальных веществ (сублимация, полиморфные превращения). Это равенство справедливо и для фазовых превращений с участием растворов, в частности для равновесия между насыщенным раствором и кристаллами растворенного вещества. Для химического процесса это равенство отвечает равновесию между исходными веществами и продуктами взаимодействия.

Таким образом, уравнение (2.18), являясь условием равновесия, характеризует такое состояние данной системы, когда скорости протекающих в ней противоположных процессов (например, испарения и конденсации, прямой и обратной химической реакции) становятся равными.

Следует отметить, что благодаря равенству (2.18) создается возможность расчета изменения энтропии в равновесном процессе из непосредственно измеримых величин, так как это равенство означает, что

$$\Delta S = \Delta H/T$$

т. е. разделив теплоту процесса на абсолютную температуру, можно получить искомую величину. Так, отрезок *ab* на рис. 2.5 равен отношению теплоты плавления к температуре плавления свинца, а отрезок *cd* — отношению его теплоты парообразования к температуре кипения.

4.7. ЭНЕРГИЯ ГИББСА

1. Критерий направления процесса. Для решения вопроса о возможности протекания реакции недостаточно обладать «химической интуицией», необходим количественный критерий принципиальной осуществимости процесса. С помощью такого критерия можно определить, насколько далеко идет процесс; нельзя ли добиться (и как это сделать) увеличения степени превращения; если данное вещество не реакционноспособно, то можно ли создать условия, при которых оно может взаимодействовать с другими веществами; как влияют на течение процесса температура, давление, разбавление инертным газом, варьирование концентрации реагентов; можно ли заставить изучаемую реакцию протекать в обратном направлении и т. д. В механике большое значение имеет принцип стремления потенциальной энергии к минимуму. Тенденция тела к перемещению сверху вниз определяется разностью уровней в его начальном и конечном положениях независимо от траектории падения. Движение прекращается, когда гравитационный потенциал достигает минимума. Произведение массы тела на изменение гравитационного потенциала равно работе падения тела, которая от пути перемещения не зависит.

Химические процессы также характеризуются своим потенциалом. Подобно механическому (гравитационному) потенциалу он уменьшается в самопроизвольно протекающих процессах. При исчерпании движущей силы взаимодействия этот потенциал достигает минимума. Потенциал, являющийся движущей силой химических процессов, протекающих при p, $T = \text{const}$, принято называть

изобарно-изотермическим потенциалом, или, ради краткости, *изобарным потенциалом*. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику эту функцию. В его же честь эту величину принято также называть *энергией Гиббса*. (Далее мы будем пользоваться этим термином.) Убыль этого потенциала не зависит от пути процесса, от его «химической траектории», и равна максимальной работе, которую можно получить с помощью реакции при переходе от данного состояния к равновесному (за вычетом работы против внешнего давления):

$$-\Delta G = A'_{\text{макс}} \tag{2.19}$$

Условием принципиальной осуществимости процесса, т. е. возможности самопроизвольного (без затраты работы) протекания реакции в прямом направлении является неравенство

$$\Delta G_{p,T} < 0 \tag{2.20}$$

Чем больше химическое сродство реагентов, т. е. чем более отдалена совокупность данных веществ от состояния равновесия (для химически обратимых процессов), тем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше убыль G.

Если рассматриваемая реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении при данных p, T (и концентрациях веществ для реакций в растворах) она протекать не может, так как в этом случае

$$\Delta G > 0 \tag{2.21}$$

Это неравенство является индикатором принципиальной невозможности процесса.

Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшее изменение энергии Гиббса происходить не будет, т. е.

$$\Delta G_{p,T} = 0 \quad (dG_{p,T} = 0) \tag{2.22}$$

Итак, критерием протекания процесса — *мерой химического сродства* является *убыль* G, т. е. — ΔG. Таким образом, для совокупности веществ при данных температуре и давлении (концентрации) мерой химического сродства будет величина ΔG. Это движущая сила процесса. Чем ΔG меньше нуля, тем дальше система от состояния химического равновесия и тем более она реакционноспособна.

Вышеизложенное иллюстрирует рис. 2.7 на примере химически обратимых реакций. Представленная зависимость отвечает такому режиму процесса (температура и давление), при котором реакция в принципе осуществима. Из рис. 2.7 ясно видно, что взаимодействие исходных веществ (их потенциал отвечает точке A) и взаи-

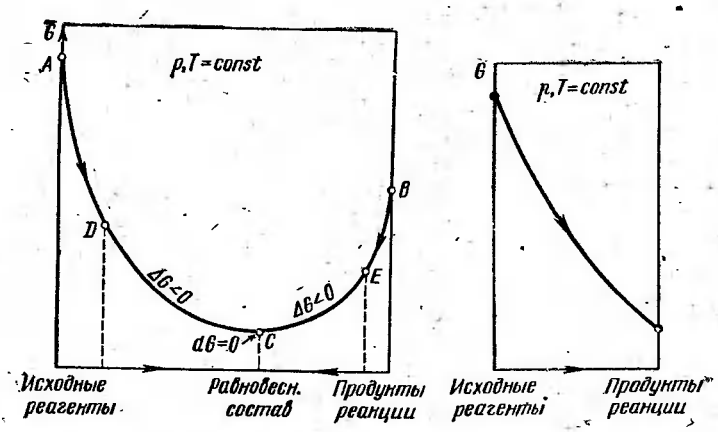


Рис. 2.7. Зависимость энергии Гиббса от состава химической системы.
Рис. 2.8. Изменение энергии Гиббса в одностороннем процессе.

модействие продуктов реакции (точка B), а также реакция в любой смеси (например, смеси D или E), отличающейся по составу от равновесной (точка C), сопровождаются убылью энергии Гиббса. Положение равновесия не зависит от того, с какой стороны начинает протекать процесс.

Подобно энтальпии H энергию Гиббса G определить нельзя, однако можно точно измерить разность ΔG для различных процессов. Обычно пользуются аналогичной ΔH_f величиной ΔG_f — *энергией Гиббса образования* соединений из простых веществ.

Для вычисления значения ΔG реакции применим метод расчета, аналогичный способу вычисления ΔH и ΔS реакции. Так, для процесса

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \ldots = d\mathrm{D} + e\mathrm{E} + \ldots$$

при данных p и T, по аналогии с (2.12) и (2.17), имеем

$$\Delta G = \left[d\,(\Delta G_f)_\mathrm{D} + e\,(\Delta G_f)_\mathrm{E} + \ldots\right] - \left[a\,(\Delta G_f)_\mathrm{A} + b\,(\Delta G_f)_\mathrm{B} + \ldots\right] \qquad (2.23)$$

причем, как и для ΔH_f, значения ΔG_f простых веществ равны нулю. Так, применив (2.23) к процессу перехода вещества из аморфного состояния в кристаллическое, мы бы получили $\Delta G < 0$ (в частности, для SiO_2 ≈ -25 кДж/моль). Этот результат отвечает большей реакционной способности вещества в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическими.

Для односторонних (химически необратимых) процессов зависимость энергии Гиббса от состава изобразится графиком, представленным на рис. 2.8. Такая зависимость справедлива, например, для распада бертолетовой соли и азида свинца. Прогноз возможности или невозможности протекания процесса по величине ΔG совершенно не зависит от механизма реакции, от того химического пути, по которому фактически протекает процесс; ибо величина ΔG

равна разности значений G продуктов реакции и начальных веществ, т. е. подобно ΔH (и ΔS) не зависит от пути процесса. Однако это также означает, что никакой информации о самом процессе и, в частности, о его скорости, которая весьма чувствительна именно к пути реакции, извлечь из ΔG невозможно. Следовательно, эти вопросы надо решать другими методами. Они будут обсуждены ниже (гл. 5). Здесь подчеркнем лишь, что принципиальная возможность процесса далеко не всегда соответствует его практической реализуемости; нередко реакцию, для которой $\Delta G < 0$, провести не удается. Известны также примеры, когда данное вещество, будучи теоретически нестабильным ($\Delta G_f > 0$), тем не менее практически не распадается (NO_2, Cl_2O, H_2Te и др.). Это обусловлено ничтожной скоростью их разложения. Про такие вещества говорят, что они неустойчивы термодинамически, но устойчивы кинетически.

Величина ΔG связана с ΔH и ΔS соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.24)$$

которому отвечает уравнение

$$G = H - TS \qquad (2.25)$$

являющееся определением функции G.

Действительно, применив (2.25) для всех веществ, участвующих в данном процессе, при $p, T = \text{const}$ получаем (2.24).

Уравнение (2.24), записанное в виде

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

показывает, что энергетический эффект процесса можно рассматривать как сумму двух слагаемых, одно из которых ΔG соответствует той части теплоты, которую можно превратить в работу («свободная» энергия), а второе $T\Delta S$ показывает, какое количество теплоты будет бесполезно рассеяно в самом совершенном двигателе («связанная» энергия). Таким образом, энтропия представляет количество «связанной» энергии, отнесенное к единице абсолютной температуры

$$S = (H - G)/T$$

Это еще одно определение понятия энтропии.

2. Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направление процесса. Протеканию процессов способствует сочетание условий

$$\Delta H < 0 \quad \text{и} \quad \Delta S > 0$$

При этом следует иметь в виду, что энтальпийный фактор ΔH обычно мало зависит от температуры, а энтропийный фактор $T\Delta S$ растет с повышением T. Так, хотя при низкой температуре водород не диссоциирует, т. е. равновесие реакции

$$H_2\,(г) = 2H\,(г)$$

практически нацело смещено в одну сторону, однако в соответствии с уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx 436 - 0{,}0987T$$

при $T > 4400$ К повышение или понижение температуры заметно смещает равновесие в соответствующем направлении.

Данный пример показывает важность учета энтропийного фактора. Рассмотрим некоторые закономерности, характерные для ΔS процессов.

Порядок величины ΔS для многих процессов можно ориентировочно оценить по изменению объема ΔV в процессе. Величину ΔV легко определить по изменению числа молей газообразных реагентов $\Delta n_г$, так как в первом приближении объемом негазообразных реагентов по сравнению с объемом газообразных реагентов можно пренебречь. Поэтому при реакциях в конденсированных системах, например в процессе

$$3Mn\ (к) + C\ (графит) = Mn_3C\ (к)$$

можно считать $\Delta S \approx 0$ [действительно, для этой реакции ΔS^0_{1500} очень мало, оно равно -4 Дж/(моль·К)]. Тот же результат получится и в случаях, когда $\Delta n_г = 0$, например для реакции

$$C\ (графит) + O_2\ (г) = CO_2\ (г)$$

[$\Delta S^0_{1000} = 1$ Дж/(моль · К)].

Иное дело процесс растворения. Хотя при растворении твердых веществ (и жидкостей) в жидкостях суммарный объем растворяемого вещества и растворителя почти не отличается от объема раствора, т. е. хотя в процессе $\Delta V \approx 0$, однако $\Delta S \neq 0$. Действительно, процесс растворения твердого вещества означает распространение его молекул в объеме, который в десятки, сотни, а то и в тысячи раз больше его собственного объема. Поэтому процесс растворения в соответствии с уравнением (2.16) может сопровождаться значительным изменением энтропии (подробнее см. разд. 6.2.1).

Если исходные реагенты негазообразны, а продукты процесса содержат газы, то $\Delta V > 0$ и $\Delta S > 0$. Примером служат реакции термического разложения различных твердых веществ (карбонатов, сульфатов и т. д.). Действительно, для реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2$ ($\Delta n_г = 1$) $\Delta S^\circ_{298} = 161$ Дж/(моль · К). В процессах, при которых $\Delta V \gtrsim 0$, очевидно, и $\Delta S \gtrsim 0$. Это утверждение относится, например, к реакции

$$CH_4\ (г) + CO_2\ (г) = 2CO\ (г) + 2H_2\ (г)$$

для которой при $T = 1300$ К величина $\Delta S^\circ = 285$ Дж/(моль·К).

Наоборот, если $\Delta V < 0$, то, как правило, и $\Delta S \lesssim 0$; в качестве примера укажем процесс

$$C\ (графит) + 2H_2\ (г) = CH_4\ (г)$$

для которого $\Delta n_г = -1$ и $\Delta S^\circ_{800} = -106$ Дж/(моль · К).

Однако было бы неправильным полагать, что для любой реакции изменение энтропии определяется только изменением объема. Это справедливо лишь тогда, когда реагенты близки по структуре,

и поэтому не может сказаться чувствительность энтропии к особенностям строения. Так, хотя в процессе изомеризации, например при превращении бутана в изобутан, $\Delta V = 0$ ($\Delta n_г = 0$), однако $\Delta S \neq 0$. Возрастание «упорядоченности» строения в результате этого процесса (изобутан — более симметричная молекула, чем *н*-бутан) приводит к тому, что в данном случае $\Delta S < 0$.

3. Влияние температуры на направление процессов. Как мы уже отмечали, в первом приближении можно пренебречь влиянием температуры на ΔH и на ΔS. Это означает, что часто изменения ΔH и ΔS невелики по сравнению с изменением T, т. е. что (2.24) можно считать уравнением прямой, наклон которой будет определяться знаком ΔS.

Важно и то, что при неизменности агрегатного состояния реагентов уравнение (2.24) может оказаться справедливым и в сравнительно широком интервале температур: во-первых, в тех случаях, когда нельзя пренебречь изменением ΔH и ΔS с изменением T, следует учесть, что знаки $d(\Delta H)/dT$ и $d(\Delta S)/dT$ противоположны; во-вторых, первая из этих величин меньше второй в $\approx T$ раз. Это приводит к тому, что изменение ΔH и ΔS с T мало отражается на величине ΔG, гораздо меньше, чем изменение T.

В соответствии с (2.24) роль энтропийного фактора тем значительнее, чем больше абсолютное значение ΔS. Это иллюстрирует рис. 2.9. Из него следует, в частности, что ΔS_3 и ΔS_5 положительны, причем $\Delta S_5 > \Delta S_3$, что ΔS_2 и ΔS_6 отрицательны, причем $|\Delta S_6| > |\Delta S_2|$, что $\Delta S_1 \approx 0$, а $\Delta S_4 = 0$. Кроме того, при достаточно высоких температурах в реакциях (1), (2) и (6) должны образоваться вещества, записанные в левой части равенства, в реакциях (3) и (5) — вещества, записанные в правой части равенства; реакция (4) при любых температурах должна протекать слева направо.

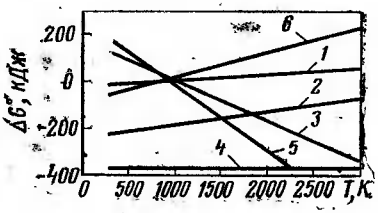
Примерная линейность зависимости ΔG от температуры ограничена точками фазового превращения. Например, если один из реагентов при некоторой температуре из твердого состояния переходит в жидкое, то при этой температуре к ΔS химической реакции прибавится ΔS фазового перехода, что приведет к изменению наклона прямой (увеличению или уменьшению в зависимости от того, произойдет ли фазовое превращение с одним из продуктов реакции или с одним из исходных веществ).

Используя уравнение (2.24), можно решить еще один важный вопрос.

Рис. 2.9. Зависимость ΔG° от температуры T для реакций:

$CO\,(г) + H_2O\,(г) = CO_2\,(г) + H_2\,(г)$ (1)
$H_2\,(г) + {}^1/_2O_2\,(г) = H_2O\,(ж)$ (2)
$C\,(графит) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г)$ (3)
$C\,(графит) + O_2\,(г) = CO_2\,(г)$ (4)
$CH_4\,(г) + CO_2\,(г) = 2CO\,(г) + 2H_2\,(г)$ (5)
$C(графит) + 2H_2\,(г) = CH_4\,(г)$ (6)

ΔG° — значение ΔG реакции при парциальных давлениях компонентов реакционной смеси, равных 101 кПа.



В прошлом веке считали, что мерой химического сродства является тепловой эффект реакции (*принцип Бертло*). Этот критерий (ΔH) и удобен, так как тепловой эффект легко измерить, и, на первый взгляд, правдоподобен. В самом деле, чем больше выделится теплоты в ходе реакции, тем, казалось бы, «охотнее» вещества вступают в нее, тем прочнее образующиеся продукты и полнее протекает процесс. Действительно, большинство реакций, самопроизвольно протекающих при комнатной температуре, являются экзотермическими. Однако чем выше температура, тем все чаще встречаются самопроизвольные процессы, сопровождающиеся, вопреки принципу Бертло, не выделением, а поглощением теплоты. Так, реакция (5) при $T = 1300$ К протекает слева направо (см. рис. 2.9), хотя для нее при этой температуре тепловой эффект и положителен, и велик ($\Delta H = 259$ кДж).

Таким образом, самопроизвольно протекающие эндотермические реакции и химическая обратимость многих процессов — это факты, свидетельствующие о том, что в общем случае тепловой эффект реакции не является мерой химического сродства.

Соотношение (2.24) объясняет это кажущееся противоречие: в общем случае не вся энергия процесса ΔH может быть превращена в работу ($-\Delta G$); часть ее («связанная» энергия $T\Delta S$) не используется.

Повышение температуры препятствует силам межатомного (межмолекулярного) притяжения, способствующим упорядочению системы, и усиливает хаотическое движение, т. е. дезагрегацию частиц. Поэтому при очень низких температурах преобладает тенденция к соединению частиц, при высоких — к распаду агрегатов. Действительно, если процессы ассоциации молекул и синтеза веществ, как правило, требуют низкотемпературного режима, то реакции разложения обычно протекают при высоких температурах. Соотношение между «порядком» и «беспорядком» и определяет направление реакции.

Так как значение второго члена правой части уравнения (2.24) при прочих равных условиях тем меньше, чем ниже температура, то ясно, что при достаточно низких температурах им можно пренебречь, т. е. судить о направлении процесса непосредственно по его тепловому эффекту. Это и означает, что пользоваться принципом Бертло независимо от природы процесса с уверенностью можно только для процессов, идущих при низких температурах. Для процессов, протекающих при высоких температурах, второй член может стать настолько значительным, что ΔG и ΔH могут отличаться не только по абсолютной величине, но и по знаку. В этих случаях будет наблюдаться противоречие принципу Бертло: а) для экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), когда $T \gg 0$ и $\Delta S \ll 0$ и поэтому $T\Delta S \ll 0$ и $\Delta G > 0$; б) для эндотермического процесса ($\Delta H > 0$) при $T \gg 0$ и $\Delta S \gg 0$, когда $\Delta G < 0$.

При достаточно высоких температурах все химические соединения разлагаются, хотя процессы их распада эндотермичны

($\Delta H > 0$); уже из этого примера видна роль энтропийного фактора.

4. Стандартные изменения энергии Гиббса. Значения ΔS, а поэтому и ΔG сильно зависят от концентрации реагирующих веществ. Ввиду этого для характеристики влияния температуры на данный процесс и для сравнения различных реакций необходимо выбирать какие-либо сопоставимые (стандартные) состояния. В качестве последних обычно принимают состояния реагирующей (неравновесной) системы, в которых концентрации каждого вещества равны 1 моль/кг H_2O (или парциальные давления равны 101 кПа), а вещества находятся в модификациях, устойчивых в данных условиях. Изменение энергии Гиббса для процессов, в которых каждое вещество находится в стандартном состоянии, принято обозначать ΔG°. Введение стандартного состояния весьма удобно, так как если при этом фиксирована и температура, то величина ΔG° отражает только специфику реагентов. Поэтому подобно тепловым эффектам и энтропиям принято приводить в таблицах стандартные изменения энергии Гиббса образования веществ ΔG°_f (чаще всего ΔG°_{f298}). Имея значения ΔG°_f и S° для веществ, участвующих в реакции, можно с помощью уравнений (2.17), (2.23) и (2.24) вычислить ΔH° реакции.

Физический смысл величины ΔG° покажем на примере реакции (5), рис. 2.9; для нее $\Delta G^\circ_{1300} = -109$ кДж. Это означает, что образование двух молей H_2 в очень большом количестве реакционной смеси CH_4, CO_2, CO и H_2, в которой поддерживается $p_{CH_4} = p_{CO_2} = p_{CO} = p_{H_2} = 101$ кПа, т. е. $p_{общ} = 404$ кПа, сопровождалось бы при $T = 1300$ К убылью потенциала G в 109 кДж.

Использование ΔG° очень полезно, но вместе с тем оно приводит к некоторому усложнению. Имея дело с величинами ΔG°, уже нельзя пользоваться критериями (2.20), (2.21) и (2.22) для суждения о направлении процессов. Конечно, неравенства $\Delta G^\circ \ll 0$ и $\Delta G^\circ \gg 0$ свидетельствуют, соответственно, о принципиальной осуществимости и неосуществимости процессов, но аналогичные однозначные выводы в отношении неравенств $\Delta G^\circ < 0$ и $\Delta G^\circ > 0$ уже сделать затруднительно. (Разумеется, нельзя считать, что критерием равновесия является равенство $\Delta G^\circ = 0$.)

Рассмотрим несколько примеров использования величин ΔG°. Величина $\Delta G^\circ_{298} = -321$ кДж для реакции

$$Zn\ (к) + {}^1/_2O_2\ (г) = ZnO\ (к)$$

свидетельствует о том, что цинк может окисляться не только при $p_{O_2} = 101$ кПа, но и при гораздо меньшем давлении кислорода. Для реакции

$$N_2\ (г) + 2H_2O\ (ж) = NH_4^+\ (р) + NO_2^-\ (р)$$

$\Delta G^\circ_{298} = 358$ кДж, поэтому данный способ фиксации азота неосуществим: сколь велико бы ни было p_{N_2}, ионы NH_4^+ и NO_2^- в воде не появятся.

$\Delta G^\circ_f\ (Au_2O_3) = 79$ кДж/моль, поэтому Au_2O_3 нельзя получить взаимодействием золота и кислорода; это соединение имеет тенденцию к самопроизвольному

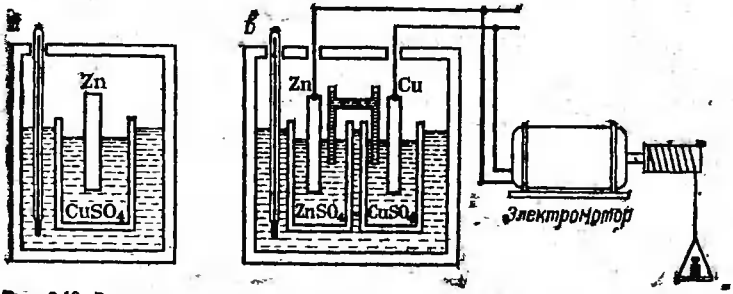


Рис. 2.10. Варианты проведения реакции $Zn\,(к) + CuSO_4\,(р) \longrightarrow Cu\,(к) + ZnSO_4\,(р)$ при 25 °С и 101 кПа:
***а*—в термостате; *б*—в гальваническом элементе.**

разложению на Au и O_2 и может существовать при комнатной температуре только потому, что это разложение идет очень медленно.

Из того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta G^\circ_{673} = 24$ кДж, можно лишь сделать вывод, что синтез аммиака при 400 °С неосуществим, если каждый из реагентов находится под атмосферным давлением. Но считать, что этот процесс при 400 °С вообще невозможен, было бы ошибочным. Действительно, при высоких давлениях синтез аммиака становится возможным.

5. Определение изменения энергии Гиббса процесса. Подобно ΔH и S величину ΔG физико-химических процессов можно определить экспериментально. Один из широко применяемых методов определения ΔG окислительно-восстановительных реакций заключается в проведении их в гальваническом элементе и измерении его электродвижущей силы (э. д. с.). Рассмотрим этот метод определения ΔG для реакции вытеснения цинком меди из раствора сульфата меди:

$$Zn\,(к) + CuSO_4\,(р) = ZnSO_4\,(р) + Cu\,(к)$$

Протекание этого процесса в термостате (рис. 2.10*а*), т. е. при постоянных давлении и температуре ($p = 101$ кПа, $t = 25$ °С), согласно закону Гесса, будет сопровождаться следующим тепловым эффектом

$$\Delta H = (\Delta H_f)_{ZnSO_4\,(р)} - (\Delta H_f)_{CuSO_4\,(р)} = (-1065) - (844) = -221 \text{ кДж}$$

Эту же реакцию можно провести в гальваническом элементе (рис. 2.10*б*). Для этого пластинку цинка (один электрод) погружают в раствор сульфата цинка, а пластинку меди (другой электрод) — в раствор сульфата меди. Если соединить оба полуэлемента Н-образной трубкой, заполненной токопроводящим раствором, то получится гальванический элемент. Это *элемент Даниэля—Якоби*. В первом полуэлементе на отрицательно заряженном цинковом электроде происходит растворение цинка с превращением его атомов в ионы, т. е. процесс окисления:

$$Zn^0 = Zn^{2+} + 2e^-$$

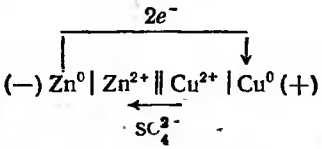
во втором полуэлементе на положительно заряженном медном электроде — разряд ионов (восстановление), сопровождающийся осаждением меди:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

Суммарная токообразующая реакция запишется так:

$$Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$$

Схема этого гальванического элемента может быть изображена так:



(избыточные сульфат-ионы перемещаются в направлении, противоположном направлению движения электронов во внешней цепи).

Если замкнуть внешнюю цепь на какое-либо омическое сопротивление, то будет происходить лишь выделение «бесполезной» джоулевой теплоты, не сопровождающееся полезной работой A' [см. (2.19)]. Соединив же элемент с электромотором, ротор которого будет вращаться с такой скоростью, что развиваемая им обратная электродвижущая сила практически уравновесит э. д. с. элемента, получим иной результат: тепловая потеря станет минимальной, а работа, наоборот, достигнет предельного значения $A'_{макс}$. К тому же результату можно прийти, скомпенсировав э. д. с. данного элемента противоэлектродвижущей силой другого элемента. Так и поступают на практике при измерении э.д.с. (пример с электромотором приведен лишь для наглядности).

При замыкании цепи на омическое сопротивление (отсутствие противоэлектродвижущей силы) «химические силы» остаются неуравновешенными и работа тока A' равна нулю. Наоборот, если э. д. с. гальванического элемента полностью скомпенсирована, то будет совершаться максимальная работа. В этом случае будет справедливо равенство (2.19), которое для работы тока примет вид

$$-\Delta G = nFE \qquad (2.26)$$

где n — число эквивалентов вещества, участвующих в реакции; F — число Фарадея (величина nF равна количеству прошедшего электричества); E — э. д. с. элемента.

Таким образом, изменение энергии Гиббса при окислительно-восстановительных процессах служит источником э. д. с. гальванических элементов. Измерив E, можно вычислить по уравнению (2.26) ΔG реакции, происходящей в гальваническом элементе.

С помощью гальванического элемента можно превратить «свободную» энергию реакции ΔG в электрическую теоретически пол-

ностью. Практически это удается осуществить в химических источниках тока на 80—90%, тогда как для лучших тепловых электростанций к. п. д. составляет около 40%. Поэтому усиленно разрабатываются *топливные элементы* — химические источники тока, в которых окисляются вещества, могущие быть топливом. Известно много разновидностей этих устройств, использующих окисление H_2, N_2H_4 и других веществ; некоторые из них получили практическое применение. К сожалению, пока еще не созданы экономичные топливные элементы, использующие реакцию окисления угля, который является наиболее доступным топливом.

6. Стандартные электродные потенциалы. Для химической реакции, протекающей в гальваническом элементе в стандартных условиях, уравнение (2.26) примет вид

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ \qquad (2.27)$$

где E° — электродвижущая сила при условии, что все реагенты находятся в стандартном состоянии.

Подобно тому как величину ΔG° реакции можно вычислить путем алгебраического суммирования значений ΔG° образования реагентов, воспользовавшись для этого уравнением (2.23), так и величину E° можно рассчитать по разности *стандартных электродных (окислительно-восстановительных) потенциалов* φ_i°. Так, для реакции в элементе Даниэля — Якоби

$$E^\circ = \varphi^\circ_{Cu} - \varphi^\circ_{Zn}$$

При вычислении E из потенциала катода вычитают потенциал анода. Катод — электрод, на котором происходит восстановление, на аноде идет окисление. В гальваническом элементе катодом является положительный электрод, анодом — отрицательный (при электролизе катод и анод имеют полярность, обратную указанной). Получение при расчете положительного значения E° ($\Delta G^\circ < 0$) означает, что данная реакция будет протекать в прямом направлении.

Абсолютное значение φ_i измерить невозможно, так как в любом гальваническом элементе протекают две электродные реакции, и его напряжение равно разности электродных потенциалов. Поэтому приходится пользоваться относительными электродными потенциалами. Условно принимают равной нулю величину φ° водородного электрода (платиновый электрод в растворе кислоты, насыщенной водородом) при 25 °С, давлении водорода 101 кПа и при концентрации ионов водорода в водном растворе, равной 1 моль/л*. Такая условность не сказывается на получаемых результатах, так как приходится иметь дело не с абсолютными величинами, а с разностью двух величин.

---

* Строго говоря, берут равной 1 не концентрацию, а активность ионов H^+ (см. разд. 6.5.2).

Таблица 2.5. Стандартные электродные потенциалы φ°_{298} в водных растворах ($c = 1$ моль/л; все ионы гидратированы)

Электродная реакция (Окисленное состояние → Восстановленное состояние)	φ°_{298}, В
$Li^+ + e^- = Li$	−3,05
$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,93
$K^+ + e^- = K$	−2,92
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,90
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
$Ac^{3+} + 3e^- = Ac$	−2,60
$La^{3+} + 3e^- = La$	−2,52
$Ce^{3+} + 3e^- = Ce$	−2,48
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,36
$Yb^{3+} + 3e^- = Yb$	−2,27
$Sc^{3+} + 3e^- = Sc$	−2,08
$Th^{4+} + 4e^- = Th$	−1,90
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	−1,85
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,66
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	−1,22
$Te + 2e^- = Te^{2-}$	−1,14
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	−0,93
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	−0,83
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,76
$As + 3H^+ + 3e^- = AsH_3$	−0,61
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	−0,58
$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- = 2H_2SO_3$	−0,57
$S + 2e^- = S^{2-}$	−0,51
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,44
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	−0,41
$Tl^+ + e^- = Tl$	−0,34
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,28
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,25
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,14
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3\,(р) + 5OH^-$	−0,13
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,13

Возрастание окислительной активности ↓

Возрастание восстановительной активности ↑

Электродная реакция	φ°_{298}, В
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2\,(р) + 2OH^-$	−0,05
$HgI_4^{2-} + 2e^- = Hg + 4I^-$	−0,04
$H^+ + e^- = {}^1/_2H_2$	0,00
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	0,07
$S\,(ромб) + 2H^+ + 2e^- = H_2S\,(р)$	0,14
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	0,15
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	0,22
$PbO_2 + H_2O + 2e^- = PbO + 2OH^-$	0,25
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	0,33
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	0,36
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,36
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,40
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	0,45
$Cu^+ + e^- = Cu$	0,52
$I_2\,(к) + 2e^- = 2I^-$	0,54
$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	0,54
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	0,59
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	0,61
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- = ClO^- + 2OH^-$	0,66
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,68
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
$Ag^+ + e^- = Ag$	0,80
$2Hg^{2+} + 2e^- = [Hg_2]^{2+}$	0,92
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO + H_2O$	1,00
$Br_2\,(ж) + 2e^- = 2Br^-$	1,07
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {}^1/_2I_2\,(к) + 3H_2O$	1,19
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23

Возрастание окислительной активности ↓

Возрастание восстановительной активности ↑

Электродная реакция	φ°_{298}, В
$O_3\,(г) + H_2O + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	1,24
$Tl^{3+} + 2e^- = Tl^+$	1,25
$2HNO_2\,(р) + 4H^+ + 4e^- = N_2O\,(г) + 3H_2O$	1,29
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,42
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	1,46
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {}^1/_2Br_2\,(ж) + 3H_2O$	1,52
$O + H_2O + 2e^- = 2OH^-$	1,59
$HClO + H^+ + e^- = H_2O + Cl_2$	1,63
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,70
$Au^+ + e^- = Au$	1,70
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- = Xe + 3H_2O$	1,8
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	1,81
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	2,07
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,86
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- = XeO_3 + 3H_2O$	3,00
$F_2 + 2H^+ + 2e^- = 2HF\,(р)$	3,06

Возрастание окислительной активности ↓

Возрастание восстановительной активности ↑

Значения стандартных (нормальных) электродных потенциалов φ°_{298} по отношению к водородному электроду для некоторых «полуреакций» указаны в табл. 2.5; приведенные данные расположены по убывающему значению отрицательного потенциала, чему отвечает падение восстановительной и рост окислительной активности.

Значения стандартных электродных потенциалов используют для решения вопроса о направлении окислительно-восстановительных реакций (см. разд. 4.9.5).

7. Константа химического равновесия. В состоянии равновесия в реагирующей системе концентрации веществ (парциальные давления) не изменяются. Как было установлено, для процесса

$$aA + bB + \ldots = dD + eE + \ldots$$

протекающего при p, $T = \text{const}$, постоянны также отношения

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \qquad (2.28)$$

и

$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e \dots}{p_A^a p_B^b \dots} \qquad (2.29)$$

где c_i и p_i — соответственно равновесные концентрации и парциальные давления.

Величины K_c и K_p называются *константами химического равновесия.* Приведенные уравнения для констант равновесия представляют выражение закона действия масс * (см. разд. 5.1.1).

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса в момент достижения состояния равновесия. Чем больше K, тем полнее происходит взаимодействие веществ. Как следует из (2.28), полнота протекания процесса зависит также от концентрации реагентов. Зная K, можно вычислить теоретически возможный выход продуктов реакции.

Концентрации (и парциальные давления) твердых фаз в уравнение константы равновесия не входят. Так, для реакции

$$CaCO_3\,(к) = CaO\,(к) + CO_2\,(г); \quad K_p = p_{CO_2}$$

Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и от температуры и не зависит от давления (при не очень высоких давлениях) и от концентраций реагентов и продуктов реакции, от наличия или отсутствия примесей.

Очевидно, чем значительнее убыль энергии Гиббса, тем больше константа равновесия. Термодинамика дает важное соотношение

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \qquad (2.30)$$

позволяющее по величине ΔG° вычислить K, а затем, пользуясь (2.28) или (2.29), и равновесные концентрации (парциальные давления) реагентов и продуктов реакции.

Соотношение между стандартным изменением энергии Гиббса процесса и константой его равновесия является универсальным. Оно применимо к любому равновесию — и к диссоциации электролита в растворе (см. разд. 6.5), и к равновесию между кипящей жидкостью и сухим насыщенным паром (в этом случае K — давление пара при данной температуре), и к равновесию растворенное вещество — насыщенный раствор ($K = c_{нас}$). Сочетание уравнений (2.30) и (2.27) позволяет найти константу равновесия

---

* Обычно концентрации веществ в выражении константы равновесия обозначают не буквой c с индексом (c_A, c_B и т. д.), а заключением формул веществ в квадратные скобки ([A], [B] и т. д.).

окислительно-восстановительной реакции по э. д. с. Из (2.30) следует, что большим отрицательным значениям ΔG° отвечает большое значение K. Это означает, что в равновесной смеси преобладают продукты реакции — реакция идет практически до конца. Наоборот, если $\Delta G^\circ \gg 0$, то в равновесной смеси будут преобладать исходные вещества — реакция практически не идет. Если же $\Delta G^\circ = 0$, то $K = 1$ и реакция одинаково проходит как в прямом, так и в обратном направлении.

Например, при 25 °С для реакции

$$2CH_4\,(г) = C_2H_2\,(г) + 3H_2\,(г)$$

$\Delta G^\circ_{298} = 310$ кДж. По уравнению (2.30) рассчитываем K и в соответствии с (2.29) записываем

$$(K_p)_{298} = \frac{p_{C_2H_2} p^3_{H_2}}{p^2_{CH_4}} = 5{,}35 \cdot 10^{-55}$$

т. е. равновесие смещено влево. Для оценки масштаба этой величины укажем, что если $(p_{равн})_{CH_4} = (p_{равн})_{H_2} = 101$ кПа, то мы получили бы концентрацию C_2H_2, равную 1 молекуле в $\sim 10^{20}$ кубических километрах. Однако $\Delta S \gg 0$, поэтому при высоких температурах равновесие смещается вправо.

Уравнение (2.30) используют также для экспериментального определения ΔG° реакций. Если определить концентрации веществ в состоянии равновесия, то можно вычислить K и, следовательно, ΔG°. Изучение равновесных концентраций следует проводить так, чтобы не нарушить равновесие системы. Для окрашенных веществ концентрацию удобно определять по интенсивности окраски. Часто применяют метод «закалки равновесия» — быстро охлаждают равновесную смесь до температуры, при которой реакция практически не идет, а затем анализируют.

Если известны ΔG° и ΔH°, то по уравнению (2.24) можно найти ΔS° реакции.

В заключение отметим, что величины ΔG и ΔG° связаны между собой уравнениями

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c^d_D c^e_E \cdots}{c^a_A c^b_B \cdots} \qquad (2.31)$$

и

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p^d_D p^e_E \cdots}{p^a_A p^b_B \cdots} \qquad (2.32)$$

из которых в соответствии с определением величины ΔG° следует соотношение (2.30). Для электрохимических реакций в соответствии с (2.27) имеем

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^d_D c^e_E \cdots}{c^a_A c^b_B \cdots} \qquad (2.33)$$

Уравнения (2.31) и (2.32) носят название *уравнений Вант-Гоффа*, а уравнение (2.33) — *уравнения Нернста*.

Для потенциала φ металлического электрода, опущенного в раствор соли того же металла с концентрацией c, уравнение Нернста имеет вид

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{nF} \ln c \qquad (2.34)$$

Для $T = 298{,}15$ К (2.34) можно записать

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}0592}{n} \lg c \qquad (2.35)$$

С помощью уравнений Вант-Гоффа и Нернста рассчитывают значения ΔG реакций и э. д. с. гальванических элементов для нестандартных условий.

4.8. ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ УСЛОВИЙ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Принцип Ле Шателье. Влияние изменения условий на положение равновесия определяется правилом, которое получило название *принципа Ле Шателье* (1884 г.) или *принципа подвижного равновесия*: если на систему, находящуюся в истинном равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, которое ослабляет эффект этого воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении. Система перейдет из одного состояния равновесия в другое, отвечающее новым условиям. Это связано с тем, что внешнее воздействие в разной степени изменяет скорость двух взаимно противоположных процессов.

Принцип Ле Шателье справедлив и для равновесных систем, не связанных с химическими превращениями (кипение, кристаллизация, растворение и т. д.). Он не применим к системам, находящимся в кажущемся равновесии, ибо выход из такого равновесия означает течение одностороннего процесса.

Рассмотрим влияние различных факторов на химическое равновесие.

2. Влияние температуры на равновесие. В соответствии с принципом Ле Шателье, нагревание вызывает смещение равновесия в сторону того из двух встречных процессов, протекание которого сопровождается поглощением теплоты, иначе говоря, повышение температуры вызывает возрастание константы равновесия эндотермического процесса. Естественно, что понижение температуры приводит к противоположному результату: равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого сопровожда-

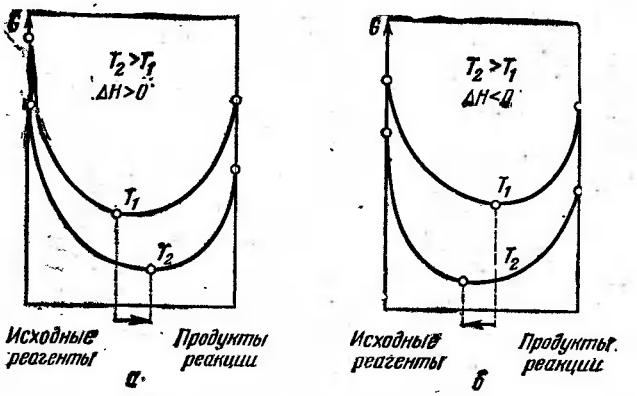


Рис. 2.11. Влияние температуры на химическое равновесие при p=const:
а—эндотермическая реакция; *б*—экзотермическая реакция. По оси абсцисс отложен состав смеси.

ется выделением теплоты, иначе говоря, охлаждение благоприятствует экзотермическому процессу и вызывает увеличение константы его равновесия.

Эти выводы иллюстрирует рис. 2.11. Рис. 2.11*а* отвечает эндотермическому процессу (равновесие смещается в сторону продуктов реакции); рис. 2.11*б* соответствует экзотермической реакции (нагревание приводит к обратному результату).

Направление смещения равновесия в результате изменения температуры определяется знаком теплового эффекта. Степень смещения равновесия определяется абсолютной величиной теплового эффекта; чем больше ΔH, тем значительнее влияние температуры, наоборот, если ΔH близко к нулю, то температура практически не влияет на равновесие.

Количественное выражение температурной зависимости константы равновесия можно вывести из уравнения (2.30). Заменяя ΔG° на $\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, получим

$$\Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ = -RT \ln K \qquad (2.36)$$

или

$$\ln K = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \qquad (2.37)$$

По наклону прямой, выражающей зависимость $\ln K$ от $1/T$, можно определить ΔH° реакции. Такой метод экспериментального нахождения ΔH° широко используют.

Примером реакции, равновесие которой при нагревании смещается вправо, является разложение карбоната кальция:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2; \qquad \Delta H^\circ_{298} = 178 \text{ кДж}$$

Наоборот, равновесие

$$2NO \rightleftarrows N_2 + O_2; \qquad \Delta H^\circ_{298} = -181 \text{ кДж}$$

при повышении температуры смещается влево.

Высокотемпературные процессы. Исследуя влияние температуры на данный процесс, следует иметь в виду не только возрастающее с повышением температуры действие энтропийного фактора, но и возможность резкого изменения стабильности различных веществ.

Так, оценивая возможность синтеза аммиака при очень высоких температурах, надо учесть влияние на равновесие диссоциации водорода и взаимодействия атомного водорода с азотом; это взаимодействие приведет к росту выхода аммиака с повышением температуры.

При температурах в тысячи градусов Цельсия скорость протекания процессов становится столь значительной, что торможения практически не существует, и в этих условиях реакционная способность веществ определяется в основном ΔG процессов. Однако это вовсе не означает упрощения химического поведения веществ. Достаточно указать на то, что процессы парообразования и возгонки при высоких температурах сопровождаются химическими превращениями. Наряду с усилением диссоциации и упрощением частиц (в частности, образованием различных двухатомных частиц C_2, OH, CaCl, SiO, AlO, MgN, SO и многих других) происходит формирование более сложных частиц (например, за счет димеризации), причем нередко их концентрация растет с повышением температуры; многие радикалы приобретают свойства молекул. Так, при высокой температуре в парах алюмофторида лития наряду с молекулами $LiAlF_4$ содержатся частицы LiF, $(LiF)_2$, AlF_3. В парах карбида кремния при высоких температурах наряду с молекулами SiC зарегистрированы частицы Si_2, Si_3, SiC_2, Si_3C, Si_2C_2, Si_2C_3; в парах V_2O_5 — частицы V_4O_{10}, V_8O_8, V_6O_{14}, V_6O_{12}, V_2O_4 и т. д. Чем выше температура, тем больше содержание частиц, в которых элементы находятся в несвойственных им степенях окисления. Очень велико разнообразие частиц в ионизированном газе — плазме.

Причинами существования в высокотемпературных парах укрупненных частиц являются участие в их формировании валентно ненасыщенных атомов (или радикалов), образование продуктов междипольного взаимодействия [например, $(LiF)_2$], образование частиц в возбужденном состоянии (Mg_2) и т. д.

Сложность и своеобразие изменения состава определяются соотношением значений теплот диссоциации, парообразования, сублимации, димеризации и других параметров процесса.

Возьмем в качестве примера такие сравнительно простые частицы, как молекулы H_2O. В водяном паре уже при температурах порядка 2000 °С можно обнаружить частицы H_2, O_2, OH, H и O, а при больших температурах — многочисленные продукты ионизации OH, H и O. Такое явление характерно и для других систем. Так, в паре $CaCl_2$ из набора частиц $CaCl_2$ — $CaCl^+$ — Ca^0 — Ca^+ — Ca^{2+} по мере повышения температуры постепенно исчезают стоящие слева.

На рис. 2.12 представлены результаты расчета термической диссоциации частиц воздуха при атмосферном давлении. Подобные результаты получаются и для водяного пара. Так, при $T > 3600$ К концентрация в равновесной смеси нестабильных при обычных температурах гидроксильных радикалов оказывается больше, чем стабильных при обычных условиях молекул воды, т. е. при таких температурах радикалы OH устойчивее молекул H_2O.

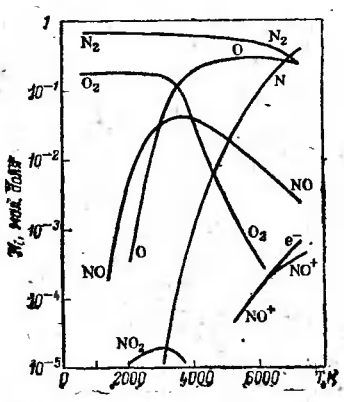


Рис. 2.12. Зависимость равновесного состава воздуха (смеси азота и кислорода) от температуры T.

3. Влияние давления на равновесие. В соответствии с принципом Ле Шателье сжатие смещает химическое равновесие в направлении процесса, сопровождающегося уменьшением объема, а понижение давления вызывает

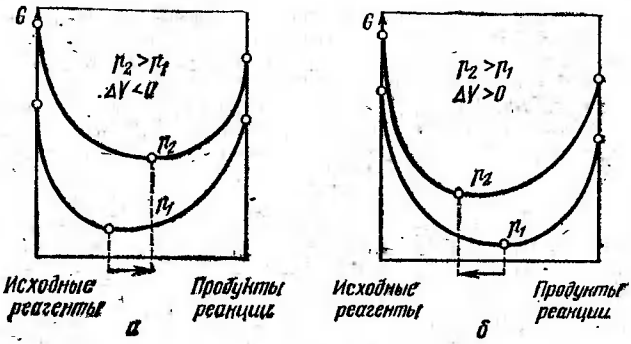


Рис. 2.13. Влияние давления на химическое равновесие при T = const:
а—реакция, сопровождающаяся уменьшением объема; *б*—реакция, сопровождающаяся увеличением объема. По оси абсцисс отложен состав смеси.

сдвиг равновесия в противоположную сторону. Таким образом, направление смещения равновесия определяется знаком ΔV (рис. 2.13). Очевидно, при вычислении ΔV можно пренебречь объемом негазообразных реагентов.

Для определения степени смещения равновесия надо знать абсолютную величину ΔV. Так, если на реакции

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

и

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$$

повышение давления влияет почти одинаково (ΔV соответствует 2 моль), то для реакции

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

его действие окажется менее эффективным (ΔV соответствует 1 моль).

В предыдущую фразу слово «почти» вставлено не случайно. При обычных давлениях моль любого газа при данной температуре занимает практически один и тот же объем. Поэтому если бы рассмотренные реакции синтеза аммиака и получения метанола осуществлялись при невысоких давлениях, то они сопровождались бы одинаковым изменением объема. При высоких же давлениях, порядка 10^7 Па (целесообразность такого режима вытекает из принципа Ле Шателье), сказывается индивидуальность каждого газа, различие в отклонении его от свойств идеального газа, в частности различие в сжимаемости, поэтому при очень высоких давлениях ΔV в указанных реакциях будут не совсем одинаковыми (хотя Δn_r равны).

4. Влияние концентрации на равновесие. В соответствии с принципом Ле Шателье введение в равновесную систему дополни-

тельных количеств какого-либо реагента вызывает сдвиг равновесия в том направлении, при котором его концентрация уменьшается. Поэтому избыток исходного вещества (исходных веществ) вызывает смещение равновесия вправо, увеличивая степень превращения других реагентов; добавление продукта (продуктов) реакции вызывает смещение равновесия влево, т. е. уменьшение степени полноты ее протекания. Так, избыток кислорода увеличивает степень превращения SO_2 в SO_3 при контактном получении триоксида серы — возрастание концентрации молекул веществ ускоряет ту реакцию, при которой они расходуются, причем константа равновесия не изменится, так как она зависит для данной реакции только от температуры. Если направление смещения равновесия в процессе определяется тем, какой из реагентов взят в избытке, то степень смещения равновесия при данном количестве реагента определяется стехиометрическими коэффициентами участвующих в реакции веществ.

Во многих случаях смещение равновесия вправо можно осуществить удалением продуктов процесса из реакционной зоны, связывая их в малодиссоциирующие, малорастворимые или нелетучие вещества.

Так, введение в равновесную систему

$$CH_3OH + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOCH_3 + H_2O$$

водоотнимающих веществ, например H_2SO_4, позволяет сместить эту реакцию вправо.

При введении в равновесную систему (при $p = \text{const}$) инертного газа концентрации реагентов (парциальные давления) уменьшаются. Если течение процесса связано с уменьшением объема, то равновесие сместится влево (например, при синтезе аммиака). Наоборот, для реакций, которые сопровождаются возрастанием объема реакционной смеси, разбавление инертным газом вызывает увеличение полноты реакции. Если же $\Delta V = 0$, то система будет нечувствительна к присутствию инертного газа.

4.9. НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Окислители и восстановители. Все реакции можно разделить на две группы: в одних реакциях степень окисления атомов остается постоянной, в других она меняется. К первым относятся обменные реакции, некоторые процессы синтеза и распада веществ. В отличие от них протекание окислительно-восстановительных реакций связано со сдвигом или полным переходом электронов от одних атомов (ионов) к другим — от восстановителя к окислителю. Примером такой реакции является процесс:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

Окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно важны. Это процессы горения, получение различных веществ (в частно-

сти, металлов и кислот), электрохимические процессы, дыхание, фотосинтез.

Об окислительно-восстановительных свойствах элементов и соединений можно судить, руководствуясь периодической системой элементов Д. И. Менделеева.

Типичными окислителями являются: а) простые вещества, атомы которых обладают большой электроотрицательностью (элементы VIA и VIIA групп), из них наиболее активны фтор, а также кислород и хлор; б) ионы с дефицитом электронов; это простые катионы с высшей или большой степенью окисления, например Pb^{+4}, Fe^{+3}, Tl^{+3}, Ce^{+4}, и сложные анионы, в которых более электроположительный элемент имеет высшую или значительную степень окисления, например $(Cr^{+6}O_4)^{2-}$, $(Cr_2^{+6}O_7)^{2-}$, $(N^{+5}O_3)^-$, $(Mn^{+7}O_4)^-$, $(S^{+6}O_4)^{2-}$, $(Cl^{+5}O_3)^-$, $(Cl^{+7}O_4)^-$, $(Bi^{+5}O_3)^-$, $(Pb^{+4}O_3)^{2-}$, $(Cl^{+1}O)^-$, $(Br^{+5}O_3)^-$.

Растворы кислот более сильные окислители, чем растворы их солей, причем окислительная активность первых тем значительнее, чем выше их концентрация. Так, KNO_3(р) почти не проявляет окислительных свойств (необходим очень сильный восстановитель), разбавленная азотная кислота является слабым окислителем, а концентрированная — один из наиболее энергичных окислителей. К окислителям относятся также пероксиды металлов.

К типичным восстановителям относятся: а) простые вещества, атомы которых обладают малой электроотрицательностью (металлы основных подгрупп I и II групп, а также некоторые другие металлы; восстановительная активность металлов обычно тем больше, чем меньше энергия ионизации их атомов); б) анионы, как простые, например Cl^-, S^{2-}, так и сложные, в которых более электроположительный элемент не имеет предельной степени окисления, например $(S^{+4}O_3)^{2-}$, $(N^{+3}O_2)^-$; в) катионы, у которых степень окисления может возрасти, например Ge^{+2}, Sn^{+2}, Fe^{+2}, Ti^{+3}; г) некоторые вещества при высоких температурах; например C, CO, H_2.

Вещества, содержащие элементы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть соответственно только окислителями, например PbO_2, H_2SO_4, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, или только восстановителями, например H_2S, NH_3. Вещества, содержащие элементы в промежуточной степени окисления, могут быть как окислителями (при действии более активного, чем они, восстановителя), так и восстановителями (при действии более энергичного, чем они, окислителя), например H_2SO_3, HNO_2.

2. Составление уравнений реакций. При записи окислительно-восстановительных реакций обычно показывают, сколько электронов отдано окислителем и сколько приобретено восстановителем. Условно принято окисление отождествлять с отдачей электронов, а восстановление — с приобретением электронов, т. е. не принимается во внимание строение частиц, природа химической связи в них и механизм протекающего процесса. Ради

упрощения записи обычно указывают степени окисления лишь тех атомов, у которых она меняется.

Большей частью трактовка окислительно-восстановительного процесса как простой передачи электронов — лишь удобный прием, облегчающий написание уравнения реакции и подбор коэффициентов. Так, лишь формально можно считать, что в реакции

$$2Zn^0 + O_2^0 \xrightarrow{2e^-} 2Zn^{+2}O^{-2}$$

происходит потеря атомом цинка двух электронов и приобретение их атомом кислорода. Однако многозарядных одноатомных ионов, в частности свободных ионов O^{2-}, вообще не может быть, тем более по соседству с катионом. В действительности связь между цинком и кислородом в молекуле ZnO является полярной: по экспериментальным данным в этой молекуле эффективный заряд на цинке примерно равен +1,2, т. е. почти вдвое меньше степени окисления +2 (см. разд. 2.4). Ради удобства и единообразия для записи уравнений окислительно-восстановительных реакций целесообразно применять определенный порядок: для исходных веществ сначала принято записывать восстановитель (окисляющееся вещество), затем окислитель (восстанавливающееся вещество) и далее, если необходимо, среду; для продуктов реакции сначала указывают продукт окисления восстановителя, затем продукт восстановления окислителя и далее другие вещества.

При составлении уравнения выясняют, входит ли в реакцию вода или она получается в результате реакции; H_2O записывают в начале или в конце уравнения. Отметим, что вода часто расходуется, что можно выразить условной записью

$$O^{-2} + H_2O \longrightarrow 2OH^-$$

или получается в результате реакции

$$O^{-2} + 2H^+ \longrightarrow H_2O$$

В подавляющем большинстве случаев можно считать, что в H_2O степень окисления элементов не меняется. Редкими исключениями являются лишь те процессы, в которых вода подвергается действию или очень сильного окислителя, например фтора, или очень энергичного восстановителя, например, ионов H^-.

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции надо знать химические формулы реагентов и продуктов реакции (они часто определяются на основании опыта). Сначала подбирают стехиометрические коэффициенты для соединений, атомы которых меняют степень окисления. При этом исходят из того, что число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, полученных окислителем.

Составление уравнения окислительно-восстановительной реакции рассмотрим на примере окисления сероводорода перманганатом калия в кислой среде.

1. В результате проведения этой реакции малиновый раствор обесцвечивается (вследствие перехода марганца из состояния со степенью окисления +7 в состояние со степенью окисления +2) и появляется муть (выпадение серы). Следовательно, реагенты и их степени окисления отвечают записи

$$\underset{\text{восстановитель}}{H_2S^{-2}} + \underset{\text{окислитель}}{KMn^{+7}O_4} + \underset{\text{среда}}{H_2SO_4} \longrightarrow S^0 + Mn^{+2}SO_4$$

2. Степень окисления серы повышается на 2 единицы, а марганца уменьшается на 5 единиц. Следовательно, баланс «электронного обмена» таков:

		множитель
окисление	$S^{-2} - 2e^- \longrightarrow S^0$	5
восстановление	$Mn^{+7} + 5e^- \longrightarrow Mn^{+2}$	2

Приведенную запись, показывающую переход электронов, можно не приводить, а непосредственно указать число отданных и принятых электронов под формулами восстановителя и окислителя. С помощью найденных множителей можно уравнять числа электронов, отданных восстановителем и приобретенных окислителем, и найти основные коэффициенты в уравнении реакции (коэффициенты для восстановителя, окислителя и продуктов их превращения):

$$\underset{-2e^-}{5H_2S^{-2}} + \underset{+5e^-}{2KMn^{+7}O_4} + H_2SO_4 \longrightarrow 5S^0 + 2Mn^{+2}SO_4$$

3. Затем уравнивают число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения (но пока без кислорода и водорода):

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

4. Дописывают уравнение реакции, уравнивая число атомов водорода в исходных веществах и в продуктах реакции и определяя попутно число молекул воды:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

5. В заключение проверяют правильность записи уравнения по кислороду (слева и справа по 20 атомов).

Разумеется, рассмотренные операции целесообразно осуществлять без многократного переписывания уравнения реакции.

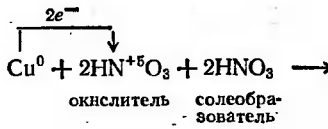
Разобранный процесс можно представить и в иной (ионной) форме:

$$5S^{2-} + 2(Mn^{+7}O_4)^- + 16H^+ \longrightarrow 5S^0 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

полагая, что ни источник кислой среды, ни природа катиона не отражаются на результатах.

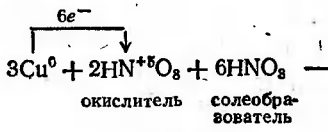
Если средой, в которой протекает реакция, является окислитель или восстановитель, то ради наглядности суммарное количество этого вещества целесообразно разбить на две части (одна часть идет на окисление или восстановление, другая — является средой).

Проиллюстрируем этот прием на примере растворения меди в концентрированной азотной кислоте:



$$Cu^0 + 2HN^{+5}O_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2N^{+4}O_2 + 2H_2O$$

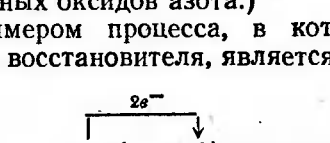
и в разбавленной азотной кислоте:



$$3Cu^0 + 2HN^{+5}O_3 + 6HNO_3 \longrightarrow 3Cu^{+2}(NO_3)_2 + 2N^{+2}O + 4H_2O$$

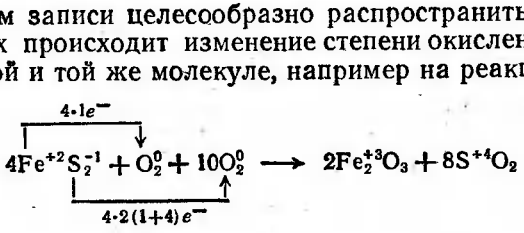
(Эти реакции, как и многие другие, рассмотренные в настоящем разделе, воспроизводят лишь преобладающее направление процессов. Так, при растворении Cu в HNO_3 выделяется несколько различных оксидов азота.)

Примером процесса, в котором необходим дополнительный расход восстановителя, является реакция:



$$2HCl^{-1} + Mn^{+4}O_2 + 2HCl \longrightarrow Cl_2^0 + Mn^{+2}Cl_2 + 2H_2O$$

Этот прием записи целесообразно распространить и на процессы, в которых происходит изменение степени окисления различных атомов в одной и той же молекуле, например на реакции:



$$4Fe^{+2}S_2^{-1} + O_2^0 + 10O_2^0 \longrightarrow 2Fe_2^{+3}O_3 + 8S^{+4}O_2$$

$$3As_2^{+3}S_3^{-2} + 4HN^{+5}O_3 + 24HN^{+5}O_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3As^{+5}O_4 + 9H_2S^{+6}O_4 + 28N^{-2}O$$

В тех случаях, когда трудно определить степень окисления атомов (например, в реакциях с участием органических соединений), основные коэффициенты можно находить по числу атомов

кислорода, полагая, что каждому вошедшему в реакцию атому кислорода отвечает переход двух электронов. Так, в реакции

$$\underset{-24e^-}{5C_6H_{12}O_6} + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 \longrightarrow 30CO_2 + \underset{+5e^-}{24MnSO_4} + 12K_2SO_4 + 66H_2O$$

на окисление молекулы глюкозы надо затратить 12 атомов кислорода, что отвечает отдаче 24 электронов.

В стехиометрических расчетах для окислительно-восстановительных процессов используют *окислительный* и *восстановительный эквиваленты.* Это частное от деления относительной молекулярной массы на число приобретаемых (теряемых) электронов. Так, в рассмотренной выше реакции окисления H_2S перманганатом калия в кислой среде для $KMnO_4$ окислительный эквивалент равен 158/5, а для сероводорода восстановительный эквивалент — половине его молекулярной массы.

3. Типы окислительно-восстановительных реакций. *Межмолекулярные реакции* протекают с изменением степени окисления атомов в разных молекулах. Эти процессы составляют наиболее обширную группу окислительно-восстановительных реакций. Вот несколько примеров:

$$2Mg^0 + O_2^0 \longrightarrow 2Mg^{+2}O^{-2}$$

$$2Al^0 + Fe_2^{+3}O_3 \longrightarrow Al_2^{+3}O_3 + 2Fe^0$$

$$3Mn^{+2}SO_4 + 2KMn^{+7}O_4 + 2H_2O \longrightarrow 5Mn^{+4}O_2 + 2KHSO_4 + H_2SO_4$$

$$KI^{+5}O_3 + 5KI^{-1} + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3I_2^0 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Своеобразно реагирует пероксид водорода H_2O_2, например

$$PbS^{-2} + 4H_2O_2^{-1} \longrightarrow PbS^{+6}O_4 + 4H_2O^{-2}$$

$$2Cr^{+3}Cl_3 + 3H_2O_2^{-1} + 10NaOH \longrightarrow 2Na_2Cr^{+6}O_4 + 8H_2O^{-2} + 6NaCl$$

$$5H_2O_2^{-1} + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2^0 + 2Mn^{+2}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O^{-2}$$

$$H_2O_2^{-1} + Pb^{+4}O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow 2H_2O + O_2^0 + Pb^{+2}(CH_3COO)_2$$

В этих процессах H_2O_2 выступает то как окислитель, то как восстановитель. В реакциях, где H_2O_2 является восстановителем, выделяется кислород:

$$O_2^{-2} - 2e^- \longrightarrow O_2^0$$

При *внутримолекулярных реакциях* происходит изменение степени окисления разных атомов в одной и той же молекуле. Обычно это реакции термического разложения веществ ($AgNO_3$, ZrI_4, $KClO_3$ и др.). Примерами служат процессы:

$$\overset{2e^-}{\downarrow\!\!\mid\!\!\mid}\quad 2Hg^{+2}O^{-2} \longrightarrow O_2^0 + 2Hg^0$$

и

$$\overset{6e^-}{\mid\!\!\mid\!\!\downarrow}\quad (N^{-3}H_4)_2Cr_2^{+6}O_7 \longrightarrow N_2^0 + Cr_2^{+3}O_3 + 4H_2O$$

Следует отметить, что многие реакции, которые, судя по записи их уравнений, можно отнести к внутримолекулярным, в действительности протекают по сложному механизму, включающему межмолекулярное окисление — восстановление.

Реакции самоокисления — самовосстановления (реакции диспропорционирования, дисмутации) протекают с одновременным уменьшением и увеличением степени окисления атомов одного и того же элемента. Поэтому эти реакции принципиально осуществимы лишь для тех соединений, в молекулах которых есть атомы со степенью окисления, промежуточной между минимально и максимально возможной.

Примером реакции самоокисления — самовосстановления служат процессы:

$$2Au^{+1}F + Au^{+1}F \longrightarrow Au^{+3}F_3 + 2Au^0$$

$$N^{+4}O_2 + N^{+4}O_2 + H_2O \longrightarrow HN^{+5}O_3 + HN^{+3}O_2$$

Обычно такие реакции записывают в более лаконичной форме:

$$3Au^{+1}F \longrightarrow Au^{+3}F_3 + 2Au^0; \qquad 4K\overset{+5}{Cl}O_3 \longrightarrow 3K\overset{+7}{Cl}O_4 + K\overset{-1}{Cl}$$

При затруднениях в подборе стехиометрических коэффициентов для реакций диспропорционирования эти процессы можно рассматривать как бы протекающими в обратном направлении, т. е. начинать расстановку коэффициентов веществ с различными степенями окисления элементов (тогда задача сводится к уже рассмотренной).

Внутримолекулярные реакции окисления — восстановления, в которых происходит выравнивание степеней окисления атомов одного и того же элемента, т. е. обратные ранее рассмотренным, являются процессами контрдиспропорционирования (коммутации), например

$$N^{-3}H_4N^{+3}O_2 \longrightarrow N_2^0 + 2H_2O \quad (3e^-)$$

В неорганической химии с такими процессами приходится встречаться реже, чем с реакциями диспропорционирования.

4. Влияние среды на характер реакций. Будет ли данное соединение окислителем или восстановителем, нередко зависит от среды. В зависимости от нее может меняться и характер протекания процесса между одними и теми же реагентами. Это можно проиллюстрировать на следующем примере. Как известно, перманганат калия является сильным окислителем, причем наибольшую окислительную активность ионы $(Mn^{+7}O_4)^-$ проявляют в сильнокислой среде, восстанавливаясь до ионов Mn^{2+}, меньшую — в нейтральной, а также в слабокислой и слабощелочной средах, в которых они восстанавливаются до $Mn^{+4}O_2$, и минимальную — в сильнощелочной среде, восстанавливаясь в ней до иона $(Mn^{+6}O_4)^{2-}$.

Это объясняется тем, что в кислой среде ионы водорода внедряются в анионы $(Mn^{+7}O_4)^-$, вызывая ослабление связи между марганцем и кислородом, и тем самым облегчают действие восстановителя. В нейтральной среде деформация анионов $(Mn^{+7}O_4)^-$ значительно меньше, так как поляризующее действие молекул воды гораздо слабее влияния ионов H^+. Гидроксид-ионы, наоборот, даже несколько упрочняют связь Mn—O.

Итак, в сильнокислой среде, где концентрация ионов H^+ велика, связываются все атомы кислорода иона MnO_4^-, в среде, близкой к нейтральной, где концентрация H^+ незначительна, связывается лишь половина этих атомов, наконец, в сильнощелочной среде, где концентрация H^+ исчезающе мала, эти ионы не могут связывать ни одного атома кислорода. Сказанное иллюстрируют реакции:

$$5Na_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5Na_2S^{+6}O_4 + 2Mn^{+2}S^{+6}O_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$3Na_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + H_2O \longrightarrow 3Na_2S^{+6}O_4 + 2Mn^{+4}O_2 + 2KOH$$

$$Na_2S^{+4}O_3 + 2KMn^{+7}O_4 + 2KOH \longrightarrow Na_2S^{+6}O_4 + 2K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O$$

Отсюда становится понятным, что для реакции в нейтральной среде необходимо использовать активные окислители, а реакции в щелочной среде следует проводить при нагревании с энергичными восстановителями.

Для создания кислой среды обычно пользуются разбавленной серной кислотой, так как азотная кислота проявляет окислительные, а хлористоводородная кислота — восстановительные свойства. Для создания щелочной среды прибавляют раствор NaOH или KOH.

Влияние среды на характер окислительно-восстановительной реакции проявляется и в том, что для некоторых элементов в одной и той же степени окисления в кислой и щелочной средах характерны разные формы соединений, например:

$$(Cr_2^{+6}O_7)^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$(Cr_2^{+6}O_4)^{2-} + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$$

Первая реакция протекает в кислой среде, вторая — в щелочной среде. Между бихромат- и хромат-ионами существует равновесие

$$(Cr_2^{+6}O_7)^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2(Cr^{+6}O_4)^{2-} + 2H^+$$

смещающееся в кислой среде влево, а в щелочной — вправо; в кислой среде Cr^{3+} существует в виде гидратированного катиона, в щелочной — в виде аниона $[Cr(OH)_6]^{3-}$.

Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородной кислоты, анион с меньшим числом атомов O превращается в анион с бо́льшим числом атомов O, катион с небольшим зарядом превращается в анион и т. д.), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных

случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов О являются ионы OH^-.

Наоборот, характерный для атома-окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов О (кислородсодержащий анион трансформируется в бескислородный катион, анион с большим количеством атомов О переходит в анион с меньшим количеством атомов О и т. д.), облегчается в кислой среде.

Кислая среда способствует процессам, в которых расход ионов H^+ на восстановление больше расхода ионов OH^- на окисление. В противоположных случаях целесообразно применение щелочной среды. Если же расход H^+- и OH^--ионов одинаков, то реакцию можно проводить и в нейтральной среде.

На течение процессов может оказать влияние не только природа среды, но и концентрация. Иногда это влияние усложняется действием температуры. Так, реакция диспропорционирования хлора в щелочном растворе в зависимости от условий протекает поразному: при нагревании в концентрированном растворе

$$3Cl_2^0 + 6NaOH \longrightarrow NaCl^{+5}O_3 + 5NaCl^{-1} + 3H_2O$$

и в холодном разбавленном растворе

$$Cl_2^0 + 2NaOH \longrightarrow NaCl^{+1}O + NaCl^{-1} + H_2O$$

В ряде случаев, меняя среду, можно даже изменить направление процесса. Так, реакция

$$3I_2^0 + 3H_2O \longrightarrow HI^{+5}O_3 + 5HI^{-1}$$

в щелочной среде идет слева направо, а в кислой — справа налево.

Примером процесса, еще более чувствительного к среде, может служить взаимодействие H_2O_2 с I_2 и HIO_3. В сильнокислой среде пероксид водорода окисляет иод по уравнению

$$I_2^0 + 5H_2O_2^{-1} \longrightarrow 2HI^{+5}O_3 + 4H_2O^{-2}$$

а в несколько менее кислой среде восстанавливает иодноватую кислоту по уравнению

$$5H_2O_2^{-1} + 2HI^{+5}O_3 \longrightarrow 6H_2O^{-2} + I_2^0 + 5O_2^0$$

Весьма сложно происходит восстановление HNO_3. Состав образующейся смеси продуктов восстановления (NO, NO_2, N_2 и др.) зависит от природы восстановителя, концентрации кислоты и температуры.

5. Направление реакций. Если взаимодействует сильный окислитель с сильным восстановителем, то происходит односторонний процесс. Он практически протекает до конца, так как его продуктами обычно являются соединения со слабо выраженными окислительно-восстановительными свойствами. При малом отли-

чии окислительно-восстановительной активности исходных веществ и продуктов реакции процесс является двусторонним.

Для количественной оценки направленности процессов пользуются значениями ΔG_f° (ΔG_{f298}°) реагентов и продуктов реакции, а для весьма частного (хотя и практически важного) случая — окислительно-восстановительных процессов, протекающих в разбавленных водных растворах при температурах, близких к 25 °С, можно пользоваться также значениями нормальных электродных потенциалов φ_{298}°.

На двух примерах покажем возможность определения направления реакций (в разбавленных водных растворах при 25 °С и 101 кПа) с помощью табличных значений стандартных электродных потенциалов. Использование этих значений основано на возможности разделения окислительно-восстановительной реакции на две «полуреакции», каждая из которых включает окислительно-восстановительную пару вида, приведенного в табл. 2.5. Сочетая различные «полуреакции», можно получить самые разнообразные продукты.

Пример 1. Определим, в какую сторону будут протекать процессы

$$2K\Gamma^- (р) + 2Fe^{3+}Cl_3 (р) = \Gamma_2^0 + 2KCl (р) + 2Fe^{2+}Cl_2 (р)$$
$$(\Gamma = F, Cl, Br, I)$$

По табл. 2.5 находим значения φ_{298}° для пяти электродных реакций:

$$Fe^{3+} (р) + e^- = Fe^{2+} (р); \quad \varphi_{298}^\circ = +0{,}77 \text{ В}$$
$$F_2 (г) + 2e^- = 2F^- (р); \quad \varphi_{298}^\circ = +2{,}86 \text{ В}$$
$$Cl_2 (г) + 2e^- = 2Cl^- (р); \quad \varphi_{298}^\circ = +1{,}36 \text{ В}$$
$$Br_2 (ж) + 2e^- = 2Br^- (р); \quad \varphi_{298}^\circ = +1{,}07 \text{ В}$$
$$I_2 (к) + 2e^- = 2I^- (р); \quad \varphi_{298}^\circ = +0{,}54 \text{ В}$$

Представим заданную реакцию в ионной форме

$$2\Gamma^- (р) + 2Fe^{3+} (р) = \Gamma_2^0 + 2Fe^{2+} (р)$$

и вычислим э. д. с. реакции с участием галогенидов:

для KF $E_{298}^\circ = 0{,}77 - 2{,}86 = -2{,}09$ В
для KCl $E_{298}^\circ = 0{,}77 - 1{,}36 = -0{,}59$ В
для KBr $E_{298}^\circ = 0{,}77 - 1{,}07 = -0{,}30$ В
для KI $E_{298}^\circ = 0{,}77 - 0{,}54 = 0{,}23$ В

Полученные результаты означают, что только иодид калия будет восстанавливать $FeCl_3$ ($E_{298}^\circ > 0$).

2. Определим, можно ли окислить HBr с помощью растворов перманганата и бихромата в водном растворе.

Из табл. 2.5 имеем:

$$(Mn^{+7}O_4)^- (р) + 8H^+ (р) + 5e^- = Mn^{2+} (р) + 4H_2O; \quad \varphi^\circ_{298} = 1{,}51 \text{ В}$$

$$(Cr_2^{+6}O_7)^{2-} (р) + 14H^+ (р) + 6e^- = 2Cr^{3+} (р) + 7H_2O; \quad \varphi^\circ_{298} = 1{,}33 \text{ В}$$

$$Br_2^0 (ж) + 2e^- = 2Br^- (р); \quad \varphi^\circ_{298} = 1{,}07 \text{ В}$$

В обоих случаях разность соответствующих потенциалов будет положительной. Следовательно, в обоих растворах бромистоводородная кислота будет окисляться. (В растворе же HCl окислителем был бы лишь перманганат-ион.) К тем же выводам можно прийти, вычислив ΔG°_{298} рассмотренных процессов с помощью таблиц ΔG°_{f298}.

• • •

Глава 5

СКОРОСТЬ И МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В гл. 4 мы рассмотрели вопрос о принципиальной осуществимости процесса и условиях равновесия. Теперь следует рассмотреть закономерности, характерные для скоростей процессов. Важно знать не только, какому соотношению реагентов отвечает состояние равновесия, но и насколько быстро оно достигается. В общем случае нельзя считать, что чем дальше реагенты находятся от состояния равновесия, т. е. чем отрицательнее ΔG, тем быстрее оно будет достигнуто: между скоростью достижения равновесия и его положением никакой однозначной зависимости нет. Так, хотя для реакции $2NO (г) + O_2 (г) = 2NO_2 (г)$ $\Delta G^\circ_{298} = -70$ кДж, а для реакции $2H_2 (г) + O_2 (г) = 2H_2O (г)$ $\Delta G^\circ_{298} = -447$ кДж, первая реакция в отличие от второй протекает очень быстро при обычной температуре.

Если термодинамические данные свидетельствуют о невозможности протекания реакции, т. е. если $\Delta G > 0$, то, разумеется, бессмысленно пытаться ее реализовать при данных условиях. Но и в том случае, когда согласно расчету процесс принципиально осуществим ($\Delta G < 0$), он не при всех условиях может протекать. Так, для процессов горения $\Delta G_T < 0$. Это значит, что почти все органические вещества должны окисляться кислородом воздуха. Од-

нако и растения, и животные, и уголь, и нефть не подвергаются заметному окислению *.

Исследование течения реакции во времени составляет содержание *химической кинетики*. Под кинетикой в широком смысле слова понимают учение о скоростях различных процессов — химических реакций, растворения, кристаллизации, парообразования и т. д. Мы будем рассматривать лишь химические процессы.

Химическая кинетика связана с изучением механизма реакций. Ход любой реакции можно представить схемой:

$$\text{Исходные реагенты} \longrightarrow \underset{\text{переходное состояние}}{\text{Промежуточные вещества}} \longrightarrow \text{Продукты реакции}$$

Выявление и учет среднего звена, не представляющего никакого интереса для вычисления значений ΔH, ΔS и ΔG процесса, но определяющего скорость реакции, является чрезвычайно сложной проблемой, так как в отличие от исходных реагентов и продуктов реакции промежуточные продукты выделить и изучить удается очень редко. В большинстве случаев механизм процесса и особенности промежуточного состояния являются результатом более или менее правдоподобной гипотезы.

Реакция может протекать в объеме фазы (гомогенно) или на границе раздела фаз (гетерогенно). Гомогенными реакциями являются, например, процессы в растворах, гетерогенными — реакции на границе газ — твердое вещество.

Скорость реакции равна числу актов взаимодействия, происходящих в единицу времени: для гомогенных реакций — в единице объема, для гетерогенных — на единице поверхности раздела фаз. Можно пользоваться и пропорциональными числу актов величинами, характеризуя, например, скорость изменением во времени концентраций реагирующих веществ (концентрацию обычно выражают в моль/л, а время — в секундах). Так как в общем случае концентрации реагирующих веществ непрерывно изменяются, то следует рассматривать мгновенную скорость реакции v, т. е. ее скорость в данный момент времени τ. Она выражает изменение количества n реагирующих веществ в единицу времени в единице объема V реакционного пространства, т. е.

$$v = \pm \frac{dn}{d\tau} \cdot \frac{1}{V}$$

Для гомогенных реакций в большинстве случаев

$$v = \pm dc/d\tau \qquad (2.38)$$

где $c = n/V$ — концентрация любого реагента (так как все они связаны стехиометрическими коэффициентами).

* Разумеется, замедленное протекание процесса или его отсутствие зачастую является фактором положительным. Как правило, мы заинтересованы в том, чтобы органические вещества не окислялись, металлы не ржавели, красители не выцветали.

Следует только учесть, что концентрация исходных веществ убывает ($dc < 0$), а продуктов реакции возрастает ($dc > 0$), поэтому для исходных веществ эту производную надо брать с минусом ($dc < 0$, $d\tau > 0$), а для продуктов реакции — с плюсом ($dc > 0$, $d\tau > 0$).

Химические реакции подразделяют на *элементарные (одностадийные)* и *сложные*. При элементарной реакции в системе протекает только один процесс и уравнение реакции раскрывает ее механизм. Большинство реакций (в том числе почти все изучаемые в курсе общей и неорганической химии) являются сложными и представляют суммарный результат нескольких элементарных процессов; обычная запись этих реакций, как правило, не отражает их реальный механизм. Стадиями реакций могут быть не только химические процессы, но и, например, переход вещества из объема фазы к ее границе, на которой протекает реакция, или перенос продуктов взаимодействия от этой поверхности в объем. Скорость подобных процессов определяется скоростью диффузии.

Скорость реакции зависит от многих факторов. На нее влияют: природа и концентрация реагентов, давление (для реакций с участием газов), температура, катализатор, примеси и их концентрации, степень измельчения (в реакциях с участием твердых веществ), среда (для реакций в растворах), форма сосуда (в цепных реакциях), интенсивность света (в фотохимических реакциях), потенциал электродов (в электрохимических реакциях), мощность дозы излучения (в радиационнохимических процессах). Лишь некоторые из факторов, действующие на скорость реакции, одновременно оказывают влияние на химическое равновесие.

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики процессов, являются концентрации (давления) реагентов, температура и действие катализатора.

5.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

1. Закон действия масс. Основным законом химической кинетики является открытый в 1864—1867 гг. Гульдбергом и Вааге (Норвегия) *закон действия масс*, согласно которому скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Такая зависимость скорости реакции от концентрации обусловлена тем, что вероятность столкновения молекул и, следовательно, их взаимодействия, пропорциональна произведению концентраций реагентов.

Рассмотрим в общем виде одностадийную обратимую реакцию, протекающую в гомогенной среде

$$A + B \rightleftarrows AB$$

Предположим, что в закрытом сосуде приведены в соприкосновение вещества A и B. Скорость взаимодействия этих веществ

согласно закону действия масс выразится соотношением

$$\vec{v} = \vec{k}[A][B] \tag{2.39}$$

где $\vec{k}$ — коэффициент пропорциональности — *константа скорости* прямой реакции.

Выражение зависимости скорости реакции от концентрации называют *кинетическим уравнением*. Как только образуются молекулы AB, начнется обратная реакция со скоростью

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[AB] \tag{2.40}$$

где $\overleftarrow{k}$ — константа скорости обратной реакции.

По мере протекания реакции с уменьшением концентрации A и B и с увеличением концентрации AB скорость прямой реакции $\vec{v}$ будет снижаться, а скорость обратной реакции $\overleftarrow{v}$ возрастать. Спустя некоторое время скорости встречных процессов сравняются:

$$\vec{v} = \overleftarrow{v} \tag{2.41}$$

Начиная с этого момента число образовавшихся и распавшихся молекул AB будет одинаковым: в системе наступит подвижное (динамическое) равновесие.

В соответствии с (2.39) и (2.40)

$$\vec{k}[A][B] = \overleftarrow{k}[AB] \tag{2.42}$$

или

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[AB]}{[A][B]} \tag{2.43}$$

В уравнения (2.42) и (2.43) в отличие от уравнений (2.39) и (2.40) подставляют не текущие, т. е. переменные (мгновенные), а равновесные концентрации.

Константа скорости данной реакции при фиксированной температуре постоянна, поэтому будет постоянным и отношение

$$K_c = \vec{k}/\overleftarrow{k} \tag{2.44}$$

Величина K называется *константой химического равновесия*. Таким образом, мы получили уравнение

$$K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} \tag{2.45}$$

являющееся примером соотношения (2.28).

Следует отметить, что общее соотношение

$$K_c = \frac{c_D^d c_E^e \dots}{c_A^a c_B^b \dots}$$

для обратимой реакции

$$aA + bB + \dots \rightleftarrows dD + eE + \dots$$

не может быть получено на основании выражений, аналогичных (2.39) и (2.40). Дело в том, что механизм реакции обычно не отражается ее стехиометрическим уравнением. Поэтому в подавляющем большинстве случаев (и во всех, когда коэффициенты a, b, ... велики) кинетические зависимости реакции, т. е. связь между скоростью и концентрацией, сложны или неизвестны. Однако соотношение (2.28) является справедливым для любых реакций; оно может быть выведено совершенно строго методами, изложение которых выходит за рамки данного курса.

Кроме обратимых реакций известны и иные сложные процессы, состоящие из двух или большего числа простых реакций, в той или иной форме связанных друг с другом. К ним относятся *параллельные реакции*, когда одновременно протекают два или несколько процессов, например

$$A \begin{cases} \longrightarrow B \\ \longrightarrow C \end{cases}$$

последовательные реакции, в частности вида

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C$$

и *сопряженные реакции* типа

$$A + B \longrightarrow M \quad \text{и} \quad A + C \longrightarrow N$$

когда одна из них возбуждается другой. Для всех подобных процессов будет различной зависимость их скорости от концентрации реагентов.

2. Молекулярность и порядок реакций. Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется *молекулярностью* реакции. По числу молекул, принимающих участие в элементарном акте химического превращения, различают реакции мономолекулярные (одномолекулярные), бимолекулярные (двухмолекулярные) и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала; поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные неизвестны.

Ранее были записаны в общем виде кинетические уравнения (2.39) и (2.40) для бимолекулярной и мономолекулярной реакций. Для тримолекулярных элементарных реакций, когда реагируют одна молекула A и две молекулы B, уравнение закона действия масс имеет вид

$$v = k[A][B]^2 \qquad (2.46)$$

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим (суммарным) *порядком реакции*. Порядок реакций определяет характер зависимости скорости от концентрации.

В тех весьма многочисленных случаях, когда процесс многостадиен и поэтому запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, совершенно не раскрывая механизма процесса, а также в тех случаях, когда по условиям эксперимента различие концентраций реагентов весьма велико,

порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. Примеры такого несовпадения можно показать на процессах

$$2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$$

$$\underset{\text{тростниковый сахар}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{глюкоза}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{фруктоза}}{C_6H_{12}O_6}$$

являющихся реакциями первого порядка. Первая из них, вероятно, протекает в две стадии:

$$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_3 + O_2$$

$$N_2O_5 + N_2O_3 \longrightarrow 4NO_2$$

причем скорость реакции на первой стадии значительно меньше скорости во второй стадии. Реакция взаимодействия сахара с H_2O протекает при избытке воды, и в связи с ее относительно небольшой молекулярной массой можно пренебречь уменьшением ее концентрации, считая $[H_2O] = \text{const}$, тогда

$$v = k\,[C_{12}H_{22}O_{11}]\,[H_2O] = k_1\,[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

Полученное уравнение соответствует реакции первого порядка.

Существуют реакции нулевого порядка, например разложение некоторых соединений на поверхности различных веществ, когда скорость распада веществ не зависит от их концентрации в объеме, и реакции дробного порядка, например при многостадийных процессах, если самые медленные стадии имеют разный порядок, но скорости их соизмеримы. Разумеется, ни нулевой, ни дробной молекулярности быть не может, так как она относится к механизму реакции, а не к описывающему ее уравнению.

5.3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Скорость химических реакций в подавляющем большинстве случаев при повышении температуры возрастает, причем она очень чувствительна к изменению температуры. Так, если осуществить синтез H_2O при 20 °С даже на 15% практически невозможно (на это потребовалось бы 54 миллиарда лет), то при 500 °С для этого необходимо всего 50 мин, а при 700 °С реакция происходит мгновенно.

Опытные данные свидетельствуют о справедливости приближенного *правила Вант-Гоффа* (1884 г.) — при повышении температуры на каждые 10 °С скорость гомогенной реакции увеличивается обычно в 2—4 раза.

Правило Вант-Гоффа можно выразить соотношением:

$$v_{T_2} = v_{T_1}\gamma^{(T_2 - T_1)/10} \qquad (2.47)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} — скорости реакции при температурах T_1 и T_2; γ — коэффициент, равный 2 + 4.

Значительное ускорение процесса при нагревании, казалось бы, можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц,

Однако это предположение не подтверждается — скорость движения частиц при нагревании на 10 °С увеличивается всего лишь на 1—2%. Кроме того, если бы необходимым и достаточным условием протекания реакций являлось лишь соударение частиц, то нельзя было бы объяснить различие в скоростях процессов при одинаковых концентрациях реагентов; было бы непонятно также действие катализатора, и его специфичность, и многое другое. Если бы каждое столкновение оканчивалось актом взаимодействия, то все реакции протекали бы со скоростью взрыва: ведь молекулы, содержащиеся в 1 $см^3$ газа, испытывают ежесекундно такое колоссальное число соударений, что ему должна отвечать скорость, превышающая экспериментальную в сотни миллиардов раз. Так, при 101 кПа и 500 °С ежесекундное число столкновений в 1 $см^3$ газа составляет $\approx 10^{28}$. Этот факт не противоречит обоснованию уравнения вида (2.39), так как число столкновений, приводящих к реакции, пропорционально общему их числу.

Основываясь на огромном разрыве между числом молекул, вступающих в реакцию (их принято называть *активными*), и числом столкновений, а также на характере зависимости скорости реакций от температуры, шведский ученый Аррениус (1889 г.) предложил уравнение, выражающее зависимость константы скорости от температуры:

$$\ln k = a/T + b \qquad (2.48)$$

где a и b — постоянные для данного процесса.

Уравнению Аррениуса часто придают другой вид. Введя обозначения

$$a = -E/R \quad \text{и} \quad b = \ln A$$

где E — *энергия активации*; R — универсальная газовая постоянная

после потенцирования (2.48) получаем

$$k = Ae^{-E/(RT)} \qquad (2.49)$$

где e — основание натуральных логарифмов; A — предэкспоненциальный множитель или фактор частоты.

Для объяснения природы активных молекул Д. А. Алексеев воспользовался *законом распределения скоростей* Максвелла. Этому закону отвечает кривая, выражающая распределение молекул по их скоростям при данной температуре. В качестве примера на рис. 2.14 приведены такие кривые для N_2O_5(г), показывающие взаимосвязь скорости молекул и процентного содержания молекул, обладающих определенным интервалом скорости (в данном случае от u до $u + 0{,}01$ м/с). Каждая из изотерм, круто поднявшись и пройдя через максимум, медленно опускается, асимптотически приближаясь к оси абсцисс. При больших значениях u кривая практически сливается с осью абсцисс, поэтому для $u > 1000$ м/с кривые на рис. 2.14 даны в огромном увеличении по оси ординат (правая часть чертежа). Максимумы на изотермах

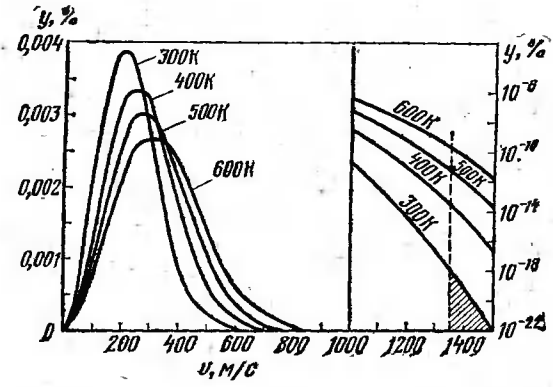


Рис. 2.14. Кривые распределения скоростей молекул N_2O_5 (г) при различных температурах: y — содержание молекул, скорость которых лежит в пределах между u и $u + 0{,}01$ м/с.

отвечают наиболее вероятной скорости при данной температуре. Площадь под каждой кривой пропорциональна общему числу молекул; заштрихованная часть площади пропорциональна числу молекул, скорость которых при 300 К лежит в пределах от 1350 до 1500 м/с.

Так как скорости молекул связаны с их кинетической энергией, то и энергетический «спектр» будет иметь вид, аналогичный кривым распределения скоростей молекул. Схематически он показан на рис. 2.15. Площадь под кривой рис. 2.15 в отличие от рис. 2.14 не пропорциональна, а равна общему числу частиц N. Действительно

$$\int_0^\infty \frac{dN}{du}\,du = N$$

Реакционноспособными являются лишь те частицы, энергия которых выше некоторой величины, ей соответствует порог скорости u_E. Согласно изложенным представлениям *энергия активации* — это та минимальная избыточная (по сравнению со средией) энергия теплового движения некоторых молекул в реакционной смеси, благодаря которой при столкновении молекул возможно химическое взаимодействие. Доля активных молекул в реакционной смеси обычно очень мала.

Число реакционноспособных молекул равно

$$\int_{u_E}^\infty \frac{dN}{du}\,du = N_E$$

и графически выразится заштрихованной (под одной из кривых) на рис. 2.15 площадью. Отношение этой площади ко всей площади под кривой равно доле активных молекул. Следовательно, величина

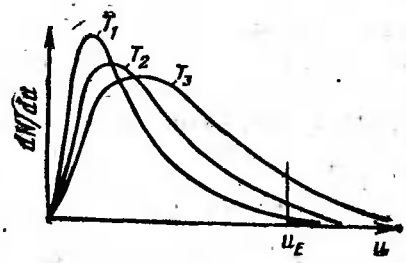


Рис. 2.15. Кривые распределения молекул по их кинетической энергии при разных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$).

N_E/N характеризует реакционную способность рассматриваемой совокупности частиц.

Из рис. 2.15 видно, что доля активных молекул быстро растет с повышением температуры, это обусловливает аналогичную температурную зависимость скорости реакции. В соответствии с уравнением (2.49) и рис. 2.15 бо́льшую скорость будут иметь те реакции, для которых мала энергия активации (при одинаковых значениях температуры, концентрации реагентов и предэкспоненциального множителя A).

Поскольку в химических реакциях происходит разрыв одних связей и образование других, можно было бы предположить, что энергия активации равна энергии разрыва химической связи. Однако измерение энергии активации показывает, что она всегда меньше энергии связей. Для создания возможности протекания реакции нет необходимости полностью разрывать связи атомов в молекуле, нужно только их несколько ослабить. Такое «расшатывание» связей происходит при образовании неустойчивого промежуточного соединения — *активированного комплекса.*

Разность энергии активированного комплекса и средней энергии исходных молекул и есть энергия активации. Ее природа была объяснена Лондоном (1928 г.) на основе метода валентных связей. Энергетический барьер создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов (см. разд. 2.5). Следует подчеркнуть, что переходное состояние благодаря максимальной энергии (см. ниже) является неустойчивым, поэтому оно не может быть отождествлено с химическим соединением в обычном смысле слова (к нему неприменимы в полной мере такие понятия, как валентные углы, межатомные расстояния и т. д.). Состав и строение активированных комплексов известны только для немногих наиболее детально изученных реакций.

Образование переходного состояния — процесс энергетически более выгодный, чем полный распад вступающих в реакцию молекул (для большинства процессов энергия активации несколько меньше энергии диссоциации наименее прочной связи в молекулах исходных веществ). Вот почему образование активированного комплекса характерно для подавляющего большинства процессов *.

* Исключение составляют фотохимические реакции, где поглощение кванта света вызывает диссоциацию молекул (при достаточно большой энергии кванта, при меньшей энергии происходит только возбуждение молекулы, см. разд. 2.3).

Поскольку энергия активации — это тот энергетический барьер, который отделяет активированный комплекс от вступающих в реакцию веществ, очевидно, что разность энергий активации прямой ($\vec{E}$) и обратной ($\overleftarrow{E}$) реакций равна тепловому эффекту:

$$\Delta H = \vec{E} - \overleftarrow{E} \qquad (2.50)$$

Если $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), то $\vec{E} - \overleftarrow{E} > 0$, т. е. $\vec{E} > \overleftarrow{E}$; для случая, когда $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), $\vec{E} - \overleftarrow{E} < 0$, т. е. $\vec{E} < \overleftarrow{E}$. На рис. 2.16 в качестве примера показаны схемы протекания реакций метана с ионами галогенов. По оси ординат отложена энтальпия системы H, а по оси абсцисс — реакционный путь, приближенно соответствующий времени, отсчитанному от какого-то момента, когда частицы не взаимодействуют. Уменьшение реакционной способности при переходе от F^+ к Cl^+ обусловливает увеличение энергии активации $\vec{E}$ в процессе

$$CH_4\,(г) + Г^+\,(г) = CH_3^+\,(г) + НГ\,(г)$$

а уменьшение прочности связи в ряду H—F, H—Cl, H—Br приводит к переходу от экзотермических процессов (*а*) и (*б*) к эндотермическому процессу (*в*). Видно также, что значение ΔH реакции, обусловленное термодинамическими факторами, не зависит от энергии активации, определяющей кинетику процесса.

Естественно, что превращение активированного комплекса в продукты реакции во всех случаях является процессом экзотермическим.

Значение энергии активации легко определить на основании уравнения (2.48) по наклону прямой $\ln k - T^{-1}$ ($E = -aR$). Для подавляющего большинства процессов она лежит в пределах от 50 до 250 кДж/моль. Лишь для реакций с участием атомов и радикалов (в соответствии с большей их реакционной способностью) она меньше 50 кДж/моль и составляет в ряде случаев несколько кДж/моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

Энергии активации некоторых реакций приведены в табл. 2.6.

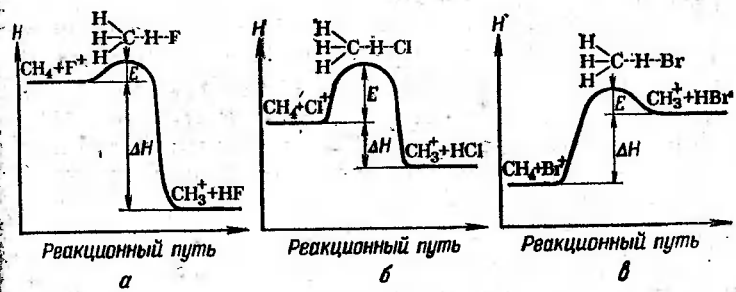


Рис. 2.16. Схема протекания процессов
$CH_4\,(г) + Э^+\,(г) \longrightarrow CH_3^+\,(г) + НЭ\,(г)$; Э = F (*а*); Cl (*б*); Br (*в*).

Таблица 2.6. Энергия активации некоторых реакций

Реакция	E, кДж	Реакция	E, кДж
$\dot{C}H_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + \dot{H}$	42	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	184
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	335	$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	326
$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + HBr$	190	$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$	111
$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + CO$	226	$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	245
$2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2$	88	$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$	251

Следует отметить, что хотя скорость реакции сильно зависит от температуры, однако с увеличением $\vec{v}$ растет и $\overleftarrow{v}$, поэтому константа равновесия K в отличие от констант скоростей $\vec{k}$ и $\overleftarrow{k}$ [см. уравнение (2.44)] меняется сравнительно мало. Колебание величины E для различных реакций в не очень больших пределах означает и сравнительно небольшое варьирование температурного коэффициента скоростей реакций, что отвечает правилу Вант-Гоффа. Из уравнения (2.49) следует также, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции. С другой стороны, малое изменение энергии активации сильно изменяет скорость процесса.

5.4. КАТАЛИЗ

1. Основные понятия. *Катализатор**— это вещество, которое изменяет скорость реакции, само оставаясь химически неизменным. Например, добавление в качестве катализатора небольшого количества диоксида марганца MnO_2 к пероксиду водорода H_2O_2 вызывает его бурное разложение:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2$$

Реже приходится иметь дело с явлением *автокатализа,* когда катализатором служит один из продуктов реакции. Огромное практическое значение катализаторов обусловлено возможностью быстро, без затраты энергии получать в больших количествах самые разнообразные вещества.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, т. е. равномерно ли он распределен в реакционном объеме, или образует самостоятельную фазу, говорят о *гомогенном* или *гетерогенном катализе.* При гетерогенном катализе ускорение процесса обычно связано с каталитическим действием поверхности твердого тела (катализатора). В качестве

* Впервые термин «катализ» ввел шведский химик Берцелиус (1836 г.).

катализаторов при гетерогенном катализе часто применяют переходные металлы, их оксиды и другие соединения. Катализаторами при гомогенном катализе обычно служат кислоты, основания, соли и прежде всего соли *d*-элементов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др.).

Катализаторы отличаются избирательностью (селективностью) действия. Так, на оксиде алюминия при 350—360 °С происходит дегидратация этанола

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$$

а в присутствии меди при 200—250 °С — его дегидрирование

$$C_2H_5OH \xrightarrow{Cu} CH_3CHO + H_2$$

В отсутствие катализатора обе реакции протекают параллельно.

Катализатор не влияет на истинное равновесие, т. е. не меняет константу равновесия и равновесные концентрации. Он в равной степени ускоряет и прямую, и обратную реакции. Если повышение температуры не только убыстряет процесс, но и смещает равиовесие, то катализатор лишь изменяет время его достижения; оно тем меньше, чем активнее катализатор.

Наличие в зоне реакции посторонних веществ оказывает различное влияние на катализатор; одни нейтральны, другие усиливают действие катализатора, третьи его ослабляют или вообще прекращают. Ускорители каталитических процессов называются *промоторами* или *активаторами*. Так, небольшая добавка сульфатов щелочных металлов в сотни раз повышает активность V_2O_5 — катализатора окисления SO_2 в SO_3. Кислород и его соединения являются *каталитическими ядами*, вызывающими обратимое отравление железного катализатора; при синтезе NH_3 отравление этого катализатора снимает тщательно очищенная свежая смесь азота и водорода. Сера и ее соединения вызывают необратимое отравление катализатора при синтезе NH_3; восстановить его активность действием свежей смеси $N_2 + H_2$ не удается.

Активность катализатора очень зависит от методики его приготовления. Чем более рыхлой, неустойчивой и значительной является его поверхность, тем больше его активность. Низкотемпературный режим приготовления катализатора не позволяет его частицам перегруппировываться в более устойчивые формы.

2. Элементы теории катализа. Действие катализатора связано с тем, что он вступает во взаимодействие с реагирующими веществами с образованием промежуточных продуктов, и тем самым направляет процесс по новому реакционному пути. Сложные каталитические процессы протекают по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, но в любом случае должно соблюдаться условие $\Delta G < 0$ (конечно, не обязательно ускоряется именно тот процесс, для которого величина ΔG наиболее отрицательна). О промежуточных соединениях обычно судят по косвенным признакам, непосредственно зафиксировать их удается лишь в

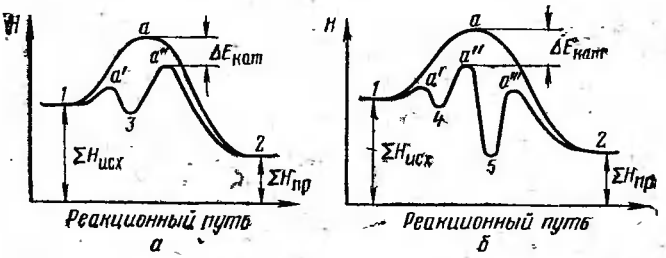


Рис. 2.17. Схема протекания процесса при гомогенном катализе (кривая *1* — *a'* — *3* — *a''* — *2*) и гетерогенном катализе (кривая *1* — *a'* — *4* — *a''* — *5* — *a'''* — *2*).

Рис. 2.17*а*: $\Delta E_{кат}$ — уменьшение энергии активации под влиянием катализатора; *1* — исходные вещества; *2* — конечные продукты; *3* — промежуточное соединение; *a'* — активный комплекс, состоящий из катализатора и одного из реагентов; *a''* — активный комплекс, состоящий из промежуточного соединения и другого реагента; рис. 2.17*б*: *a'* — активные молекулы исходных веществ; *4* — адсорбированные исходные вещества; *a''* — активный комплекс; *5* — адсорбированные продукты реакции; *a'''* — десорбированные продукты.

редких случаях (например, путем спектрального анализа). Действие катализатора в основном объясняется тем, что он, меняя механизм процесса, снижает энергию активации.

На рис. 2.17 схематически показано изменение энергии реакционной системы при бескаталитическом (кривые *1* — *a* — 2) и каталитическом путях реакции. Снижение энергии активации в присутствии катализаторов $\Delta E_{кат}$ будет тем значительнее, чем активнее катализатор. Так, энергия активации реакции $2HI = H_2 + I_2$ снижается при введении Au со 184 до 105 кДж, а в присутствии Pt — до 69 кДж.

Разберем механизм действия катализаторов.

Для гомогенных реакций установлено, что катализатор образует в той же фазе промежуточные реакционноспособные продукты. Рассмотрим гомогенную реакцию, медленно протекающую при отсутствии катализатора:

$$A + B = AB$$

В присутствии катализатора К эта реакция происходит в две быстро протекающие стадии:

$$A + K = AK$$

и

$$AK + B = AB + K$$

в результате которых последовательно образуются частицы промежуточного соединения АК (затем активный комплекс АВК) и конечные продукты с регенерацией катализатора. Примером такого катализа может служить реакция разложения уксусного альдегида

$$CH_3—C(=O)—H\ (г) \longrightarrow CH_4\ (г) + CO\ (г)$$

для которой $E = 190$ кДж. В присутствии паров иода этот процесс протекает в две стадии

$$CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO$$
$$CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$$

Уменьшение энергии активации этой реакции при введении катализатора составляет $\Delta E_{кат} = 54$ кДж/моль (ускорение в 10^5 раз).

Величина $\Delta E_{кат}$ (см. рис. 2.17*а*) — это разность между энтальпией образования активированного комплекса, содержащего катализатор (точка *a''*), и энтальпией образования активированного комплекса, в состав которого входят только исходные вещества (точка *a*).

В окислительно-восстановительных реакциях, катализируемых ионами *d*-элементов, катализ осуществляется за счет попеременного окисления и восстановления иона *d*-элемента. Например, при окислении оксалат-ионов $(COO)_2^{2-}$ хлором и присутствии Mn^{2+}, который окисляется хлором до Mn^{3+}, происходят реакции:

$$\underset{\text{катализатор}}{Mn^{3+}} + (COO)_2^{2-} \longrightarrow \underset{\text{промежуточный продукт}}{Mn(COO)_2^+}$$
$$Mn(COO)_2^+ \longrightarrow Mn^{2+} + CO_2 + \bullet COO^-$$
$$\bullet COO^- + Cl_2 \longrightarrow CO_2 + \bullet Cl^0 + Cl^-$$
$$\bullet Cl^0 + Mn^{2+} \longrightarrow Mn^{3+} + Cl^-$$

или суммарно

$$Cl_2^0 + (COO)_2^{2-} \xrightarrow{Mn^{3+}} 2CO_2 + 2Cl^-$$

Более сложен механизм гетерогенного катализа. В этом случае существенную роль играет поглощение поверхностью катализатора реагирующих частиц. Процесс также протекает в несколько стадий. Начальными стадиями являются диффузия частиц исходных реагентов к катализатору и поглощение частиц его поверхностью (*активированная адсорбция*). Последний процесс вызывает сближение молекул и повышение их химической активности, при этом под влиянием силового поля поверхностных атомов катализатора изменяется структура электронных оболочек молекул и, как следствие, понижается активационный барьер. В результате на катализаторе происходит реакция. Затем продукты взаимодействия покидают катализатор и, наконец, в результате диффузии переходят в объем. Таким образом, в гетерогенном катализе образуются промежуточные поверхностные соединения.

Наиболее медленная из указанных стадий определяет скорость процесса в целом.

Протекание гетерогенного каталитического процесса схематически отражено на рис. 2.17*б*.

Адсорбция исходных веществ, протекание которой требует энергии активации, отвечающей возрастанию энтальпии на участке $1 - a'$, приводит к энергетическому уровню *4*. Далее образуется активный комплекс (a''), который адсорбирован на катализаторе (процесс $4 - a''$). Затем образуются продукты реакции ($a'' - 5$), также адсорбированные на катализаторе, которые покидают поверхность катализатора (десорбции отвечает участок кривой $5 - a''' - 2$).

Таким образом, и в гетерогенном катализе ускоряющее действие катализатора связано с тем, что реагирующие вещества образуют промежуточные соединения, что приводит к снижению энергии активации.

Процесс формирования промежуточных поверхностных соединений происходит на активных участках *(активные центры)* катализатора. Силовые поля активных центров ослабляют связи между атомами адсорбированных молекул, что приводит к возрастанию реакционной способности. Активные центры составляют весьма небольшую долю всей поверхности катализатора. Это подтверждается действием каталитических ядов, блокирующих активные центры; ничтожное количество их уменьшает активность катализатора или выводит из строя большие его массы. Путем дозировки отравления можно даже определить число активных центров на поверхности катализатора.

Для увеличения поверхности катализатора, и тем самым, числа активных центров его нужно тонко измельчить. Чтобы частицы катализатора не уносились и не создавали большого сопротивления прохождению газообразной реакционной смеси, его наносят (осаждают) на инертный носитель с развитой поверхностью (силикагель, асбест, пемза и т. д.).

Для активности катализаторов важно не только наличие активных центров, но число их и характер расположения. Чем больше геометрическое соответствие между расположением атомов в адсорбируемых молекулах исходных веществ и расположением активных центров на поверхности катализатора, тем активнее последний. Геометрическое соответствие проявляется в близости значений межатомных расстояний в кристаллической решетке катализатора и молекулах реагента (реагентов), а также в сходном расположении атомов в решетке и молекулах, что обеспечивает интенсивное взаимодействие реагента с катализатором при адсорбции. Если число активных центров или же их расположение (по их рисунку или по расстояниям между ними) не соответствует структуре молекул реагирующих веществ, процесс ускоряться не будет. Роль промоторов сводится главным образом к «доукомплектованию» активных центров.

Вопрос о природе (строении) активных центров находится в стадии изучения и является предметом научных дискуссий. Единой теории катализа, а поэтому и критерия подбора гетерогенных катализаторов, нет. Все же в представлениях о механизме катализа

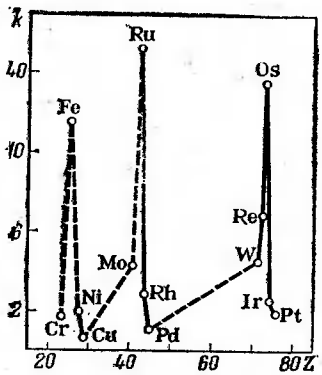


Рис. 2.18. Зависимость каталитической активности *k* некоторых элементов (для процесса разложения аммиака при 800 °С и 101 кПа) от их порядкового номера *Z*.

достигнуты большие успехи, позволившие выдвинуть некоторые общие принципы выбора катализаторов для различных типов реакций. Так, во многих случаях определяющим фактором в подборе катализаторов является положение элементов в периодической системе Д. И. Менделеева. На рис. 2.18 представлены результаты изучения каталитической активности металлов 5 и 6 периодов в реакции разложения аммиака. Представленный график показывает периодичность изменения каталитических свойств с максимумами активности у железа и его аналогов — рутения и осмия.

5.5. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

В химии очень распространены так называемые *цепные реакции*. Эти реакции вызываются свободными радикалами, за счет которых происходит превращение неактивных молекул в активные. Теория цепных реакций создана трудами акад. Н. Н. Семенова, Хиншельвуда (Англия) и других ученых.

Различают два типа цепных реакций — с *неразветвленными* и с *разветвленными цепями*.

Примером первого типа служит фотохимический синтез хлористого водорода. Формирование цепи начинается с образования радикалов *:

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl\bullet$$

Развитие цепи представляет собой чередующиеся процессы:

$$H_2 + Cl\bullet \longrightarrow HCl + H\bullet$$
$$H\bullet + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\bullet$$
$$H_2 + Cl\bullet \longrightarrow HCl + H\bullet$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

Обрыв цепи происходит в результате реакции рекомбинации:

$$H\bullet + H\bullet \longrightarrow H_2$$
$$Cl\bullet + Cl\bullet \longrightarrow Cl_2$$

Обобщим этот пример. Пусть за счет внешнего источника энергии (свет, электрический разряд, нагревание, α-, β- или γ-излучение, электронный удар) образуются свободные радикалы или

* Под действием кванта света диссоциируют молекулы хлора, а не водорода, так как $E_{Cl-Cl} = 243$ кДж/моль, а $E_{H-H} = 436$ кДж/моль.

атомы, обладающие ненасыщенными валентностями. Они взаимодействуют с исходными молекулами, причем в каждом звене цепи снова образуется новая активная частица. Путем попеременного повторения одних и тех же элементарных процессов происходит распространение реакционной цепи. Ее длина может быть очень большой (в рассматриваемом примере на каждый поглощенный квант образуется до 100 000 молекул HCl). Столкновение двух одинаковых радикалов при условии, что выделяющаяся при этом энергия может быть отдана третьему телу, приводит к обрыву цепи. Причиной обрыва цепи может служить не только рекомбинация свободных радикалов, но и их захват стенкой реакционного сосуда, взаимодействие радикала с примесями (если они не служат источником свободных радикалов), а также образование малоактивного радикала (обрыв в объеме). Скорость цепной реакции очень чувствительна к наличию посторонних частиц и к форме сосуда. Так, содержание в смеси хлора с водородом долей процента кислорода в сотни раз уменьшает длину цепей, а поэтому и скорость синтеза. Атом H, легко реагируя с O_2, образует малоактивный радикал HO_2, не способный вступать в реакцию с H_2

$$HO_2\,(г) + H_2\,(г) = H_2O_2\,(г) + H\,(г); \qquad \Delta G^\circ_{298} = 64 \text{ кДж}$$

приводящую к регенерации атома H; а радикалы HO_2 могут вступать во взаимодействие между собой:

$$HO_2\,(г) + HO_2\,(г) = H_2O_2\,(г) + O_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ_{298} = -172 \text{ кДж}$$

Примерами процессов с неразветвленными цепями служат также реакции хлорирования углеводородов, в частности, метана, разложения органических соединений, например, CH_3CHO, полимеризации, например, хлоропрена.

Процессы с разветвленными цепями отличаются от рассмотренных тем, что в них единичная реакция одного свободного радикала приводит к образованию более чем одного нового свободного радикала. Один из них как бы продолжает цепь, а другой (другие) — начинает новую (новые). Примером этого типа процессов служит окисление водорода, которое при определенных условиях протекает так:

$$\begin{aligned} H + O_2 &\longrightarrow \cdot OH + O \\ \cdot OH + H_2 &\longrightarrow H_2O + H\cdot \\ O + H_2 &\longrightarrow \cdot OH + H\cdot \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Образующиеся в двух первых реакциях радикалы обеспечивают развитие неразветвленной цепи, а атом кислорода, обладающий двумя свободными валентностями, входя в третью реакцию, образует два добавочных радикала, начинающих разветвление. Так получается огромное число свободных радикалов. Этим рассматриваемые реакции отличаются от процессов первого типа, в которых концентрации радикалов невелики. «Размножение» радикалов

приводит к лавинообразному течению процесса, которое может вызвать взрыв. Однако и в этих процессах происходит обрыв цепей. Причем лишь в том случае, когда темп разветвления опережает темп обрыва, скорость процесса бурно увеличивается.

Темп разветвления цепи определяется числом встреч реакционноспособных частиц с молекулами исходного вещества, т. е. пропорционален концентрации вещества и объему сосуда. Скорость обрыва складывается из скорости этого процесса на частицах примесей (она пропорциональна концентрации последних) и скорости обрыва на стенках (пропорциональна поверхности сосуда). Из этого следует существование некоторых предельных (критических) условий. Изменение давления, температуры и т. п. вызывает внезапный переход от медленного течения процесса к взрыву. Чем меньше скорость разветвления, тем менее резок этот переход.

Тетраэтилсвинец, иод и некоторые другие вещества, добавляемые в горючее, являются антидетонаторами. Они способствуют взаимодействию с активными частицами (атомами и радикалами), в результате чего образуются устойчивые соединения.

• • •

Глава 6

РАСТВОРЫ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Растворами называют однородные системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых можно изменять в определенных пределах без нарушения однородности.

Если привести в соприкосновение два или несколько веществ, то можно получить либо новые соединения, либо неоднородную смесь, которую можно вновь разделить на составные части с помощью механических или простых физических методов, либо, наконец, однородную систему. В первом случае протекает химическая реакция, во втором — механический процесс, в результате которого получается смесь, причем ее образование будет определяться лишь усилиями, приложенными при перемешивании. Третий же случай — процесс образования раствора — является промежуточным между химическим и механическим процессами. Состав растворов в некотором интервале концентраций, температур и давлений может меняться непрерывно. Благодаря отсутствию у них постоянства состава и из-за неприменимости к ним законов стехиометрии растворы приближаются к механическим смесям. С химическими соединениями их роднит однородность; другим

общим признаком являются довольно значительные объемные и энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения многих веществ.

Первые обширные работы по свойствам растворов принадлежат М. В. Ломоносову. Им же была намечена программа исследования растворов, сохранившая актуальность и до настоящего времени.

Различают *истинные растворы и коллоидные системы.* При образовании истинных растворов соединения распадаются на частицы, равные размерам молекул или ионов (10^{-7}—10^{-8} см). Коллоидные системы лежат между истинными растворами и механической смесью: это микрогетерогенные высокодисперсные* системы (радиус частиц 10^{-5}—10^{-7} см) и грубодисперсные системы (радиус частиц 10^{-3}—10^{-5} см). Они агрегативно неустойчивы и без специальной (дополнительной) стабилизации коллоидные частицы объединяются и оседают.

Грубодисперсные системы обычно бывают либо в виде *суспензий* — твердые частицы в жидкостях, либо в виде *эмульсий* — жидкие частицы одного вещества в другом жидком веществе (при сохранении гетерогенности). Типичной эмульсией является молоко, в котором мелкие шарики масла плавают в жидкости. Суспензии получаются, например, при взбалтывании глины в воде. В последнем случае твердые частицы со временем оседают на дно сосуда.

Примерами коллоидных систем служат растворы клея и желатины (коллоидные растворы), туман и дым (*аэрозоли* — твердые или жидкие частицы в газе), некоторые цветные стекла.

Коллоидные растворы отличаются от истинных тем, что их частицы сильно рассеивают проходящий через них свет и делают заметным путь пропущенного светового луча (*эффект Тиндаля*).

Мы остановимся только на истинных растворах. Учение о коллоидных растворах рассматривается в курсе коллоидной химии.

Растворы бывают газообразные (газовые смеси), жидкие и твердые. Газообразным раствором является, например, воздух. Морская вода — наиболее распространенный жидкий раствор различных солей и газов в воде. К твердым растворам относятся многие металлические сплавы.

Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. В этих растворах обычно протекает большинство реакций, так как они создают весьма благоприятные условия как для перемещения молекул, так и для тесного их сближения, необходимого для химического взаимодействия.

Растворы состоят из растворителя и растворенного вещества (веществ). Эти понятия условны. Если одним из составляющих растворов веществ является жидкость, а другими — газы или твердые вещества, то растворителем обычно считают жидкость. В других случаях растворителем считают тот компонент (составную часть), которого больше.

Наряду с температурой и давлением основным параметром состояния раствора является *концентрация.*

Существует много способов выражения концентрации. Наиболее употребительны следующие.

---

* Слово «дисперсный» происходит от латинского dispergare — рассеивать, раздроблять.

Массовый процент — число массовых частей растворенного вещества в 100 массовых частях раствора.

Мольная доля N_i — отношение числа молей данного компонента i к сумме молей всех компонентов раствора. Для бинарного раствора

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{и} \quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где n_1 и n_2 — соответственно число молей растворителя и растворенного вещества *.

Аналогично определяются массовая и объемная доли.

Моляльность m — число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

Молярность M — число молей растворенного вещества в 1 л раствора.

Нормальность н. — число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора.

Титр T — число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

В научных исследованиях часто пользуются мольными долями, моляльностью или массовыми процентами (они не зависят от температуры). При проведении реакций между растворенными веществами удобно пользоваться растворами, концентрация которых выражена через нормальность.

6.2. ОБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ

1. Явления, сопровождающие образование растворов. В результате изменения структуры компонентов при переходе из индивидуального состояния в раствор, а также в результате происходящих при этом взаимодействий изменяются свойства системы. На это указывает, в частности, наличие тепловых ΔH и объемных ΔV эффектов при растворении. Так, при смешении 1 л этилового спирта с 1 л воды объем образующегося раствора оказывается равным не 2 л, а 1,93 л (25 °С). В данном случае уменьшение объема (на 3,5%) обусловлено в основном образованием водородных связей между гидроксильными группами молекул спирта и воды, а также разрушением льдоподобных структур воды.

Если процесс растворения протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с общим уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропия системы возрастает, т. е. $\Delta S > 0$. Если же растворение является процессом экзотермическим ($\Delta H < 0$), то в соответствии с приведенным выше уравнением возможны два варианта: $\Delta S > 0$ и $\Delta S < 0$. Первый вероятнее, но часто встречается и второй, так как в силу специфичности взаимодействия в растворе

* Обозначения свойств и параметров составных частей растворов принято отмечать индексами 1, 2, 3..., причем для растворителя обычно используют индекс 1.

чем больше ΔH, тем более должна быть упорядочена структура раствора.

При растворении всегда происходит взаимодействие растворенного вещества с растворителем, называемое *сольватацией*. Более точно сольватацией следует считать переход вещества из стандартного газообразного состояния в стандартное растворенное состояние. Теплоту растворения можно рассматривать как сумму теплот соответствующего фазового перехода (ф.п.) и сольватации:

$$\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{ф. п}} + \Delta H_{\text{сольв}} \qquad (2.51)$$

Аналогично для энтропии имеем

$$\Delta S_{\text{р}} = \Delta S_{\text{ф. п}} + \Delta S_{\text{сольв}} \qquad (2.52)$$

Для частного случая растворения кристаллических веществ в жидкостях первое слагаемое в этих уравнениях соответствует разрушению кристаллической решетки, поэтому $\Delta H_{\text{ф.п}} > 0$ и $\Delta S_{\text{ф.п}} > 0$. Сольватация является процессом экзотермическим ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$), поэтому теплота растворения, будучи суммой $\Delta H_{\text{ф.п}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$ может иметь различный знак. Сольватация означает упорядочение состояния системы (происходит ориентация частиц). Следовательно, $\Delta S_{\text{сольв}} < 0$, однако по абсолютной величине $\Delta S_{\text{сольв}}$ обычно невелико, поэтому растворение, как правило, сопровождается возрастанием энтропии.

Идеальные растворы. При смешении жидкостей, молекулы которых неполярны и сходны между собой по структуре и химической связи, тепловые и объемные изменения очень малы. Например, для процесса смешивания толуола с бензолом и $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. Если при смешении двух жидкостей происходит лишь хаотическое распределение частиц без изменения межчастичного взаимодействия, то теплота смешения равна нулю, а энтропия меняется лишь в результате изменения концентрации.

Смеси, в процессе образования которых отсутствуют тепловые и объемные эффекты, т. е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, называются *идеальными растворами*. Иногда для выражения этой особенности идеальных растворов говорят, что для них энтальпия и объем аддитивны *. Понятие об идеальном растворе является воображаемым; реальные растворы могут быть только более или менее близки к идеальным.

Свойства идеальных растворов, подобно свойствам разреженных газовых смесей, не зависят от природы растворенного вещества, а определяются лишь их концентрацией. Следовательно, единственной причиной их образования (как и образования газо-

* Для идеальных растворов (в отличие от реальных) вполне строго выполняются рассматриваемые далее термодинамические соотношения (закон Рауля и др.). Это более существенная особенность, чем выполнение соотношений $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$ (ΔH и ΔV могут быть близкими к нулю и для растворов, далеких от идеальности).

вых смесей) является возрастание энтропии при смешении. Для идеального раствора $\Delta S_р \neq 0$ (так как растворение связано с изменением термодинамической вероятности w для любого раствора). Однако $\Delta S_{смеш}$ в этом случае не будет зависеть от природы компонентов, а однозначно определится их соотношением (мольными долями).

По некоторым свойствам к идеальным растворам близки крайне разбавленные растворы; в них можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества из-за их разобщенности.

Если агрегатное состояние компонентов и их смеси неодинаково, то процесс образования идеального раствора уже не будет ни изоэнтальпийным, ни изохорным. Очевидно, в этом случае

$$\Delta H_р = \Delta H_{ф.п} \quad и \quad \Delta V_р = \Delta V_{ф.п}$$

Так, при растворении твердого нафталина $C_{10}H_8$ в жидком бензоле

$$\Delta H_р \approx \Delta H_{пл} \quad и \quad \Delta V_р \approx \Delta V_{пл}$$

т. е. наблюдаются эффекты, близкие к тем, которые отвечают плавлению — переходу нафталина в состояние жидкости (переохлажденной, если температура раствора ниже т. пл. $C_{10}H_8$).

2. Растворимость. Процесс растворения связан с диффузией, т. е. с самопроизвольным распределением частиц одного вещества между частицами другого.

При внесении растворяемого вещества в растворитель процесс растворения идет самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и раствор остается *ненасыщенным*. Когда энтальпийный и энтропийный факторы процесса станут одинаковыми, т. е. $\Delta G = 0$, система окажется в состоянии истинного равновесия. Раствор становится *насыщенным*. В такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ.

Можно получить и *пересыщенный* раствор, т. е. такой, концентрация которого выше концентрации насыщенного раствора (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы можно приготовить осторожным и медленным охлаждением насыщенных при высокой температуре растворов, например солей $Na_2S_2O_3$ и CH_3COONa. Пересыщенный раствор представляет собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии ($\Delta G > 0$). Встряхивание или внесение в него кристаллов того же вещества, которое находится в растворе, или другого, например изоморфного с ним, вызывает кристаллизацию; происходит выделение избытка растворенного вещества и раствор становится насыщенным. Система таким образом переходит в состояние истинного равновесия, что сопровождается убылью энергии Гиббса.

Таблица 2.7. Растворимость некоторых веществ в воде при 20 °С

Вещество	Растворимость, г на 100 г H_2O	Вещество	Растворимость, г на 100 г H_2O
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	200	$CaCO_3$	0,0013
NaCl	36	AgI	0,00000013
H_3BO_3	5		

Растворимость данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе.

Растворимость — наиболее изученное свойство растворов. Для различных веществ она колеблется в значительных пределах. В табл. 2.7 указана растворимость некоторых веществ в одном растворителе (в воде), а в табл. 2.8 — растворимость одного вещества (иодида калия) в различных растворителях.

Абсолютно нерастворимых веществ нет. Даже серебро и золото растворимы в воде, однако их растворимость крайне незначительна.

Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентраций в этих растворителях c_1 и c_2 остается неизменным (независимо от общего количества распределенного вещества), т. е.

$$c_1/c_2 = K \qquad (2.53)$$

Константа равновесия K в данном случае называется *коэффициентом распределения*, а (2.53) — *законом распределения* *. Соотношение (2.53) можно рассматривать как пример применения уравнения (2.28). На законе распределения основан широко применяемый в промышленности процесс *экстракции* — извлечения вещества из раствора в слой другой, несмешивающейся с раствором жидкости — *экстрагента*.

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.).

3. Влияние на растворимость природы компонентов. К сожалению, до настоящего времени нет теории, с помощью которой можно было бы предсказать и вычислить растворимость. Это обусловлено сложностью взаимодействия частиц в растворе, а также отсутствием общей теории жидкого состояния. Тем не менее, многие наблюдаемые зависимости, связанные с растворимостью, можно объяснить.

* Уравнение (2.53) справедливо при условии одинакового молекулярного состава растворенного вещества в обеих фазах (должны отсутствовать как диссоциация, так и ассоциация молекул).

Известно, что силы, действующие между ковалентными молекулами, обычно не специфичны и для малополярных молекул невелики.

В смеси двух жидкостей А и В, состоящих из молекул с малополярными ковалентными связями, энергия взаимодействия частиц А и В не будет существенно отличаться от энергии взаимодействия между частицами А и А или частицами В и В. Поэтому различные жидкости с ковалентной связью в молекулах обычно неограниченно растворяются друг в друге. По этой же причине и молекулярные кристаллы обычно хорошо растворяются в таких жидкостях. Например, растворимость толуола в бензоле не ограничена, а кристаллический нафталин хорошо растворим в неполярных жидкостях.

Из сказанного становится понятной справедливость старинного, найденного из многовекового опыта правила: «подобное растворяется в подобном».

Наоборот, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В больше, чем А и В, то одинаковые молекулы одного и того же компонента предпочтительно будут связываться между собой и растворимость понизится. Это часто наблюдается при значительной полярности одного из компонентов раствора. Этим, например, можно объяснить плохую растворимость полярного хлористого водорода в неполярном бензоле. Этим же объясняется небольшая растворимость неполярных и малополярных веществ в полярном растворителе, например в воде. Молекулы H_2O в жидкой воде связаны друг с другом сильными водородными связями. Поэтому притяжение неполярных молекул неэлектролита к молекулам воды будет меньше, чем притяжение молекул воды друг к другу. Очень высокая растворимость веществ часто бывает обусловлена образованием с растворителем водородных или донорно-акцепторных связей. Например, водородные связи образуются при растворении этилового спирта в воде, а донорно-акцепторные связи — при растворении AgCl в жидком аммиаке (практически нерастворимый в воде AgCl хорошо растворим в жидком NH_3).

Растворимость солей в воде определяется разностью энергии кристаллической решетки и энергии гидратации ионов. Это малая разность двух больших величин пока не может быть рассчитана

Таблица 2.8. Растворимость иодида калия в различных растворителях при 20 °С

Растворитель	Растворимость, % (масс.)	Растворитель	Растворимость, % (масс.)
H_2O	59,8	CH_3NO_2	0,307
NH_3 (ж)	64,5	*н*-C_4H_9OH	0,20
$C_2H_6O_2$ (этиленгликоль)	33,01	C_6H_5CN	0,05
CH_3OH	14,97	$C_6H_5NO_2$	0,00016
CH_3COCH_3	1,302	$CH_3COOC_2H_5$	0,00012

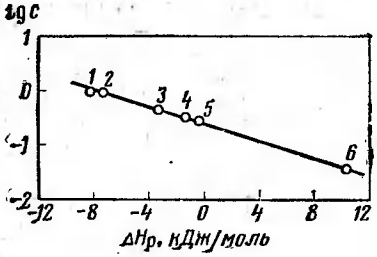


Рис. 2.19. Взаимосвязь между теплотой растворения $\Delta H_р$ и растворимостью газов c в C_2H_5OH при 25 °С:
1—He; *2*—Ne; *3*—N_2; *4*—CO; *5*—Ar; *6*—CO_2.

теоретически с хорошей точностью. Поэтому химику-неорганику приходится руководствоваться эмпирическими закономерностями. Так, почти все соли щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде. Хорошо растворимы нитраты, галогениды (кроме галогенидов серебра, ртути, свинца и таллия) и сульфаты (кроме сульфатов щелочноземельных металлов и свинца). Для переходных металлов характерна небольшая растворимость их сульфидов, фосфатов, карбонатов и некоторых других солей, а также их гидроксидов.

Для сходных веществ растворимость обычно уменьшается с увеличением эндотермичности теплового эффекта растворения (рис. 2.19).

Установлен ряд закономерностей, характеризующих влияние природы растворителя на растворимость. К их числу относится *правило Семенченко:* растворимость данного вещества проходит через максимум в ряду растворителей, расположенных по возрастающему значению межмолекулярного взаимодействия в них. Максимум отвечает тому растворителю, молекулярное поле которого близко к молекулярному полю растворенного вещества. Это правило иллюстрирует рис. 2.20. В ряде случаев создается впечатление несправедливости правила Семенченко (когда удается экспериментально получить только часть кривой). Вместе с тем надо отметить, что это правило не является строгим. Так, при химическом взаимодействии между компонентами растворимость резко увеличивается (точки оказываются над кривой, отвечающей правилу Семенченко).

4. Влияние на растворимость внешних условий. Поскольку растворимость характеризует истинное равновесие, для определения влияния температуры и давления на растворимость можно воспользоваться принципом Ле Шателье: характер действия T и p будет определяться соответственно знаком $\Delta H_р$ и $\Delta V_р$, а его величина — их абсолютным значением.

Растворимость газов в жидкостях. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (сольватации их молекул). Поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры понижает растворимость газов (рис. 2.21). Однако известны случаи, когда нагревание вызывает увеличение

растворимости газов (например при растворении благородных газов в некоторых органических растворителях).

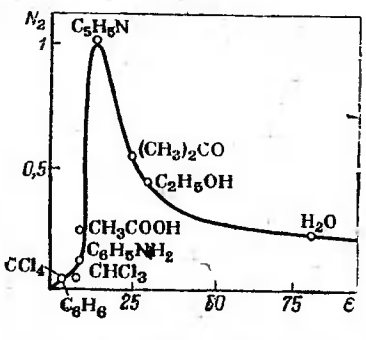
Так как при растворении газообразных веществ в жидкости $\Delta V < 0$, то давление способствует росту растворимости газов. Эта зависимость для малорастворимых веществ выражается *законом Генри* (1802 г.): растворимость газа при постоянной температуре пропорциональна его давлению.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Так, например, в воде растворяется столько же кислорода воздуха, сколько бы его растворялось при соприкосновении воды с чистым кислородом, находящимся под давлением 21 кПа (парциальное давление кислорода в воздухе).

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем. В области низких и умеренных давлений растворимость газов всегда растет с повышением давления (рис. 2.22*а*). При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума (рис. 2.22*б*). Обусловливается это тем, что при очень высоких давлениях изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Для небольших давлений закон Генри можно формулировать и так: объем газа, растворяющегося при данной температуре в определенном количестве растворителя, не зависит от давления газа (это непосредственно следует из закона Бойля — Мариотта).

Растворимость жидкостей в жидкостях. При смешивании жидкостей, между молекулами которых проявляются различной силы взаимодействия, возможны три варианта растворимости: а) неограниченная растворимость, б) ограниченная растворимость и в) практически полная нерастворимость.



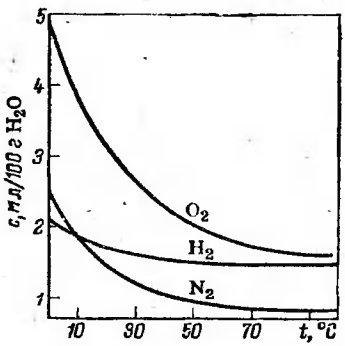


Рис. 2.20. Зависимость растворимости *м*-диоксибензола (резорцина) от диэлектрической проницаемости растворителя при 30 °С.
N_2 — мольная доля резорцина.

Рис. 2.21. Зависимость растворимости некоторых газов в воде при 101 кПа от температуры.

Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, при смешивании воды и анилина (рис. 2.23). Кривая на рис. 2.23 разделяет области существования гомогенных и гетерогенных систем. Заштрихованная площадь — это область расслаивания жидкостей. Так, 50%-ная смесь анилин — вода при 160 °С расслаивается на два взаимно насыщенных раствора (точки *c* и *d*). Температура, соответствующая точке *K*,— *критическая температура растворения.* Это та температура, начиная с которой имеет место неограниченная взаимная смешиваемость обоих компонентов. Рост взаимной растворимости с повышением температуры в данном случае обусловлен эндотермичностью процесса растворения.

На растворимость жидкостей в жидкостях давление почти не влияет, поскольку при растворении объемные эффекты невелики.

Растворимость твердых веществ в жидкостях. В отличие от газов на растворимость твердых веществ давление значительно не сказывается (так как $\Delta V_p \approx 0$). Его влияние становится ощутимым лишь при очень высоких давлениях. Например, лишь при давлениях порядка 10^9 Па растворимость нитрата аммоиия в воде снижается ($\Delta V_p > 0$) почти вдвое.

Изменение растворимости твердых веществ с изменением температуры определяется знаком и величиной теплового эффекта растворения. Температурную зависимость растворимости твердых веществ часто выражают графически в виде кривых растворимости (рис. 2.24). Растворимость нитрата рубидия $RbNO_3$ и хлората калия $KClO_3$ при нагревании от 0 до 100 °С увеличивается в несколько раз. Подобные изменения растворимости в соответствии с принципом Ле Шателье характерны для веществ, процесс растворения которых протекает с поглощением теплоты. Для кристаллогидрата сульфата иттербия $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ теплота гидратации преобладает над теплотой разрушения кристаллической решетки; его растворение экзотермично, поэтому растворимость с повышением температуры снижается. Растворимость кристаллогидрата хлорида иттрия $YCl_3 \cdot 7H_2O$ практически не зависит от температуры,

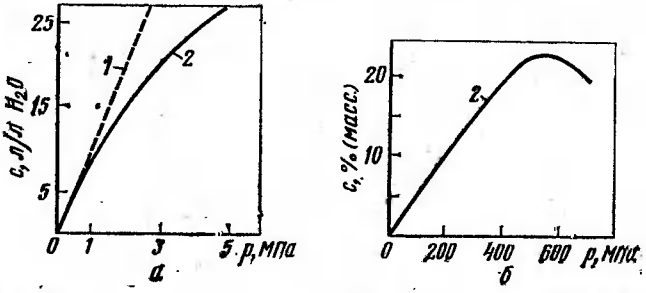
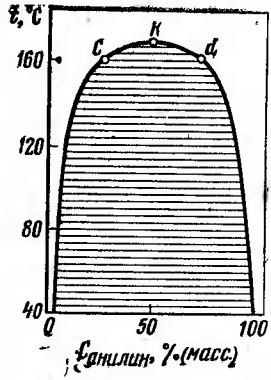


Рис. 2.22. Зависимость растворимости CO_2 в воде при 15 °С (*а*) и N_2 в жидком диоксиде серы при 25 °С (*б*) от давления:
***1*— по закону Генри; *2*—экспериментальные данные.**



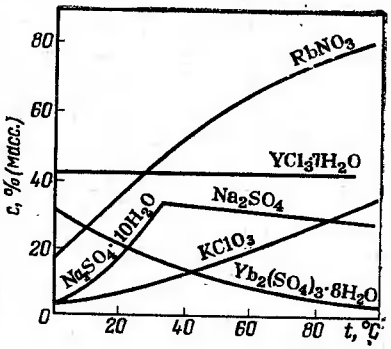


Рис. 2.23. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры. Точки *c* и *d* отвечают соответственно концентрациям насыщенного раствора анилина в воде и воды в анилине при 160 °С.

Рис. 2.24. Зависимость растворимости в воде некоторых солей от температуры.

что связано с почти нулевым тепловым эффектом его растворения. Излом кривой для сульфата натрия обусловлен разрушением кристаллогидрата при 32,4 °С. До этой температуры насыщенный раствор находится в равновесии с осадком кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, выше ее — с безводной солью Na_2SO_4. Резкое изменение хода кривой растворимости сульфата натрия обусловлено значительной эндотермичностью процесса растворения кристаллогидрата и экзотермичностью растворения безводной соли.

5. Влияние на растворимость посторонних веществ. В присутствии примесей растворимость данного вещества обычно уменьшается. Так, растворимость газов в воде часто сильно уменьшается при внесении в воду солей или других растворимых в ней веществ. Например, в 1 г воды при 20 °С растворяется около 3 $см^3$ хлора, а в 1 г насыщенного раствора NaCl растворяется всего 0,3 $см^3$ хлора (поэтому хлор хранят над водным раствором соли).

Подобно газам, растворимость многих жидкостей понижается в присутствии солей. Например, растворимость фенола в чистой воде больше, чем в солевом растворе.

Понижение растворимости в присутствии солей называется *высаливанием*. Одной из причин высаливания может быть сольватация солей, ведущая к уменьшению числа свободных молекул растворителя, а с ним и к понижению растворяющей способности жидкости.

На растворимость электролитов очень сильно влияют добавки веществ, содержащих одноименные ионы (см. разд. 6.5.7).

6.3. РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это изменение свойств связано, с одной стороны, с характером взаимодействия между компонентами и, с другой

стороны, с уменьшением концентрации молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества. Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации раствора; их количественный учет очень сложен. Поэтому представляют интерес очень разбавленные растворы, при образовании которых $\Delta H \approx 0$ и $\Delta V \approx 0$. В таких растворах частицы растворенного вещества находятся на большом расстоянии друг от друга и их взаимное влияние можно исключить, а растворитель практически не меняет своих свойств.

Разбавленные растворы приближаются к идеальным, свойства таких растворов описываются более простыми уравнениями.

Ниже рассмотрены четыре свойства разбавленных растворов. Будем считать, что из раствора при изменении температуры выделяется (испаряется или кристаллизуется) только один из компонентов (растворитель) и что растворенное вещество не является электролитом.

1. Давление пара над растворами. В результате естественного процесса испарения над жидкостью образуется пар, давление которого можно измерить с помощью манометра (рис. 2.25). Эндотермический процесс испарения обратим: одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации. При определенных условиях устанавливается равновесие ($\Delta G = 0$). Равновесное состояние системы жидкость — пар при данной температуре характеризуется *давлением насыщенного пара.*

Представим себе, что в равновесную систему жидкость — пар введено нелетучее вещество *. Его переход в паровую фазу исключен. При образовании раствора концентрация растворителя уменьшается, его мольная доля N_1 становится меньше 1; это вызывает нарушение равновесия жидкость — пар. В соответствии с принципом Ле Шателье начинает протекать процесс, стремящийся ослабить влияние воздействия, т. е. конденсация. Это означает снижение давления пара. Таким образом, мы пришли к выводу, что давление пара над раствором p_1 меньше, чем над чистым растворителем p_1^0.

Иллюстрацией сказанному может служить такой простой опыт (рис. 2.26). Под стеклянный колпак ставят стакан *1* с чистым растворителем и другой стакан *2* с таким же количеством раствора. Спустя некоторое время уровень жидкости в стакане *1* понижается, а уровень раствора повышается. В данном случае происходит перенос растворителя из стакана *1* в стакан *2*, что обусловлено более низким давлением пара над раствором.

Понижение давления над раствором будет тем значительнее, чем больше введено вещества или чем меньше мольная доля растворителя в растворе, т. е. давление насыщенного пара растворителя над раствором p_1 пропорционально мольной доле растворителя N_1:

$$p_1 = K_1 N_1 \qquad (2.54)$$

* Нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на 150 °С или более отличается от температуры кипения растворителя.



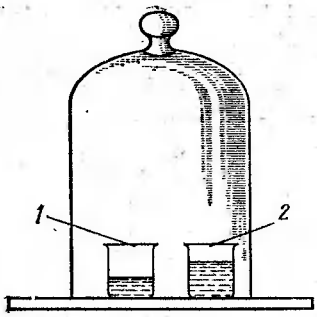


Рис. 2.25. Схема измерения давления насыщенного пара.

Рис. 2.26. Схема опыта, демонстрирующего понижение давления пара над раствором: *1*—сосуд с растворителем; *2*—сосуд с раствором.

Для раскрытия физического смысла коэффициента пропорциональности K_1 в этом уравнении применим его для все более и более разбавленных растворов. В пределе, когда $N_1 = 1$, т. е. растворенного вещества нет, $p_1 = p_1^0$, т. е. $K_1 = p_1^0$. Следовательно, это уравнение может быть записано так:

$$p_1 = p_1^0 N_1 \qquad (2.55)$$

т. е. давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя.

Уравнению (2.55) можно придать и несколько иной вид. Так как $N_1 = 1 - N_2$, то

$$p_1 = p_1^0(1 - N_2) = p_1^0 - p_1^0 N_2 \quad \text{или} \quad p_1^0 - p_1 = p_1^0 N_2$$

Разделив последнее равенство на p_1^0, получим

$$(p_1^0 - p_1)/p_1^0 = N_2 \qquad (2.56)$$

Следовательно, относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

Мы привели здесь два варианта формулировки *первого закона Рауля* (1886 г.).

2. Температуры кипения и отвердевания растворов. В прямой зависимости от давления насыщенного пара раствора нелетучего вещества находится температура кипения раствора.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101 кПа температура кипения воды равна 100 °С, бензола 80 °С).

Понижение давления пара растворителя в результате растворения в нем вещества означает необходимость повышения температуры раствора для восстановления нарушенного равновесия жидкость — пар. Тогда давление насыщенного пара будет доведено до первоначального (например, атмосферного). Таким образом, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.

С понижением давления пара над раствором связана более низкая температура отвердевания последнего по сравнению с чистым растворителем (температура отвердевания — это температура, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой). Температура отвердевания раствора отвечает выделению из него первого кристаллика твердой фазы — кристаллического растворителя (начало отвердевания) [выделение в виде кристаллов даже малого количества растворителя приведет к изменению (увеличению) концентрации раствора].

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорционально их концентрации. При записи данной зависимости (в отличие от закона Рауля) концентрацию принято выражать моляльностью. Таким образом

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em \tag{2.57}$$

и

$$\Delta T_{\text{отв}} = Km \tag{2.58}$$

Коэффициенты пропорциональности называются соответственно *эбулиоскопической* E и *криоскопической* K *константами.*

Воспользоваться тем же приемом, с помощью которого мы выяснили физический смысл константы уравнения (2.54), здесь не представляется возможным. Действительно, хотя математически $E = \Delta T_{\text{кип}}$ и $K = \Delta T_{\text{отв}}$ при $m = 1$, однако концентрация $m = 1$ столь далека от большого разбавления (342 г тростникового сахара на 1 л воды!), что соотношения (2.57) и (2.58) становятся несправедливыми. Чтобы найти численные значения E и K, результаты измерения для очень разбавленных растворов следует

Таблица 2.9. Эбулиоскопические E и криоскопические K константы некоторых растворителей

Растворитель	E	K
Вода	0,516	1,86
Бензол	2,57	5,12
Уксусная кислота	3,1	3,9
Нитробензол	5,27	6,9

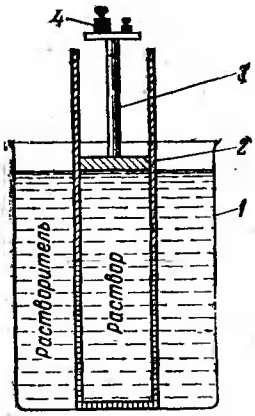


Рис. 2.27. Схема опыта, поясняющего осмотическое давление:
1—сосуд с растворителем; *2*—сосуд с раствором; *3*—поршень; *4*—груз.

пересчитать на концентрацию растворенного вещества, равную 1*m*. Таким образом, *E* и *K* являются экстраполяционными постоянными.

Константы *E* и *K* не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель*. Значения констант *E* и *K* для некоторых растворителей приведены в табл. 2.9.

Поскольку $\Delta T_{кип}$ и $\Delta T_{отв}$ изменяются пропорционально числу молей растворенного вещества, а каждый моль содержит одинаковое число молекул ($6{,}022 \cdot 10^{23}$), то эти характеристики раствора зависят только от числа частиц растворенного вещества. Отсюда повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы (*второй закон Рауля*).

3. Осмотическое давление. Представим себе, что в сосуд *1* (рис. 2.27) с чистым растворителем опущен цилиндр *2* с раствором, нижняя половина которого изготовлена из материала, пропускающего растворитель, но не пропускающего частицы растворенного вещества (полупроницаемая перегородка)**. В цилиндре может передвигаться запирающий раствор поршень *3*. Получается неравновесная система, так как если в растворителе $N_1 = 1$, то в растворе $N_1 < 1$. Поэтому в системе начнется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций. Молекулы растворителя будут переходить в цилиндр с раствором (обратный переход растворенного вещества исключен). Это явление напоминает перенос растворителя в описанном ранее опыте, где роль своеобразной полупроницаемой перегородки играла газовая фаза. Процесс самопро-

---

* Можно показать, что

$$E = \frac{R\left(T^{\circ}_{кип}\right)^2_1}{1000\left(\Delta H^{\circ}_{пар}\right)_1 / M_1} \quad \text{и} \quad K = \frac{R\left(T^{\circ}_{отв}\right)^2_1}{1000\left(\Delta H^{\circ}_{отв}\right)_1 / M_1}$$

где M_1 — мольная масса растворителя; величины с индексом * соответствуют $p = 101$ кПа. Таким образом, в эти уравнения входят только характеристики растворителя.

** В качестве полупроницаемых перегородок для водных растворов применяют пленки растительного или животного происхождения, а также искусственные полимерные пленки (целлофан и др.). Прочные сосуды с полупроницаемыми стенками получают, заполняя осадком $Cu_2[Fe(CN)_6]$ поры неглазурованной керамики.

извольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом.*

В результате осмоса объем жидкости в цилиндре увеличится и поршень *3* поднимется. Чтобы предотвратить возрастание объема с разбавлением раствора и остановить осмос, необходимо извне создать давление на раствор. Внешнее давление вызывает обратный процесс — выход растворителя из раствора. При определенной нагрузке на поршень наступит динамическое равновесие между скоростями входящих в цилиндр и выходящих из него частиц растворителя. Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется *осмотическим давлением.*

Изучение осмотического давления разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества c_2 и абсолютной температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной R. Таким образом

$$p_{осм} = c_2 RT \tag{2.59}$$

Выражая концентрацию числом молей n_2 растворенного вещества в единице объема V, вместо (2.59) получим

$$p_{осм} V = n_2 RT$$

Это уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физико-химику Вант-Гоффу (1887 г.), обратившему на это внимание, прийти к выводу, что осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (*принцип Вант-Гоффа*).

Осмотические явления широко распространены в природе. В технике используют *обратный осмос*, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель. Обратный осмос применяется для очистки сточных вод и опреснения морской воды.

4. Определение молекулярных масс растворенных веществ. Соотношения (2.56) — (2.59) лежат в основе четырех методов определения относительной молекулярной массы M, так как она численно равна мольной массе, входящей в эти уравнения.

Согласно уравнению (2.56)

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{g_2/M_2}{g_1/M_1 + g_2/M_2} \tag{2.60}$$

отсюда можно определить молекулярную массу растворенного вещества M_2, зная его навеску g_2, навеску растворителя g_1 и молеку-

лярную массу растворителя M_1 и измерив при данной температуре p_1 и p_1^0 (последнюю величину можно найти в справочнике).

Введя согласно определению в (2.57) и (2.58) величину

$$m = \frac{g_2/M_2}{g_1/1000}$$

после преобразования получаем

$$M_2 = \frac{Eg_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} g_1} \qquad (2.61)$$

и

$$M_2 = \frac{Kg_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{отв}} g_1} \qquad (2.62)$$

Эти уравнения позволяют определить M_2, измерив $\Delta T_{\text{кип}}$ или $\Delta T_{\text{отв}}$.

Заменив в (2.59) величину c_2 отношением g_2/M_2V, после преобразования находим уравнение

$$M_2 = \frac{g_2RT}{p_{\text{осм}}V} \qquad (2.63)$$

позволяющее определить молекулярную массу растворенного вещества M_2, измерив осмотическое давление раствора.

На практике часто используют криоскопический метод определения молекулярных масс, основанный на уравнении (2.62). Он особенно удобен для изучения органических соединений. Исследуемое вещество обычно растворяют в бензоле и с помощью точного термометра (термометр Бекмана) определяют $\Delta T_{\text{отв}}$. Реже применяют эбулиоскопический метод, основанный на измерении $\Delta T_{\text{кип}}$.

6.4. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Описание в разд. 6.3 закономерности и, в частности, уравнения (2.56), (2.57), (2.58) и (2.59) справедливы лишь для очень разбавленных растворов нелетучих веществ при условии, что в растворе они не диссоциируют на ионы, т. е. являются неэлектролитами. Рассмотрим теперь свойства растворов электролитов.

1. Электропроводность растворов. Электропроводность растворов электролитов зависит от концентрации раствора. Величиной, характерной для данного раствора, является *удельная электропроводность* — электропроводность раствора объемом 1 см^3, заключенного между электродами площадью 1 см^2. Опытным путем обычно определяют не электропроводность, а электрическое сопротивление. Электропроводность является величиной, обратной сопротивлению:

$$\varkappa = 1/\rho$$

где $\varkappa$ — удельная электропроводность; ρ — удельное электрическое сопротивление.

С разбавлением раствора она уменьшается, так как уменьшается концентрация электролита. Электропроводность раствора, содер-

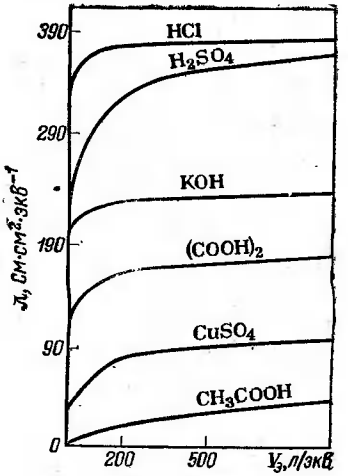


Рис. 2.28. Зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для водных растворов некоторых электролитов при 25 °С.

жащего один эквивалент растворенного вещества, объем которого заключен между двумя параллельно расположенными электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 см, называется *эквивалентной электропроводностью* λ. Очевидно

$$\lambda = \varkappa V_э \qquad (2.64)$$

где $V_э$ — *разбавление* — объем, занимаемый раствором, содержащим эквивалент растворенного вещества.

В отличие от удельной эквивалентная электропроводность растет с уменьшением концентрации, стремясь к некоторому пределу (рис. 2.28).

2. Основы теории электролитической диссоциации*. В 1887 г. Вант-Гофф установил, что определенное экспериментально осмотическое давление в растворах солей, кислот и оснований превышает вычисленное по уравнению (2.59). Подобные отклонения измеренных величин от вычисленных по соответствующим уравнениям наблюдаются в сторону повышения для температуры кипения и в сторону понижения для температуры отвердевания этих растворов. Так, например, молекулярная масса NaCl равна 58,5, а на основании криоскопических измерений она оказалась равной примерно 30. Не зная, чем можно объяснить эти отклонения, но стремясь сделать соответствующие уравнения пригодными для этих растворов, Вант-Гофф ввел в них поправочный множитель i, названный *изотоническим коэффициентом***. Подставляя коэффициент i в уравнение для расчета осмотического давления и в уравнения законов Рауля, получаем соотношения, пригодные для описания разбавленных растворов всех веществ, в том числе и для растворов солей, кислот и оснований:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = iN_2 \qquad (2.65)$$

$$\Delta T_{кип} = iEm \qquad (2.66)$$

$$\Delta T_{отв} = iKm \qquad (2.67)$$

$$p_{осм} = ic_2RT \qquad (2.68)$$

причем для растворов солей, кислот и оснований $i > 1$.

* Рассмотренные в данном разделе закономерности изменения λ относятся только к слабым электролитам (см. разд. 6.5.2).

** Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

Коэффициент i, физический смысл которого Вант-Гофф не выяснил, зависит от природы раствора и его концентрации, но для одного и того же раствора значение i одинаково во всех четырех приведенных уравнениях.

Аррениус обратил внимание на то, что соли, кислоты и основания, для которых $i > 1$, образуют проводящие ток растворы, т. е. являются электролитами. Он установил, что подобно изменению эквивалентной электропроводности для растворов этих веществ коэффициент i растет с разбавлением раствора.

Эти отклонения нельзя было объяснить ничем иным, кроме как увеличением числа частиц растворенного вещества, т. е. диссоциацией молекул электролита в растворе на более мелкие частицы.

Установив, что значения коэффициентов i, полученные измерением понижения точки отвердевания, совпадают с подсчитанными им самим на основании его данных по электропроводности, т. е. что растворы электролитов ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока, и в его отсутствие, Аррениус пришел к выводу, что диссоциация молекул растворенных электролитов на ионы происходит не под действием тока (как считали в то время), а уже при самом растворении, независимо от того, пропускают через раствор электрический ток или нет. Такой распад молекул электролитов на ионы в среде растворителя получил название *электролитической диссоциации* (или *ионизации*). Благодаря этому процессу в растворе увеличивается число частиц, в результате чего коэффициент i принимает значения, большие единицы.

Для количественной характеристики соотношения диссоциированных и недиссоциированных молекул электролита при данных условиях пользуются понятием степени электролитической диссоциации (ионизаций). *Степень электролитической диссоциации* α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита, введенных в раствор. Иными словами, α — это доля молекул электролита, распавшихся на ионы.

Можно предположить, что эквивалентная электропроводность растворов электролитов пропорциональна степени электролитической диссоциации в растворах:

$$\lambda = K\alpha \qquad (2.69)$$

Из рис. 2.28 следует, что при очень большом разбавлении электролиты полностью распадаются на ионы, т. е. в этих условиях $\alpha = 1$. Таким образом, воспользовавшись приемом, аналогичным приему нахождения константы уравнения (2.54), приходим к выводу, что

$$K = \lambda_\infty$$

где λ_∞ — эквивалентная электропроводность при очень большом (бесконечном) разбавлении.

Подставляя это значение K в (2.69), получим после преобразования

$$\alpha = \lambda/\lambda_\infty \qquad (2.70)$$

т. е. степень электролитической диссоциации равна отношению эквивалентной электропроводности при данном разбавлении к эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении. Удобно определять α также с помощью коэффициента i, который сравнительно легко находится эбулиоскопическим или криоскопическим методом.

Рассмотрим раствор, содержащий один моль электролита, т. е. N_A молекул. Если каждая из них распадается на m ионов, то при степени диссоциации α в растворе образуется $N_A m\alpha$ ионов. Число недиссоциированных молекул составит $N_A - N_A\alpha = N_A(1-\alpha)$. Общее число частиц (молекул и ионов) после растворения будет равно $N_A m\alpha + N_A(1-\alpha)$. Отношение этого числа к числу растворенных молекул и даст изотонический коэффициент:

$$i = \frac{N_A m\alpha + N_A(1-\alpha)}{N_A} = \frac{N_A[(m-1)\alpha + 1]}{N_A} = (m-1)\alpha + 1$$

откуда

$$\alpha = \frac{i-1}{m-1} \qquad (2.71)$$

По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты подразделяют на *сильные, слабые* и *средней силы*. Принято считать сильными те электролиты, для которых $\alpha > 30\%$, слабыми — если $\alpha < 3\%$ и средней силы — если $3\% < \alpha < 30\%$, причем все указанные значения α относятся к 0,1 н. раствору.

К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HBr, HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная HCOOH, сернистая H_2SO_3, фосфорная H_3PO_4 и др.). К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H_2S, HCN, H_2SiO_3, H_3BO_3, гидроксиды многих d-элементов [$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.], а также некоторые (немногие) соли [$HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.].

6.5. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Диссоциация — обратимый процесс *. Поэтому для диссоциации растворенных веществ на ионы справедливы общие законы равновесия. Так, для процесса

$$K_nA_m \rightleftarrows nK^{a+} + mA^{b-}$$

* Исключение составляет диссоциация некоторых сильных электролитов, в частности галогенидов щелочных металлов. Ионизация их в водном растворе практически необратима.

уравнение, выражающее константу равновесия, запишется так:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_nA_m]} \qquad (2.72)$$

Константу равновесия в данном случае называют *константой ионизации.*

Уравнение закона действия масс (2.72) справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо его видоизменение (см. разд. 6.5.2).

Ниже рассмотрено применение уравнения (2.72) для различных типов ионных равновесий. Во всех случаях, если это не оговорено специально, подразумевается, что константа ионизации относится к 25 °С.

1. Равновесие в растворах слабых электролитов. При растворении слабого электролита KA в растворе установится равновесие

$$KA \rightleftarrows K^+ + A^-$$

Применяя к нему закон действия масс, можно написать:

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]} \qquad (2.73)$$

Если растворен 1 моль электролита, степень электролитической диссоциации которого равна α, то

$$[KA] = (1-\alpha)/V_м, \quad [K^+] = \alpha/V_м \quad \text{и} \quad [A^-] = \alpha/V_м$$

где $V_м$ — объем раствора, содержащего 1 моль электролита; величина $V_м$ (разбавление) обратна молярной концентрации.

Подставляя выражения для [KA], $[K^+]$, $[A^-]$ в уравнение (2.73), получим

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V_м} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \qquad (2.74)$$

где c — молярная концентрация электролита.

Это соотношение называется *законом разбавления* (Оствальд, 1888 г.). Уравнение (2.74) выражает зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Если $\alpha \ll 1$, то согласно (2.74)

$$\alpha \approx \sqrt{K/c} \qquad (2.75)$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение K в ряду кислот $CH_3COOH - CH_2ClCOOH - CHCl_2COOH - CCl_3COOH$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора.

Согласно (2.74) степень электролитической диссоциации слабого электролита с разбавлением раствора растет. Так, в растворе,

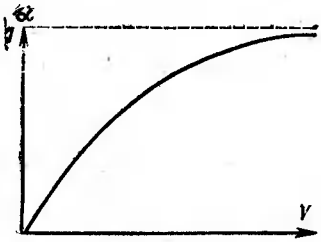


Рис. 2.29. Зависимость степени электролитической диссоциации от разбавления.

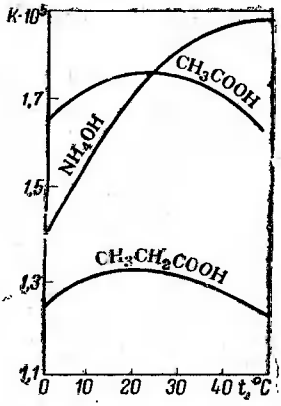


Рис. 2.30. Зависимость константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах от температуры.

содержащем 1 моль CH_3COOH в 1 л H_2O, $\alpha = 0{,}0038$ (0,38%), при стократном разбавлении раствора возрастает до 0,041 (4,1%), а при десятитысячекратном — до 0,306 (30,6%).

Схематически эта зависимость представлена на рис. 2.29. При очень большом разбавлении α достигает предела. Естественно, что рис. 2.29 подобен рис. 2.28. Иногда уравнению (2.74) придают иной вид. Подставляя в него значение α из уравнения (2.70), получим

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda) V_м} \qquad (2.76)$$

С помощью этого уравнения можно вычислить константу ионизации на основании измерений электропроводности.

Константа ионизации K является характерной величиной для данного электролита и растворителя и зависит лишь от температуры. Повышение температуры оказывает различное влияние на K (рис. 2.30). Для многих веществ K проходит через максимум. В соответствии с принципом Ле Шателье это объясняется переменой знака ΔH ионизации, что связано с различным влиянием температуры на гидратацию ионов и нейтральных молекул.

2. Растворы сильных электролитов. Строго говоря, закон действия масс применим лишь к идеальным газам и идеальным растворам, поскольку он имеет статистическое обоснование, которое не учитывает действие силовых полей частиц. Опыт показывает, что он применим и к разбавленным растворам слабых электролитов и неэлектролитов. Так, например, константа ионизации уксусной кислоты при изменении концентрации остается постоянной. Но даже для очень разбавленных растворов сильных электролитов уравнение (2.72) неприменимо и определенная с помощью вытекающих из (2.72) соотношений (2.74) и (2.76) константа ионизации зависит от концентрации:

$$K = f(c)$$

Так как сильные электролиты в растворах полностью распадаются на ионы, следовало бы ожидать, что, например, для раствора NaCl изотонический коэффициент $i = 2$. Однако этого не наблюдается. Только в предельно разбавленных растворах хлорида натрия значение i приближается к двум.

Эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов не остается постоянной при изменении концентрации, как этого можно ожидать при полной диссоциации, а увеличивается при разбавлении растворов.

Особенности сильных электролитов обусловлены тем, что ионы в растворе взаимодействуют друг с другом благодаря наличию значительных электростатических сил, действующих между ними. Это взаимодействие усиливается с ростом концентрации, т. е. с уменьшением расстояния между ионами. При этом каждый ион в растворе окружается противоположно заряженными ионами, в то время как ионы одноименного знака располагаются дальше. В системе создаются условия для равномерного размещения ионов подобно их положению в кристаллах, но на более удаленном друг от друга расстоянии. При этом ионы сольватируются, что также отражается на их свойствах и свойствах растворителя.

Такое взаимодействие ионов растворенного вещества друг с другом и с молекулами растворителя отражается на скорости их движения в электрическом поле, что ведет к понижению электропроводности с увеличением концентрации.

В растворах сильных электролитов при повышенных концентрациях может происходить также *ассоциация ионов*. Так, в водных растворах, например, установлено образование ионов $BaCl^+$, $AgCl_2^-$, $LiCl_2^-$ и др. При разбавлении раствора эти частицы диссоциируют. Поэтому с повышением концентрации растворов сильных электролитов даже при полной их диссоциации свойства раствора изменяются аналогично тому, как если бы при этом уменьшалась степень диссоциации электролита.

Все указанные выше изменения не связаны с изменением истинной степени диссоциации, как это имеет место у слабых электролитов, а обусловлены проявлением *кажущейся* степени диссоциации. Поэтому уравнение закона действия масс при подстановке в него истинных концентраций неприменимо для растворов сильных электролитов.

В 1907 г. американским ученым Льюисом было введено понятие о кажущейся концентрации — активности. *Активность* a — это величина, подстановка которой вместо концентраций в уравнение закона действия масс делает его справедливым при любых концентрациях. Эта характеристика компонента, которая связана с другими термодинамическими величинами [ΔG и др., см. уравнения (2.31), (2.55) и др.], так же как в идеальном растворе связана с ними концентрация. Иными словами, активность является эффективной концентрацией.

Введение понятия об активности не раскрывает механизма процессов взаимодействия ионов и растворителя. Это лишь удобный прием, позволяющий вычислить свойства любых растворов. Активность связана с концентрацией уравнением

$$a = \gamma c \qquad (2.77)$$

где γ — *коэффициент активности.*

Коэффициент активности характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов (понятие об активности применимо не только к растворам электролитов, но и к любым другим).

Для предельно разбавленных растворов, где отсутствуют силы взаимодействия ионов из-за их отдаленности друг от друга, $a = c$, т. е. $\gamma = 1$. Величину γ часто рассматривают как кажущуюся степень диссоциации сильных электролитов.

Активность и коэффициент активности можно определить на основании экспериментальных данных (по повышению точек кипения и понижению точек отвердевания растворов, по давлению насыщенного пара над растворами и др.).

3. Диссоциация кислот, оснований и солей в воде. Молекулы кислот в воде диссоциируют на ионы водорода (гидроксония) и на анион. В табл. 2.10 приведены значения констант ионизации некоторых электролитов в воде, в том числе кислот.

Максимальное число ионов водорода, образующихся из одной молекулы кислоты, определяет ее основность. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато, последовательно отщепляя один ион водорода за другим, и каждая ступень ионизации характеризуется определенной константой ионизации. Так, для ортофосфорной кислоты константы ионизации каждой ступени при 25 °С равны:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}11 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}34 \cdot 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4{,}4 \cdot 10^{-13}$$

Первый ион водорода отрывается от молекулы легче, последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка. Поэтому в не очень разбавленных растворах фосфорной кислоты ионов PO_4^{3-} мало. Неравенства $K_1 > K_2 > \ldots$ характерны и для других многоосновных кислот. Ориентировочно можно считать, что каждая последующая константа ионизации меньше предыдущей приблизительно в 10^5 раз.

Таблица 2.10. Константы ионизации K некоторых соединений и ионов в воде при 25 °C

Соединение (ион)	K	Соединение	K
CH_3COOH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	H_2CO_3	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$
HCN	$4{,}9 \cdot 10^{-10}$	H_2O_2	$2{,}4 \cdot 10^{-12}$
HCO_3^-	$4{,}7 \cdot 10^{-11}$	H_2S	$1{,}1 \cdot 10^{-7}$
HF	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	H_2SO_3	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$
HS^-	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$	NH_4OH	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
HSO_4^-	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$		

Способность многоосновных кислот диссоциировать ступенчато объясняет их склонность к образованию кислых солей.

Как мы уже отмечали, константа ионизации в отличие от степени диссоциации не меняется при разбавлении раствора. Поэтому она является важной характеристикой слабого электролита.

Сила бескислородных кислот $H_n^+Э^{-n}$ зависит от радиуса иона элемента и его степени окисления: она увеличивается с ростом r_i и с уменьшением n.

Сила кислородсодержащих кислот $Э^{+(2m+n)}O_m(OH)_n$ зависит как от природы элемента Э, так и от значений m и n. Ввиду большой электроотрицательности атома кислорода он оттягивает электроны от связей O—H, и поэтому сила кислот увеличивается с ростом m и уменьшением n. Кроме того, она растет с увеличением степени окисления элемента.

О сказанном можно судить по значениям первой константы ионизации кислородсодержащих кислот в водных растворах: $Cl(OH)$, т. е. $HOCl$, $B(OH)_3$, $Si(OH)_4$, $Te(OH)_6$ ($m = 0$) являются слабыми кислотами (для них $K_1 < 10^{-8}$); $NO(OH)$, т. е. HNO_2; $SO(OH)_2$, т. е. H_2SO_3; $IO(OH)_5$, т. е. H_5IO_6 ($m = 1$) — значительно сильнее (для них $K_1 = 10^{-5} \div 10^{-2}$); $NO_2(OH)$, т. е. HNO_3; $SO_2(OH)_2$, т. е. H_2SO_4 ($m = 2$) — сильные кислоты.

Основания многозарядных катионов также диссоциируют ступенчато, например

$$Fe(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + OH^-$$

$$Fe(OH)_2^+ \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + OH^-$$

$$Fe(OH)^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + OH^-$$

Этим объясняется способность оснований многовалентных металлов образовывать основные соли, например $Zn(OH)Cl$, $Cu_2(OH)_2CO_3$ и др.

Гидроксиды многих металлов в водных растворах могут диссоциировать и по кислотному, и по основному типам. Примером служит диссоциация гидроксида цинка:

$$[Zn(H_2O)_4]^{2+} \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} Zn(OH)_2(H_2O)_2 \underset{H_3O^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Zn(OH)_4]^{2-}$$

При этом в кислой среде равновесие сдвигается влево, в щелочной — вправо. Это находится в соответствии с законом действия масс. Оба процесса приводят к образованию очень слабого электролита H_2O.

Соединения, которые в зависимости от условий проявляют как кислотные, так и основные свойства, называются *амфотерными*, или *амфолитами*. К амфотерным электролитам относятся $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ga(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ и многие другие. Амфотерность проявляется и у соединений, содержащих большие атомы неметаллов, например у HOI.

Соли при электролитической диссоциации образуют катионы металлов или комплексные катионы и одноатомные или многоатомные анионы. Соли бывают средние (нейтральные) [например, $Ca_2(PO_4)_2$], кислые ($CaHPO_4$), основные [$Zn(OH)Cl$].

Кислые соли диссоциируют ступенчато, легко отщепляя вначале ионы металлов, а затем ионы водорода, например

$$NaH_2PO_4 \rightleftarrows Na^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

В последних двух ступенях равновесие сдвинуто влево; поэтому ионов H^+ в растворе очень мало.

4. Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабых электролитов. Как указано выше, на состояние равновесия электролитической диссоциации слабого электролита влияет концентрация раствора. Сместить равновесие можно также изменением концентрации одного из находящихся в растворе ионов. Так, введение в систему

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

сильно диссоциирующей соли уксусной кислоты (например, CH_3COONa) увеличит концентрацию ионов CH_3COO^-, что поведет к значительному сдвигу равновесия диссоциации влево и к понижению кислотности среды.

Подобным же образом уменьшается концентрация ионов OH^- при введении в водный раствор аммиака какой-нибудь аммонийной соли. Таким образом, введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает его диссоциацию.

5. Диссоциация воды. Применим закон действия масс для процесса диссоциации воды. Вода хотя и весьма незначительно, но все же диссоциирует на ионы:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Для простоты вместо иона гидроксония по-прежнему будем указывать негидратированный ион * H^+:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Следовательно, вода является самым типичным амфотерным электролитом, т. е. она может действовать в равной степени и как кислота, и как основание.

Установлено, что константа ионизации воды равна

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$$

Судя по значению этой величины, вода является очень слабым электролитом. Так как ее степень диссоциации чрезвычайно мала, то пренебрежимо мала и концентрация распавшихся молекул по сравнению с концентрацией недиссоциированных молекул, поэтому последнюю можно считать постоянной и равной $[H_2O] = 55{,}56$ моль/л (число молей H_2O в 1 л воды при 25 °С). Подставляя это значение в выражение константы диссоциации H_2O, получим при 25 °С

$$[H^+][OH^-] = 1{,}008 \cdot 10^{-14} \approx 10^{-14} \qquad (2.78)$$

Произведение концентраций водородных и гидроксид-ионов, являющееся при данной температуре постоянной величиной, называется *ионным произведением воды*, его обозначают K_w или K_{H_2O}.

Увеличение концентрации водородных ионов вызывает соответствующее уменьшение концентрации гидроксид-ионов, и наоборот. Равновесие между ионами H^+ и OH^- существует не только в воде, но и во всех водных растворах. Поэтому указанное соотношение может характеризовать кислотность и основность различных сред.

Для процесса

$$H^+ (р) + OH^- (р) = H_2O (ж)$$

$\Delta H^\circ_{298} = -56$ кДж/моль; диссоциация же воды является эндотермическим процессом. Отсюда в соответствии с принципом Ле Шателье температура будет оказывать значительное влияние на K_w (рис. 2.31).

Так как $K_w \neq 0$, то не может быть водного раствора, в котором концентрация H^+ или OH^- равнялась бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют совместно ионы H^+ и OH^-. Для нейтральной среды $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л. В кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$ и $[OH^-] < 10^{-7}$; в щелочной среде, наоборот, $[H^+] < 10^{-7}$ и $[OH^-] > 10^{-7}$. Для харак-

* Такая замена совершенно условна, так как протонов в воде не может быть (по расчетам один протон может появиться, если объем раствора будет равен 10^{76} л).

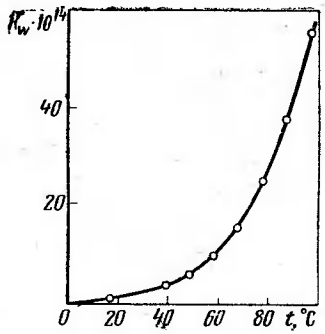


Рис. 2.31. Зависимость константы диссоциации воды от температуры.

теристики кислотности (щелочности) среды можно пользоваться любой из этих величин, так как

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad \text{и} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Обычно кислотность и щелочность среды характеризуют концентрацией водородных ионов.

Строго говоря, постоянство ионного произведения воды справедливо лишь в том случае, если истинные концентрации ионов заменены их активностями. Это особенно важно для водных растворов сильных кислот и оснований, так как для малых концентраций H^+ и OH^- значения концентрации и активности практически совпадают.

Для оценки кислотности и щелочности среды удобно пользоваться не концентрацией водородных ионов, а *водородным показателем* pH. Он равен десятичному логарифму концентрации водородных ионов, взятому с обратным знаком:

$$pH = -\lg [H^+] \qquad (2.79)$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$, то $pH = -\lg 10^{-5} = 5$. В нейтральной среде, где $[H^+] = 10^{-7}$, $pH = 7$; в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$ и $pH < 7$; в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$ и $pH > 7$. Чем выше концентрация водородных ионов, тем меньше pH. Водородный показатель может быть больше 14, а также может принимать отрицательные значения (в очень кислой среде).

Водородный показатель измеряется различными методами. Сравнительно грубое, но быстрое определение pH можно произвести с помощью специальных реактивов — *индикаторов*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации водородных ионов. Свойства некоторых индикаторов приведены в табл. 2.11.

Таблица 2.11. Свойства некоторых индикаторов

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
Метиловый фиолетовый	0—3	Желто-зеленая	Фиолетово-голубая
Метиловый оранжевый	3,1—4,4	Красная	Желтая
Лакмус	5—8	Красная	Синяя
Фенолфталеин	8,3—10,0	Бесцветная	Красная
Индигокармин	12—14	Голубая	Желтая

Точное значение pH можно определить, измерив э.д.с. гальванического элемента, имеющего электрод, потенциал которого зависит от концентрации ионов водорода. В качестве такого электрода обычно используют так называемый *стеклянный электрод*, действие которого основано на свойстве тонкой стеклянной мембраны быть проницаемой только для ионов водорода.

6. Буферные растворы. Очень разбавленные растворы кислот или щелочей с постоянным значением pH нельзя получить путем разбавления сильных кислот или оснований, так как незначительные количества CO_2 из воздуха, щелочей из стекла посуды или загрязнений в дистиллированной воде могут заметно изменить реакцию таких растворов. Тем не менее в лабораторной практике часто требуется иметь раствор с вполне определенным и постоянным значением pH. Такие растворы готовят смешиванием слабых кислот или слабых оснований с их солями.

Рассмотрим раствор, содержащий уксусную кислоту и ацетат натрия. Из уравнения константы ионизации CH_3COOH следует, что

$$[H^+] = K\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

При введении в раствор хорошо диссоциирующего ацетата натрия диссоциация кислоты подавляется. В результате этого концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH становится почти равной общей концентрации кислоты, а концентрация CH_3COO^- — общей концентрации соли. Тогда предыдущее уравнение можно записать:

$$[H^+] = K\frac{[\text{Кислота}]}{[\text{Соль}]} \qquad (2.80)$$

Так как K — постоянная величина, то концентрация водородных ионов в таком растворе будет определяться отношением концентрации кислоты к концентрации соли. Разбавление этого раствора практически не изменит его pH. Даже добавление некоторого количества сильной кислоты не повлияет заметно на pH такого раствора, так как введенные ионы H^+ свяжутся с анионом в недиссоциирующие молекулы слабой кислоты. Почти не изменится pH и при добавлении щелочи.

Растворы слабой кислоты и ее соли (или слабого основания и его соли), концентрация водородных ионов в которых почти не меняется при введении в них сильной кислоты или сильного основания, называются *буферными растворами*. Они играют большую роль в регулировании жизненных процессов в организмах животных и растений, широко применяются в лабораторной практике.

7. Произведение растворимости. Применим закон действия масс к равновесной системе, состоящей из кристаллов малорастворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе:

$$K^+A^-\,(к) \rightleftarrows K^+\,(р) + A^-\,(р)$$

При установившемся равновесии в единицу времени в раствор переходит столько ионов, сколько их снова возвращается в осадок (вследствие ничтожно малой растворимости считаем, что степень диссоциации равна 1). Константа равиовесия для данной системы будет равна

$$K = [K^+][A^-] \qquad (2.81)$$

Если при диссоциации молекулы соли образуется более двух ионов, то концентрации ионов берут в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

Следовательно, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная. Она называется *произведением растворимости* и обозначается ПР.

Для расчета ПР можно воспользоваться уравнением (2.30). Так, для Ag_2CO_3:

$$Ag_2CO_3\,(к) + aq = 2Ag^+\,(р) + \left(CO_3^{2-}\right)(р)$$

Зная ΔG° данной реакции, находим $K_c = ПР = 6{,}71 \cdot 10^{-12}$.

Чем меньше величина ПР, тем в меньшей степени в соответствии с уравнением (2.30) осуществляется переход веществ в раствор.

Зная ПР, можно вычислить концентрацию ионов и соли в насыщенном растворе, т. е. ее растворимость. Например, для системы

$$AgSCN\,(к) \rightleftarrows Ag^+\,(р) + SCN^-\,(р)$$

где

$$[Ag^+] = [SCN^-], \qquad ПР_{AgSCN} = [Ag^+][SCN^-] = 1{,}16 \cdot 10^{-12}$$

откуда

$$[Ag^+] = [SCN^-] = \sqrt{1{,}16 \cdot 10^{-12}} = 1{,}08 \cdot 10^{-6}\ моль/л.$$

Следовательно, $[AgSCN] = 1{,}08 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Исходя из произведения растворимости, можно предвидеть, выпадает или не выпадает данная соль в осадок. Так, в миллимолярном растворе $CaSO_4$ осадок не выпадает, так как $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0{,}001 \cdot 0{,}001 = 10^{-6}$ меньше, чем $ПР_{CaSO_4} = 63 \cdot 10^{-6}$. Следовательно, этот раствор будет ненасыщенным. Поэтому при введении в этот раствор кристаллов соли они будут растворяться. Если же $[K^+]\,[A^-] > ПР$, то раствор окажется пересыщенным и из него будет выпадать осадок.

Так как ПР = const, то введение одноименного иона в систему раствор — осадок будет смещать равновесие в сторону выпадения осадка. Так, при добавлении хорошо растворимого $BaCl_2$ к насыщенному раствору $BaSO_4$ концентрация ионов Ba^{2+} возрастает. Это приведет к связыванию ионов SO_4^{2-}, т. е. к образованию осадка

$Ba(SO_4)$. Данную закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли.

8. Диссоциация комплексных ионов. Применим закон действия масс к диссоциации комплексов. В растворе комплексные ионы всегда несколько диссоциируют, так *

$$[Co(NH_3)_6]^{2+}\,(р) \rightleftarrows Co^{2+}\,(р) + 6NH_3\,(р)$$

Обычно такое равновесие сильно сдвинуто влево. Действительно, для данного процесса константа равновесия, называемая *константой нестойкости* **, равна:

$$K_н = \frac{[Co^{2+}]\,[NH_3]^6}{\left[Co(NH_3)_6^{2+}\right]} = 7{,}8 \cdot 10^{-6}$$

Чем больше константа нестойкости, тем легче распадается комплексный ион на составные части и, следовательно, тем менее он устойчив (табл. 2.12).

Комплексные ионы, как правило, диссоциируют ступенчато, например

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\,(р) \rightleftarrows [Ag(S_2O_3)]^{-}\,(р) + S_2O_3^{2-}\,(р)$$

$$[Ag(S_2O_3)]^{-}\,(р) \rightleftarrows Ag^{+}\,(р) + S_2O_3^{2-}\,(р)$$

Каждая ступень характеризуется своей константой. В данном случае $(K_н)_1 = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ и $(K_н)_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$.

Общая константа нестойкости многоступенчатой диссоциации равна произведению констант нестойкости по всем ступеням диссоциации:

$$K_н = (K_н)_1\,(K_н)_2 \ldots$$

причем $(K_н)_1 > (K_н)_2 > \ldots$.

К диссоциации комплексного иона применимо правило сдвига равновесия с изменением концентрации одноименного иона. Так, для диссоциации иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

$$K_н = \frac{[Ag^+]\,[S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}$$

Если увеличить концентрацию ионов $S_2O_3^{2-}$, например, введением в раствор тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, то равновесие сместится влево, так как при возрастании числителя дроби в выражении для $K_н$ должен возрасти и знаменатель (условие постоянства значения $K_н$). Следовательно, должна увеличиться и концентрация

* Приведенная запись является условной. В действительности идет замещение лигандов растворителем:

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3$$

** Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости комплекса.*

Таблица 2.12. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов в водном растворе при 25 °С

Ион	$K_н$	Ион	$K_н$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8 \cdot 10^{-23}$	$[FeSCN]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	$[Ni(En)_3]^{2+}$	$7{,}8 \cdot 10^{-20}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}8 \cdot 10^{-9}$
$[Cu(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-6}$	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$

нераспавшегося комплексного иона. Наоборот, удаление тиосульфатного иона из раствора вызывает разложение комплекса.

Комплексообразование сопровождается уменьшением энергии Гиббса. Константа нестойкости связана уравнением (2.30) с энергией Гиббса, т. е. с изменением и энтальпийного ΔH. и энтропийного $T\Delta S$ факторов.

Энтальпийный фактор обусловлен энергией связи. Если связь между лигандами и комплексообразователем близка к чисто электростатической, то ее энергия растет с увеличением заряда и с уменьшением раднусов взаимодействующих частиц. Например, ион Al^{3+} образует более устойчивый комплекс с небольшими ионами F^-, чем с большими ионами Cl^-. Большой однозарядный ион ClO_4^- проявляет очень малую склонность к комплексообразованию с ионами металлов.

Если связь между атомом комплексообразователя и лигандами преимущественно ковалентная, то прочность ее увеличивается при соединении с лигандами, имеющими свободные разрыхляющие молекулярные π-орбитали, или с лигандами, способными отдавать электронные пары на свободные d-орбитали металлов. Так, прочные комплексы образуют переходные металлы VII, VIII и I групп, т. е. d-элементы середины больших периодов, лигандами являются анионы или полярные молекулы, склонные к образованию донорно-акцепторной связи. В ряду

$$[AgF_2]^- \longrightarrow [AgCl_2]^- \longrightarrow [AgBr_2]^- \longrightarrow [AgI_2]^-$$

прочность комплексного иона повышается за счет увеличения степени ковалентности связи Ag—Г при переходе от F^- к I^-.

Энтропийный эффект особенно сильно проявляется при замене лигандов, занимающих по одному координационному месту во внутренней сфере, на лиганды, каждый из которых способен занимать по два и больше мест (хелаты). Например, аммиак NH_3 занимает одно координационное место в комплексе, а этилендиамин (En) $NH_2CH_2CH_2NH_2$ — два. Несмотря на то что по количеству теплоты, выделяющейся при реакциях комплексообразования, две молекулы NH_3 эквивалентны одной молекуле En, комп-

лексы этилендиамина значительно устойчивее аналогичных комплексов аммиака. Так, если

$$(K_н)_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$$

то

$$(K_н)_{[Ni(En)_3]^{2+}} = 7{,}8 \cdot 10^{-20}$$

Это объясняется тем, что процесс

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 3En \longrightarrow [Ni(En)_3]^{2+} + 6NH_3$$

протекает с увеличением числа частиц, а это ведет к росту энтропии.

В еще бóльшей степени возрастает прочность комплекса при замене обычных лигандов на этилендиаминтетраацетатный ион (ЭДТА), занимающий три или шесть координационных мест (см. разд. 7.5). Реакцию образования очень прочных комплексных соединений щелочноземельных, редкоземельных и других металлов

$$(ЭДТА)^{4-} + [M(H_2O)_n]^{2+} \longrightarrow [МЭДТА]^{2-} + nH_2O$$

используют в химическом анализе и других областях.

9. Обменные реакции. Реакции обмена между ионами протекают обычно с большой скоростью.

Рассмотрим четыре типичных варианта обменных реакций в растворах электролитов, равновесие которых сильно смещено в сторону образования продуктов реакции.

Реакции, идущие с выделением осадка. При сливании, например, растворов хлорида бария и сульфата натрия выпадает осадок сульфата бария:

$$BaCl_2\,(р) + Na_2SO_4\,(р) \longrightarrow BaSO_4\,(к)\downarrow + 2NaCl\,(р)$$

Сущность этого процесса выражает ионное уравнение

$$Ba^{2+}\,(р) + SO_4^{2-}\,(р) \longrightarrow BaSO_4\,(к)\downarrow$$

Поскольку $BaSO_4$ выпадает в осадок, который не участвует в обратной реакции, то и равновесие рассматриваемого процесса сильно смещено вправо, т. е. реакция практически идет до конца ($\Delta G^\circ = -60$ кДж).

Реакции, сопровождающиеся выделением газообразных (легколетучих) веществ. При взаимодействии концентрированных растворов хлорида натрия и серной кислоты выделяется газообразный хлористый водород:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl\uparrow + NaHSO_4$$

или

$$H^+ + Cl^- \longrightarrow HCl\uparrow$$

Равновесие данной реакции смещено вправо, так как HCl удаляется из сферы реакции. Смещению равновесия способствует и то,

что в среде концентрированной серной кислоты HCl является слабым электролитом. Путем нагревания можно почти полностью удалить HCl из раствора. Действительно, так как в подобного рода процессах $\Delta S > 0$, то в соответствии с уравнением (2.24) повышение температуры приведет к еще более отрицательным значениям ΔG.

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов. *Если к раствору цианида калия прибавить, например, раствор серной кислоты, то произойдет обменная* реакция:

$$2KCN\,(р) + H_2SO_4\,(р) \longrightarrow 2HCN\,(р) + K_2SO_4\,(р)$$

или

$$CN^-\,(р) + H^+\,(р) \longrightarrow HCN\,(р)$$

В результате получается малодиссоциирующее соединение HCN. Поэтому равновесие сместится почти полностью вправо ($\Delta G^\circ_{298} = -53$ кДж), т. е. реакция практически дойдет до конца.

Обобщая этот пример, можно сделать вывод, что сильные кислоты вытесняют слабые из растворов их солей (аналогично сильные основания вытесняют слабые основания).

К обменным ионным процессам относятся также реакции нейтрализации, в результате которых образуется слабый электролит — вода, например

$$HCl + KOH \longrightarrow H_2O + KCl$$

или

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

Реакции нейтрализации любых других сильных кислот и оснований протекают аналогично. Поскольку соль полностью диссоциирует на ионы, реакция в любом случае протекает лишь между ионами H^+ и OH^-, т. е. процесс нейтрализации в общем виде выражается одним и тем же уравнением:

$$H^+\,(р) + OH^-\,(р) = H_2O\,(ж); \qquad \Delta G^\circ_{298} = -79{,}9 \text{ кДж}$$

Реакции, идущие с образованием комплексных ионов. Часто ионы различных электролитов, соединяясь между собой или с молекулами, находящимися в растворе, образуют комплексные ионы, например

$$Zn^{2+}\,(р) + 4NH_3\,(г) = [Zn(NH_3)_4]^{2+}\,(р); \qquad \Delta G^\circ_{298} = -91 \text{ кДж}$$

Комплексные ионы обычно слабо диссоциируют, и поэтому реакция протекает практически необратимо в сторону их образования.

Подводя итог, можно сказать, что реакции обмена в растворах электролитов практически идут необратимо и до конца в тех случаях, когда в качестве продуктов получаются либо малорастворимые вещества (осадки и газы), либо малодиссоциирующие соеди-

нения (слабые электролиты или комплексные ионы) (*правило Бертолле*).

Некоторые практически необратимые ионные реакции сопровождаются образованием непрочных соединений, распадающихся на малодиссоциирующие или малорастворимые вещества, или на те и другие одновременно, например

$$Na_2SO_3\,(р) + 2HCl\,(р) = 2NaCl\,(р) + H_2SO_3\,(р) \longrightarrow \begin{cases} SO_2\,(г) \\ H_2O\,(ж) \end{cases}$$

или

$$SO_3^{2-}\,(р) + 2H^+\,(р) = SO_2\,(г) + H_2O\,(ж)$$

В данном случае образуются очень слабый электролит и газ. Оба продукта смещают равновесие вправо ($\Delta G^\circ_{298} = -51$ кДж). Повышение температуры будет способствовать течению этой реакции ($\Delta S > 0$).

Часто встречаются процессы, при которых слабые электролиты или малорастворимые соединения входят и в число исходных веществ, и в число конечных продуктов реакции. Например, в процессах

$$HCN\,(р) + CH_3COO^-\,(р) \rightleftarrows CH_3COOH\,(р) + CN^-\,(р)$$

$$NH_4OH\,(р) + H^+\,(р) \rightleftarrows H_2O\,(ж) + NH_4^+\,(р)$$

слабые электролиты есть и в левой, и в правой частях уравнений реакций.

Равновесие обратимого процесса в этих случаях смещается в сторону образования вещества, обладающего меньшей константой диссоциации. В первой реакции равновесие смещено влево ($K_{HCN} = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$; $K_{CH_3COOH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$), во второй — сильно сдвинуто вправо ($K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$; $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Это отвечает значениям $\Delta G^\circ = 43$ и -84 кДж соответственно для первой и второй реакций.

Примерами процессов, в уравнении реакции которых слева и справа входят труднорастворимые вещества, могут служить

$$AgCl\,(к)\downarrow + NaI\,(р) \rightleftarrows AgI\,(к)\downarrow + NaCl\,(р)$$

$$BaCO_3\,(к)\downarrow + Na_2SO_4\,(р) \rightleftarrows BaSO_4\,(к)\downarrow + Na_2CO_3\,(р)$$

Равновесие в таких системах смещается в сторону образования менее растворимого соединения. В первой реакции оно смещено вправо, так как $ПР_{AgI} < ПР_{AgCl}$; здесь $\Delta G^\circ_{298} = -54$ кДж. Во втором процессе равновесие лишь несколько сдвинуто в сторону образования $BaSO_4$ ($ПР_{BaCO_3} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$; $ПР_{BaSO_4} = 1{,}08 \cdot 10^{-10}$); здесь $\Delta G^\circ_{298} \approx 0$.

Нередко встречаются процессы, в уравнениях которых с одной стороны равенства имеется малорастворимое соединение, а с другой — слабый электролит. Так, равновесие в системе

$$AgCN\,(к)\downarrow + H^+\,(р) \rightleftarrows HCN\,(р) + Ag^+\,(р)$$

значительно смещено вправо ($\Delta G^\circ_{298} = -46$ кДж), поскольку ион CN^- более прочно связывается в молекулу очень слабого электролита HCN, чем в молекулу малорастворимого вещества AgCN. Поэтому осадок цианида серебра растворяется при добавлении азотной кислоты.

Аналогичной причиной обусловливается растворение гидроксидов многих металлов в присутствии кислот. Так, например, гидроксид магния полностью растворяется при добавлении к раствору азотной кислоты:

$$Mg(OH)_2\,(к)\downarrow + 2H^+\,(р) \longrightarrow 2H_2O\,(ж) + Mg^{2+}\,(р)$$

Здесь ионы OH^- связываются в малодиссоциирующие молекулы воды полнее, чем в гидроксиде магния. В данном случае $\Delta G^\circ_{298} = -96$ кДж.

Подобными же причинами обусловлено растворение амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Примером может служить процесс

$$Be(OH)_2\downarrow + 2OH^- \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$$

В этом случае введение ионов OH^- среды способствует образованию малодиссоциирующих гидроксокомплексов; равновесие смещается вправо.

Приведенные выше примеры объясняют причину растворения в кислотах и растворах щелочей многих веществ, которые в воде практически не растворимы. Они объясняют также влияние среды на направление процесса.

Некоторые малорастворимые соли многоосновных кислот растворяются при избытке этой же кислоты благодаря образованию малодиссоциирующего кислого аниона, например:

$$CaCO_3\,(к)\downarrow + H^+\,(р) = Ca^{2+}\,(р) + HCO_3^-\,(р)$$

Эта реакция ($\Delta G^\circ_{298} = -11$ кДж) обусловливает наличие временной жесткости в природных водах.

Многие хорошо растворимые комплексные соединения можно разрушить действием других электролитов или растворителя, если в результате этого образуются малорастворимые соединения или новые комплексные ионы, диссоциация которых меньше диссоциации комплексного иона исходного вещества. Например, прибавлением к раствору $[Ag(CN)_2]^-$ сульфида натрия можно полностью разрушить комплексное соединение, осаждая ион серебра в виде труднорастворимого осадка Ag_2S. Здесь ионы серебра более полно удаляются из раствора, чем при связывании их в комплексный ион.

Действием сильных кислот можно разрушить аммиакаты, так как молекулы аммиака связываются водородными ионами в прочный ион аммония. Например, HNO_3 разрушает комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]Cl$, связывая аммиак по реакции

$$NH_3\,(р) + H^+\,(р) = NH_4^+\,(р)$$

($\Delta G^\circ_{298} = -53$ кДж); этому способствует также одновременное осаждение ионов серебра в виде AgCl.

Разрушение комплекса может произойти и в том случае, если к раствору комплексного соединения прибавить вещество, которое с комплексообразователем образует более прочный ион, например

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+}(р) + 4CN^-(р) = [Zn(CN)_4]^{2-}(р) + 4NH_3(г)\uparrow; \quad \Delta G^\circ_{298} = -21 \text{ кДж}$$

При разбавлении водой концентрированных растворов малоустойчивых комплексов эти соединения разрушаются вследствие замены лигандов на молекулы H_2O.

10. Гидролиз. Обменная реакция веществ с водой называется *гидролизом*. При гидролизе солей образуются основание и кислота; при гидролизе соединений неметаллов обычно образуются две кислоты, например

$$PCl_3 + 3HOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

(формулу воды в уравнениях реакций гидролиза удобно записывать HOH).

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: соли, углеводы, белки, эфиры, жиры и т. д. В неорганической химии чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, т. е. с обменным взаимодействием ионов соли с молекулами воды, в результате которого смещается равновесие электролитической диссоциации воды.

Гидролиз является результатом поляризационного взаимодействия ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем значительнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз. Упрощенно сущность процесса гидролиза можно представить следующим образом.

Катионы K^{n+} связываются в растворе с гидратирующими их молекулами воды донорно-акцепторной связью; донором являются атомы кислорода, имеющие две свободные электронные пары, акцептором — катионы, имеющие свободные квантовые ячейки. Чем больше заряд иона и чем меньше его размер, тем значительнее будет поляризующее действие K^{n+} на H_2O.

Анионы A^{n-} связываются с молекулами воды водородной связью. Сильное воздействие анионов может привести к полному отрыву протона — водородная связь становится ковалентной — анион входит в состав молекулы кислоты (или аниона вида HS^-, HCO_3^- и т. п.). Взаимодействие анионов с протонами A^{n-} тем значительнее, чем больше n и меньше $r(A^{n-})$. В зависимости от силы поляризующего влияния K^{n+} и A^{n-} на молекулы H_2O будут получаться различные результаты. Так, катионы элементов побочных подгрупп и непосредственно следующих за ними элементов подвергаются более интенсивному гидролизу, чем другие ионы одинаковых с ними заряда и радиуса, так как ядра первых менее эффективно экранируются d-электронами.

Различают четыре варианта действия воды на соли.

1. Если катионы и анионы имеют небольшие заряды и значительные размеры, то их поляризующее влияние на молекулы воды невелико, т. е. взаимодействия соли с H_2O практически не происходит. Это относится к таким катионам, как K^+ и Ca^{2+}, и к таким анионам, как Cl^- и NO_3^-. Следовательно, соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии ионов соли почти не нарушается. Поэтому растворы таких солей практически нейтральны ($pH \approx 7$).

2. Если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты (S^{2-}, CO_3^{2-}, CN^- и др.), то происходит *гидролиз по аниону*. Примером будет процесс взаимодействия Na_2CO_3 с H_2O, сопровождающийся образованием малодиссоциирующего бикарбонат-иона:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Так как в растворе появляется избыток гидроксид-ионов, то раствор будет иметь щелочную реакцию ($pH > 7$). Чем больше поляризующее влияние анионов, тем интенсивнее гидролиз. В соответствии с законом действия масс это означает, что гидролиз будет тем интенсивнее, чем слабее кислота.

3. Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, то происходит *гидролиз по катиону*. Примером служит процесс

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftarrows [Cu(OH)]^+ + H^+$$

Гидролиз обусловлен образованием малодиссоциирующих частиц $CuOH^+$. В результате равновесие электролитической диссоциации воды смещается и в растворе появляется избыток водородных ионов, поэтому реакция среды кислая ($pH < 7$). Очевидно, чем слабее основание, тем полнее будет гидролиз.

4. Соль, образованная катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, подвергается гидролизу *по катиону* и *по аниону*. Примером служит процесс

$$NH_4^+ + CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH$$

В зависимости от соотношения констант диссоциации, образующихся при гидролизе кислоты и основания, растворы солей этого типа могут иметь слабокислую или слабощелочную реакцию, т. е. pH близко к 7.

Гидролиз некоторых солей, образованных очень слабыми основаниями и кислотами, является необратимым, например гидролиз сульфидов и карбонатов Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}. Эти соединения нельзя получить в водном растворе. При взаимодействии солей Al^{3+}, Cr^{3+}

и Fe^{3+} с растворами сульфидов и карбонатов в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:

$$2AlCl_3 + 3Na_2S + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$$
$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

В рассмотренных примерах происходит взаимное усиление гидролиза двух солей ($AlCl_3$ и Na_2S или $CrCl_3$ и Na_2CO_3) и реакция идет до конца.

Если соль содержит однозарядный катион (анион) и многозарядный анион (катион), то возможен ступенчатый гидролиз. Так, образующиеся в результате первой ступени гидролиза по аниону кислые соли могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с водой. Однако вторая и последующие ступени гидролиза выражены менее сильно. Это обусловлено уменьшением константы диссоциации при переходе от K_1 к K_2, от K_2 к K_3 и т. д. Например, поскольку ион HCO_3^- диссоциирует слабее, чем H_2CO_3, то он и образуется в первую очередь при гидролизе Na_2CO_3:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$
$$NaHCO_3 + HOH \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

Гидролизом солей слабых многоосновных кислот по второй и третьей ступеням обычно можно пренебречь.

Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза $\alpha_г$ и константой гидролиза $K_г$. ***Степень гидролиза*** представляет собой отношение числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу молекул:

$$\alpha_г = c_г/c \qquad (2.82)$$

где $c_г$ — концентрация гидролизованной части вещества; c — общая концентрация растворенного вещества.

В растворах умеренных концентраций степень гидролиза при комнатной температуре невелика. Для солей, образованных сильным основанием и сильной кислотой, она практически равна нулю; для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или сильным основанием и слабой кислотой, она составляет около 1%. Так, для NH_4Cl при концентрации 0,01 моль/л $\alpha_г = 0{,}01\%$; для 0,1 н. раствора CH_3COONH_4 $\alpha_г \approx 0{,}5\%$.

Реакцию гидролиза для соли КА в общем виде можно представить уравнением

$$KA + H_2O \rightleftarrows KOH + HA$$

Константа равновесия этой реакции равна

$$K_c = \frac{[KOH][HA]}{[KA][H_2O]}$$

Так как $[H_2O]$ в разбавленных растворах можно считать величиной постоянной, то и произведение $K_c[H_2O]$ также будет

постоянным. Эту величину называют *константой гидролиза*. Таким образом

$$K_г = \frac{[KOH]\,[HA]}{[KA]}$$

Для гидролиза по аниону (например, для KCN) это уравнение примет вид

$$K_г = \frac{[OH^-]\,[HA]}{[A^-]}$$

Заменяя $[OH^-]$ на $K_w/[H^+]$, имеем

$$K_г = \frac{[HA]\,K_w}{[A^-]\,[H^+]} = \frac{K_w}{K_{HA}}$$

или

$$K_г = \frac{K_w}{K_{кисл}} \qquad (2.83)$$

где $K_{кисл}$ — константа ионизации кислоты.

Аналогично для гидролиза по катиону (например, для NH_4Cl)

$$K_г = \frac{K_w}{K_{осн}} \qquad (2.84)$$

где $K_{осн}$ — константа ионизации основания.

Для гидролиза и по катиону, и по аниону

$$K_г = \frac{K_w}{K_{кисл}K_{осн}} \qquad (2.85)$$

Эти уравнения служат количественным подтверждением сделанного ранее вывода: чем слабее кислота (основание), соль которой (которого) подвергается гидролизу, тем полнее он протекает.

Взаимосвязь степени и константы гидролиза аналогична таковой для степени и константы ионизации (закон разбавления Оствальда).

С уменьшением концентрации растворов гидролиз усиливается (в соответствии с принципом Ле Шателье). Рост степени гидролиза карбоната натрия

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

с разбавлением раствора иллюстрирует рис. 2.32.

Поскольку при обратимом гидролизе устанавливается динамическое равновесие, то в соответствии с законом действия масс можно сместить равновесие в ту или иную сторону введением в раствор кислоты или основания. Этим часто пользуются для усиления или подавления процесса гидролиза.

Константа диссоциации воды увеличивается с повышением температуры в бо́льшей степени, чем константы диссоциации продуктов гидролиза — слабых кислот и оснований. Поэтому при нагре-

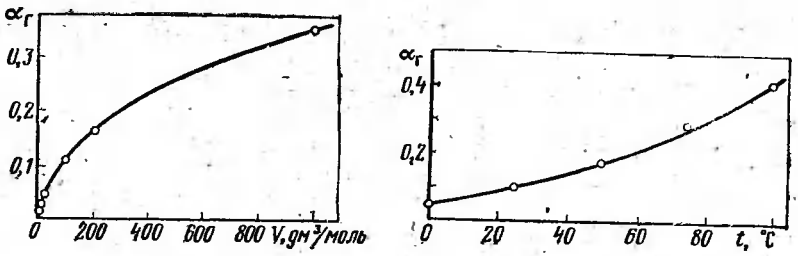


Рис. 2.32. Зависимость степени гидролиза Na_2CO_3 от разбавления при 20 °С

Рис. 2.33. Зависимость степени гидролиза $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ от температуры.

вании степень гидролиза возрастает. К этому выводу легко прийти и иначе: так как реакция нейтрализации экзотермична, то гидролиз, будучи противоположным ей процессом, эндотермичен, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье нагревание вызывает усиление гидролиза. На примере процесса

$$[Cr(H_2O)_6]Cl_3 + HOH \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + HCl$$

влияние температуры на гидролиз иллюстрирует рис. 2.33.

Процесс гидролиза солей в ряде случаев может быть очень сложным. Поэтому простые уравнения реакции гидролиза в общепринятой записи часто являются условными. Установить продукты гидролиза можно лишь на основании их аналитического исследования. Очень часто в тех случаях, когда гидролизу подвергаются соли, содержащие многозарядные катионы, продуктами гидролиза могут быть полиядерные комплексы. Так, если в растворах Hg^{2+} есть только одноядерные комплексы, то в растворах Fe^{3+}, помимо комплексов $[FeOH]^{2+}$ и $[Fe(OH)_2]^+$, содержится двухъядерный комплекс $[Fe_2(OH)_2]^{4+}$; в растворах Be^{2+} в основном образуются многоядерные комплексы состава $[Be_3(OH)_3]^{3+}$; в растворах Sn^{2+} образуются комплексные ионы $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$, $[Sn_2(OH)_2]^{2+}$, $SnOH^+$; в растворах Bi^{3+} наряду с $[BiOH]^{2+}$ находятся комплексные ионы состава $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$.

Реакции гидролиза, приводящие к образованию полиядерных комплексов, в общем виде можно представить уравнением

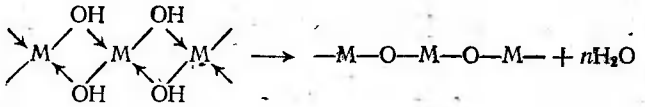
$$mM^{k+} + nH_2O \longrightarrow M_m(OH)_n^{(mk-n)-} + nH^+$$

где m изменяется от 1 до 9, а n может принимать значения от 1 до 15. Такого рода реакции установлены более чем для 30 катионов. Было найдено, что каждому заряду иона в большинстве случаев отвечает определенная форма комплекса. Так, для ионов M^{2+} характерна форма димеров $[M_2(OH)]^{3+}$, для ионов M^{3+} — $[M_2(OH)_2]^{4+}$, а для M^{4+} — форма $[M_2(OH)_3]^{5+}$ и более сложные, например $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$.

При высоких температурах и больших значениях pH образуются и оксокомплексы:

$$2MOH \longrightarrow MOM' + H_2O$$

или



Структурно полиядерные комплексы можно представить в виде октаэдров, соединенных между собой по вершине, ребру или грани посредством различных мостиков (O, OH и др.).

Сложный состав имеют продукты гидролиза карбонатов ряда металлов. Так, при взаимодействии растворимых солей Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} и т. д. с раствором карбоната натрия образуются не средние карбонаты, а соответствующие гидроксокарбонаты, например $Cu_2(OH)_2CO_3$, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$. В качестве примера можно привести реакцию

$$5MgSO_4 + 5Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 + 5Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

Наиболее распространенной реакцией гидролиза по катиону является гидролиз солей, образованных многозарядным катионом и однозарядным анионом, например $AlCl_3$. В растворах этих солей менее диссоциированное соединение образуется в результате присоединения одного гидроксид-иона к иону металла. Учитывая, что ион Al^{3+} в растворе гидратирован, первую стадию гидролиза можно выразить уравнением

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + HOH \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

При обычной температуре гидролиз солей многозарядных катионов практически ограничивается этой стадией. При нагревании происходит гидролиз по второй ступени:

$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} + HOH \longrightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+$$

Таким образом, кислая реакция водного раствора соли объясняется тем, что гидратированный катион теряет протон и аквогруппа превращается в гидроксогруппу. В рассмотренном случае могут образоваться и более сложные комплексы, например $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, а также комплексные ионы вида $[AlO(OH)_4]^{3-}$ и $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$. Содержание различных продуктов гидролиза зависит от условий проведения реакции (концентрация раствора, температура, присутствие других веществ). Имеет значение также длительность протекания процесса, так как равновесие при гидролизе солей многозарядных катионов обычно достигается медленно.

6.6. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Рассмотренные выше представления о кислотах и основаниях, вытекающие из теории электролитической диссоциации Аррениуса, полностью применимы лишь для водных растворов. Детальное изучение процессов, протекающих без участия растворителя, а

также реакций в неводных средах потребовало существенного дополнения и обобщения этих представлений. Естественно, что любая более общая теория кислот и оснований должна включать представления Аррениуса как частный случай.

В настоящее время используются и разрабатываются несколько обобщенных теорий кислот и оснований. Наиболее широко применяются три теории — *теория сольвосистем,* начало которой положили работы американских химиков Кэди и Франклина, опубликованные в 1896—1905 г., *протонная теория* кислот и оснований, выдвинутая в 1923 г. независимо датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури, *электронная теория,* предложенная в 1923 г. американским физико-химиком Льюисом. Хотя эти теории исходят из разных предпосылок, они не противоречат друг другу, и каждая из этих теорий анализирует те особенности кислотно-основного взаимодействия, которых другая теория не касается. Вопрос о том, какую из указанных теорий использовать, следует решать, исходя из конкретных условий поставленной научной или технической задачи.

В разработке современных представлений о кислотах и основаниях значительная роль принадлежит советским ученым А. Н. Сажанову, В. А. Плотникову, Н. А. Измайлову, А. И. Шатенштейну, М. И. Усановичу и др.

1. Теория сольвосистем. Обратимся к реакции диссоциации воды:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ионы H^+ и OH^-, как и все прочие ионы, в водном растворе гидратируются. Имеется много фактов, свидетельствующих о том, что ион водорода интенсивно взаимодействует с одной молекулой воды:

$$H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$$

Соединения, содержащие ион гидроксония H_3O^+, могут быть выделены в кристаллическом состоянии. Например, рентгеноструктурное исследование гидрата хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$ показало, что это вещество представляет собой перхлорат гидроксония $[H_3O]^+(ClO_4)^-$.

Таким образом, собственная диссоциация воды может быть выражена уравнением

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

В 1905 г. появилась работа Франклина, посвященная исследованию реакций различных соединений в среде жидкого аммиака. (Аммиак превращается в жидкость при —33 °С.) Жидкий NH_3 растворяет многие неорганические соединения; растворы хорошо проводят ток, что свидетельствует об электролитической диссоциации. Исследования Франклина, которые были продолжены многими другими учеными, показали глубокую аналогию между реакциями электролитов в водной среде и в среде жидкого аммиака.

Выяснилось, что аммиак, хотя и в ничтожной степени, диссоциирует на ионы:

$$NH_3 \rightleftarrows H^+ + NH_2^-$$

Ион водорода в растворе сольватирован; он наиболее интенсивно взаимодействует с одной молекулой растворителя:

$$H^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+$$

В результате образуется ион аммония — аналог иона гидроксония. Таким образом, собственная диссоциация жидкого аммиака происходит аналогично диссоциации воды:

$$2NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$$

Ион NH_2^- является аналогом иона OH^-.

В жидком аммиаке хорошо растворяются щелочные и щелочноземельные металлы, при этом получаются растворы синего цвета, обладающие металлической проводимостью. Эти растворы нестабильны, в них постепенно происходит реакция

$$2M + 2NH_3 \longrightarrow 2MNH_2 + H_2\uparrow$$

Если принять во внимание реакцию собственной диссоциации аммиака, то станет ясно, что взаимодействие щелочного металла с аммиаком аналогично его взаимодействию с водой:

$$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2\uparrow$$

Получающиеся в результате реакции с аммиаком амиды металлов содержат отрицательный ион NH_2^-, образующийся при собственной диссоциации аммиака. Таким образом, амиды металлов являются аналогами гидроксидов. Эта аналогия усиливается тем, что ионы OH^- и NH_2^-, а также молекулы H_2O и NH_3 изоэлектронны.

Указанная аналогия не является формальной, она проявляется во множестве свойств. Подобно водным растворам щелочей, аммиачные растворы амидов хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией

$$MNH_2 \rightleftarrows M^+ + NH_2^-$$

Фенолфталеин в этих растворах окрашивается в красный цвет, при добавлении кислот происходит их нейтрализация. Даже растворимость амидов изменяется в той же последовательности, что и растворимость гидроксидов: $LiNH_2$ — нерастворим, $NaNH_2$ — мало растворим, KNH_2, $RbNH_2$ и $CsNH_2$ — хорошо растворимы.

На основании изложенного можно сделать вывод, что амиды металлов в среде жидкого аммиака ведут себя как сильные основания, хотя эти вещества не содержат группу OH^-.

Рассмотрим поведение кислот в жидком аммиаке.

При добавлении к жидкому аммиаку какой-либо кислоты, например хлорной, происходит реакция образования аммонийной соли:

$$NH_3 + HClO_4 \longrightarrow [NH_4]ClO_4$$

Аналогичный процесс протекает в водном растворе:

$$H_2O + HClO_4 \longrightarrow \underset{\text{перхлорат гидроксония}}{[H_3O]ClO_4}$$

Если растворить в жидком NH_3 соль аммония, то получится тот же результат, что и при растворении соответствующей кислоты — и в том и в другом случае образуется раствор аммонийной соли.

Франклин установил, что соли аммония, растворенные в жидком аммиаке, реагируют с амидами металлов как кислоты:

$$KNH_2 + NH_4ClO_4 \longrightarrow KClO_4 + 2NH_3$$

Сравните:

$$KOH + [H_3O]ClO_4 \longrightarrow KClO_4 + 2H_2O$$

Активные металлы вытесняют водород из растворов аммонийных солей в жидком аммиаке:

$$Mg + 2NH_4NO_3 \longrightarrow Mg(NO_3)_2 + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Таким образом, аммонийные соли в растворе жидкого аммиака ведут себя как кислоты. Реакция нейтрализации в жидком аммиаке сводится к взаимодействию, приводящему к образованию недиссоциированных молекул растворителя:

$$NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2NH_3$$

Рассмотренные закономерности были обобщены в новой теории кислот и оснований — теории сольвосистем.

Согласно этой теории кислотой является соединение, дающее в растворе те положительные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя. Основанием является вещество, дающее в растворе те отрицательные ионы, которые образуются при собственной диссоциации растворителя.

Разберем теорию сольвосистем на примере реакций в жидком аммиаке, которые изучены очень подробно, а затем кратко рассмотрим реакции в некоторых других неводных растворителях. Везде, где это возможно, будем указывать на аналогию с реакциями в водных растворах.

Реакции в жидком аммиаке. Как известно, при действии щелочей на соли большинства металлов в водном растворе выпадают осадки нерастворимых гидроксидов, например:

$$CuSO_4 + 2KOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$$

В жидком аммиаке в осадок выпадают нерастворимые амиды (в жидком NH_3 растворяются только амиды K, Rb и Cs), например:

$$Zn(NO_3)_2 + 2KNH_2 \longrightarrow Zn(NH_2)_2\downarrow + 2KNO_3$$

В водном растворе в ряде случаев выпадают не гидроксиды, а оксиды металлов, например:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow HgO\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$$

Аналогично в жидком аммиаке в осадок выпадают имиды (содержащие группу NH) или нитриды:

$$3HgCl_2 + 6KNH_2 \longrightarrow \underset{\text{нитрид ртути}}{Hg_3N_2}\downarrow + 6KCl + 4NH_3$$

Ряд гидроксидов в водном растворе проявляет амфотерные свойства; они растворяются в избытке раствора щелочи с образованием гидроксо- или оксокомплексов, например:

$$Zn(OH)_2 + 2KOH \longrightarrow K_2[Zn(OH)_4]$$

$$PbO + 2KOH \longrightarrow K_2PbO_2 + H_2O$$

Аналогично растворяются с образованием амидных и имидных комплексов соответствующие соединения в жидком аммиаке:

$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 \longrightarrow K_2[Zn(NH_2)_4]$$

$$PbNH + 2KNH_2 \longrightarrow K_2Pb(NH)_2 + NH_3$$

Амфотерность среды амидов гораздо более распространена, чем среди гидроксидов. Например, амфотерны $Sr(NH_2)_2$ и $AgNH_2$ — аналоги неамфотерных $Sr(OH)_2$ и Ag_2O. Даже $NaNH_2$ — аналог NaOH — проявляет признаки амфотерности.

Гидролизу в водных растворах соответствует происходящий в среде жидкого аммиака *аммонолиз:*

$$ZnCl_2 + HOH \longrightarrow ZnOHCl + HCl$$

$$HgCl_2 + 2HNH_2 \longrightarrow \underset{\text{амидохлорид ртути}}{HgNH_2Cl} + NH_4Cl$$

или

$$BCl_3 + 3HOH \longrightarrow B(OH)_3 + 3HCl$$

$$BCl_3 + 6HNH_2 \longrightarrow B(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$$

Реакции, аналогичные гидролизу, происходят и в других неводных растворителях; общее название таких реакций — *сольволиз.*

Поскольку NH_3 диссоциирует на ионы в значительно меньшей степени, чем H_2O, многие соединения, гидролизуемые водой, не подвергаются сольволизу в присутствии аммиака. Эту особенность NH_3 используют в тех случаях, когда необходимо избежать сольволиза. Так, например, безводный K_2S получают взаимодействием калия с серой в среде жидкого NH_3, после чего удаляют аммиак нагреванием. Выделяемый из водных растворов кристаллогидрат $K_2S \cdot 5H_2O$ обезводить нагреванием не удается, так как при этом происходит гидролиз и продукт загрязняется значительным количеством KOH.

Реакции в жидком фтористом водороде. Собственная диссоциация жидкого HF протекает следующим образом:

$$2HF \rightleftarrows H_2F^+ + F^-$$

Молекула HF изоэлектронна H_2O, а ион F^- — иону OH^-. Согласно теории сольвосистем, основаниями в безводном HF являются фториды щелочных металлов: при их диссоциации увеличивается концентрация ионов F^-. Кислотами являются вещества, образующие прочные комплексы с ионами фтора (BF_3, SbF_5 и др.), так как при их растворении в HF возрастает концентрация ионов H_2F^+:

$$BF_3 + HF \longrightarrow H[BF_4]$$

$$H[BF_4] + HF \rightleftarrows H_2F^+ + [BF_4]^-$$

или

$$SbF_5 + HF \longrightarrow H[SbF_6]$$

$$H[SbF_6] + HF \rightleftarrows H_2F^+ + [SbF_6]^-$$

Некоторые соединения проявляют амфотерность в среде жидкого HF. К их числу относятся фториды алюминия и хрома. Например, фторид хрома может образовать фторидный комплекс, проявляя кислотные свойства:

$$CrF_3 + 3NaF \longrightarrow Na_3[CrF_6]$$

Сравним эту реакцию с реакцией, идущей в водном растворе:

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$$

С другой стороны

$$Na_3[CrF_6] + 3H[BF_4] \longrightarrow CrF_3\downarrow + 3Na[BF_4] + 3HF$$

Эта реакция аналогична процессу, проходящему в водной среде:

$$Na_3[Cr(OH)_6] + 3HCl \longrightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 3H_2O$$

В среде жидкого HF кислота $H[SbF_6]$ растворяет многие металлы, например медь.

Интересно, что сила кислот в ряду $H[PF_6]$ — $H[AsF_6]$ — $H[SbF_6]$ в безводном HF возрастает, тогда как в соответствующем ряду кислородсодержащих кислот в водных растворах она уменьшается.

Реакции в расплавленном бромиде сурьмы. Собственная диссоциация расплавленного $SbBr_3$ (т. пл. 97 °C) протекает следующим образом:

$$SbBr_3 \rightleftarrows SbBr_2^+ + Br^-$$

Основаниями в этом растворителе являются бромиды щелочных металлов и NH_4Br, так как при их диссоциации образуются бромид-ионы:

$$KBr \rightleftarrows K^+ + Br^-$$

$AlBr_3$ будет кислотой:

$$SbBr_3 + AlBr_3 = [SbBr_2]^+[AlBr_4]^-$$

Реакция нейтрализации:

$$K^+Br^- + [SbBr_2]^+[AlBr_4]^- = K^+[AlBr_4]^- + SbBr_3$$

В результате образуются недиссоциированные молекулы растворителя.

Реакции в жидком тетраоксиде азота. Это соединение превращается в жидкость при 21,15 °С. Его собственная диссоциация такова:

$$N_2O_4 \rightleftarrows \underset{\text{нитрозил-ион}}{NO^+} + \underset{\text{нитрат-ион}}{NO_3^-}$$

Тетраоксид азота реагирует со многими металлами; реакция идет по схеме

$$M + nN_2O_4 \longrightarrow M(NO_3)_n + nNO$$

Сравните:

$$2M + 2nHOH \longrightarrow 2M(OH)_n + nH_2$$

Реакция металлов с безводным оксидом N_2O_4 широко используется для получения безводных нитратов, которые приготовить другими методами не удается. Так получают безводные нитраты цинка, меди, бериллия и др.

Реакция металла с N_2O_4 часто сильно тормозится образующейся на поверхности пленкой нитрата — соли трудно растворимы в N_2O_4, так как этот растворитель имеет низкое значение диэлектрической проницаемости ε. Для ускорения реакции N_2O_4 разбавляют растворителями с высоким значением ε (нитрометаном или этилацетатом) или берут для реакции не металл, а его карбонил, растворимый в N_2O_4.

2. Протонная теория. Согласно протонной теории, выдвинутой Бренстедом, кислотой является всякая частица (молекула или ион), отдающая протон. Основанием является частица (молекула или ион), присоединяющая протон.

В число кислот и оснований включаются не только нейтральные молекулы, но и ионы. Например, согласно протонной теории основанием является карбонат-ион, так как в водном растворе легко происходит реакция

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

По протонной теории кислоты разделяются на три типа:

1) нейтральные кислоты, например

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

и

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

2) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

и

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

3) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

$$H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$$

К числу катионных кислот относятся также гидратированные ионы многовалентных металлов, например гидратированный ион алюминия. Как мы знаем, соли алюминия имеют в растворе кислую реакцию, что обусловлено процессом

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

К числу кислот относятся многие комплексы, например

$$[Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+} \rightleftarrows [Pt(NH_3)_5OH]^{3+} + H^+$$

$$[PtCl_4(H_2O)_2]^0 \rightleftarrows [PtCl_4(OH)_2]^{2-} + 2H^+$$

Аналогичная классификация может быть дана и для оснований: нейтральные (H_2O, NH_3, $C_6H_5NH_2$), анионные (Cl^-, OH^-, NO_3^-), катионные ($H_2N—NH_3^+$). Анионы многоосновных кислот являются амфотернымн.

Растворители типа воды и жидкого аммиака, согласно протонной теории, также являются амфотерными веществами. Например, в процессе

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

вода отщепляет протон, следовательно, является кислотой. Однако в реакции

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

молекула воды присоединяет протон, следовательно, она является основанием.

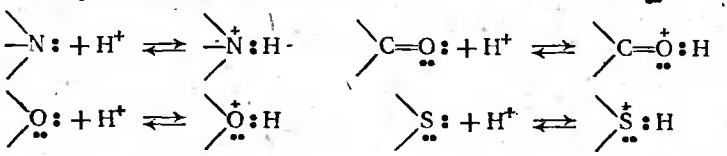
Любая реакция отщепления протона, согласно протонной теории, выражается схемой:

$$\text{Кислота} \rightleftarrows \text{Основание} + H^+$$

Основание и кислота, участвующие в таком процессе, называются *сопряженными*. Например, ион HSO_4^- — основание, сопряженное кислоте H_2SO_4, а ион H_3O^+ — кислота, сопряженная основанию H_2O.

Протонная теория объясняет основной характер таких органических соединений, как амины, эфиры, кетоны и тиоэфиры. Присо-

единяя при помощи донорно-акцепторной связи протон, перечисленные соединения образуют так называемые *оний-катионы*, являющиеся сопряженными кислотами:



Растворители принято делить на *протолитические* и *апротонные*. Такая классификация основывается на характере их участия в кислотно-основном равновесии.

Протолитические растворители — кислые (HCOOH, CH_3COOH, H_2SO_4 и др.). В результате собственной ионизации они образуют *лионий-ионы* вида SH^+ (где S — молекула растворителя), например

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

Протолитические растворители могут присоединять протоны, но способность отдавать протоны выражена у них значительно сильнее. Сравним взаимодействие уксусной кислоты с NH_3 и HCl:

$$CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COOH + HCl \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + Cl^-$$

Первая из этих реакций протекает до конца, вторая — обратима.

Апротонные растворители — растворители инертные (бензол, толуол, CCl_4, дихлорэтан и др.). Способность присоединять или отщеплять протоны у них выражена очень слабо.

Отметим количественные характеристики кислотно-основных свойств веществ.

Сила кислоты характеризуется константой ее диссоциации K_a. Обычно приводят не величины K_a, а их логарифмы, взятые с обратным знаком, которые обозначают pK_a (индекс «*a*» от слова acidum — кислота).

В водном растворе сила основания R_3N определяется степенью сдвига слева направо равновесия

$$R_3N: + H_2O \rightleftarrows R_3\overset{+}{N}H + OH^-$$

Щелочные свойства раствора основания обусловлены образующимися ионами OH^-. Для приведенной реакции можно записать выражение константы равновесия (или константы основности) K_b (индекс «*b*» от слова base — основание):

$$K_b = \frac{[R_3\overset{+}{N}H]\,[OH^-]}{[R_3N]}$$

В эту формулу не включена равновесная концентрация воды, поскольку H_2O присутствует в большом количестве и концентрация ее постоянна.

На практике обычно пользуются не величиной K_b оснований, а величиной pK_b, которая численно равна $-\lg K_b$. Основание тем сильнее, чем меньше значение pK_b.

Силу основания можно оценивать и величиной K_a, рассматривая при этом равновесие отщепления протона от атома, который его удерживает. Например, для основания $R_3\overset{+}{N}$

$$R_3\overset{+}{N}H + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + R_3N$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][R_3N]}{[R_3\overset{+}{N}H]}$$

Для водных растворов величины pK_a и pK_b связаны с ионным произведением воды ($pK_w = 14{,}00$ при 25 °С) уравнением

$$pK_a + pK_b = 14{,}00 \qquad (2.86)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для неводных растворов.

Важное значение в протонной теории имеет представление о *собственной диссоциации* растворителя, происходящей с отщеплением протона. Запишем эту реакцию для нескольких соединений, учитывая, что образующийся ион водорода — протон — ввиду чрезвычайно малых размеров внедряется в электронные оболочки молекулы растворителя, давая ион типа гидроксония — ион *лиония* (образующийся отрицательный ион называется *лиат*):

вода

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

уксусная кислота

$$2CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

серная кислота

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Количественной характеристикой собственной диссоциации (ионизации) растворителя является *константа автопротолиза* K_s (другое название — *ионное произведение автопротолиза*). Для воды произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов при данной температуре является величиной постоянной — это ионное произведение воды (разд. 6.5.5). Учитывая, что ион водорода в водном растворе существует в виде иона H_3O^+, формулу ионного произведения воды точнее следует записать так:

$$[H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Аналогичное соотношение, вытекающее из закона действия масс, будет соблюдаться и для всех других растворителей:

$$[\text{Лионий}][\text{Лиат}] = K_s \qquad (2.87)$$

Чем сильней собственная ионизация растворителя, тем выше его кислотность. Вместо константы автопротолиза K_s обычно указывают ее логарифм, взятый с обратным знаком, pK_s. В табл. 2.13 приведены значения pK_s для некоторых растворителей.

Таблица 2.13. pK_s *некоторых растворителей при* 25 °С

Растворитель	pK_s	Растворитель	pK_s
H_2O	14,00	CH_3OH	16,7
NH_3 (при —33,4 °С)	22	C_2H_5OH	19,1
CH_3COOH	12,6	HF	10
HCOOH	6,2	CH_3CN	19,5
H_2SO_4	3		

Собственная ионизация воды вызывает гидролиз веществ в водном растворе, например

$$NaCH_3COO + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

Аналогично этому собственная ионизация неводных растворителей вызывает сольволиз растворенных веществ, например

$$NaCH_3COO + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + C_2H_5O^-$$

Согласно изложенным выше представлениям гидролиз иона аммония протекает по уравнению:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

Аналогично происходит его сольволиз в спиртовой среде:

$$NH_4^+ + C_2H_5OH \rightleftarrows NH_3 + C_2H_5OH_2^+$$

ион этоксония

Чем полнее протекает собственная ионизация растворителя, т. е. чем больше константа автопротолиза, тем в бо́льшей степени происходит сольволиз. Например, в водном растворе соли азотной кислоты не подвергаются гидролизу, в растворе же безводной уксусной кислоты идет интенсивный сольволиз:

$$KNO_3 + CH_3COOH \rightleftarrows HNO_3 + K^+ + CH_3COO^-$$

Еще интенсивнее протекает сольволиз солей, растворенных в безводной серной кислоте:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HNO_3 + K^+ + HSO_4^-$$

В этой среде все без исключения соли подвергаются далеко идущему сольволизу.

Другой важной характеристикой растворителя по теории Бренстеда является *сродство к протону,* которое определяется энергией, выделяющейся при сольватации протона в данном растворителе. Чем больше сродство к протону, тем сильнее выражены основные свойства растворителя.

В порядке уменьшения сродства к протону растворители можно расположить в следующий ряд: NH_3, N_2H_4, H_2O, C_2H_5OH, HCN, H_2S, CH_3COOH, HCOOH, HF, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$.

Как показывает этот ряд, сродство к протону изменяется приблизительно в порядке, обратном изменению констант автопротолиза. Однако это правило является весьма приблизительным. Например, для бензола и других углеводородов ионное произведение ничтожно мало — эти вещества не диссоциируют на ионы, но протонное сродство также невелико.

Вещества, легко присоединяющие протоны, называют *протофильными* (NH_3, N_2H_4 и др.), легко их отщепляющие — *протогенными* (HF, HNO_3 и др.). Соединения, способные как присоединять, так и отщеплять протоны, называют *амфипротонными* (H_2O, CH_3OH и др.).

Приведенный ряд изменения сродства к протону позволяет сделать важные выводы о проявлении кислотных и основных свойств в различных растворителях.

Наибольшим сродством к протону обладает жидкий аммиак, поэтому при растворении в нем любого вещества, которое может отдавать протоны, последние присоединяются к молекуле NH_3, образуя NH_4^+, т. е. любое вещество, способное отдавать протоны, будет реагировать в жидком аммиаке как кислота. Например, при растворении в нем воды происходит реакция

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

Вода, растворенная в жидком аммиаке, будет вести себя как довольно сильная кислота, и ее можно оттитровать раствором основания. Вспомним, что основаниями в растворе жидкого NH_3 являются амиды щелочных металлов.

Вещества, которые в водном растворе ведут себя как слабые кислоты, в жидком аммиаке станут сильными кислотами, например

$$HCN + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + CN^-$$

В среде жидкого аммиака сильными кислотами будут CH_3COOH, H_2S, HF и т. д. Более того, в среде жидкого NH_3 будут вести себя как кислоты такие вещества, которые в водном растворе не проявляют кислотных свойств, например спирты:

$$C_2H_5OH + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_2H_5O^-$$

Раствор этилового спирта в жидком аммиаке можно титровать как кислоту амидом калия. Даже углеводороды, растворенные в жидком NH_3, проявляют слабые кислотные свойства:

$$C_2H_6 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_2H_5^-$$

$$C_6H_6 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + C_6H_5^-$$

Углеводороды можно титровать как кислоты в растворе жидкого аммиака раствором металлического калия; при этом идет реакция:

$$2NH_4^+ + 2K \longrightarrow 2K^+ + 2NH_3 + H_2\uparrow$$

Таким образом, в среде жидкого аммиака кислотные свойства веществ проявляются сильнее, чем в воде. Кислоты, сильные в водном растворе (H_2SO_4, HCl, HNO_3 и т. п.), останутся сильными и в жидком аммиаке (сила этих кислот при переходе из водной среды в аммиачную даже несколько уменьшится ввиду того, что диэлектрическая проницаемость аммиака меньше, чем воды, и это затрудняет диссоциацию на ионы). С другой стороны, кислоты, слабые в водном растворе, H_2S, HCN и др. в среде жидкого аммиака станут приблизительно такими же по силе, как H_2SO_4, HCl, HNO_3 и т. п. Таким образом, в растворе жидкого аммиака различия в силе кислот сглаживаются; это обусловлено большим сродством аммиака к протону.

Вода также обладает большим сродством к протону (хотя и меньшим, чем NH_3), поэтому в водном растворе также сглаживаются различия между кислотами, правда, в меньшей степени, чем в среде жидкого аммиака. В водном растворе HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ и т. д. — почти одинаково сильные кислоты: степень их диссоциации в разбавленных растворах практически равна 100%.

Растворители, в которых сглаживаются различия в силе кислот (или оснований), называются *нивелирующими*. Нивелирующими растворителями для кислот будут вещества с большим сродством к протону — жидкий аммиак и его органические производные, гидразин, вода.

Рассмотрим поведение кислот и оснований в среде с гораздо меньшим сродством к протону, чем у жидкого аммиака и воды, например в безводной уксусной кислоте.

В уксусной кислоте протон сольватируется очень слабо, поэтому диссоциация кислот в этом растворителе затруднена. Кислоты, сильные в водном растворе, будут слабыми в уксусной кислоте. В табл. 2.14 приведены константы ионизации некоторых кислот в среде безводной CH_3COOH. Все эти кислоты являются слабыми в среде уксусной кислоты, но неодинаково слабыми. В водном растворе $HClO_4$ и HNO_3 одинаково сильные кислоты, а в безводной CH_3COOH азотная кислота приблизительно в 4000 раз слабее хлорной. Таким образом, в среде уксусной кислоты становятся более заметными различия в силе кислот.

Таблица 2.14. Константы ионизации некоторых кислот в CH_3COOH при 20 °С

Кислота	K	Кислота	K
$HClO_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	H_2SO_4	$6 \cdot 10^{-9}$
HBr	$4 \cdot 10^{-7}$	HNO_3	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$
HCl	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$		

Растворители, в которых в большой степени проявляются различия в силе кислот (или оснований), называются *дифференцирующими.*

Проявление дифференцирующего действия имеет большое практическое значение. Оно дает возможность при подборе соответствующего неводного растворителя проводить анализ и разделение таких веществ, которые в водном растворе ведут себя практически одинаково.

Дифференцирующими растворителями для кислот являются CH_3COOH, C_2H_5OH, ацетон CH_3COCH_3 и другие органические растворители, обладающие меньшим сродством к протону, чем вода.

Если для кислот безводная уксусная кислота является дифференцирующим растворителем, то для оснований это нивелирующий растворитель.

Рассмотрим поведение оснований и кислот в растворителе с малым сродством к протону — безводном фтористом водороде. В среде HF вещества не могут реагировать как кислоты (за исключением хлорной кислоты). Зато основаниями будут почти все вещества, содержащие водород. Например, в жидком фтористом водороде основаниями будут CH_3COOH и HNO_3:

$$HF + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + F^-$$

$$HF + HNO_3 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + F^-$$

В среде HF азотная кислота реагирует как основание с хлорной кислотой:

$$H_2NO_3^+ + F^- + H^+ + ClO_4^- \longrightarrow HF + H_2NO_3^+ + ClO_4^-$$

В безводном HF сильными основаниями являются вода и спирты:

$$H_2O + HF \longrightarrow H_3O^+ + F^-$$

$$C_2H_5OH + HF \longrightarrow C_2H_5OH_2^+ + F^-$$

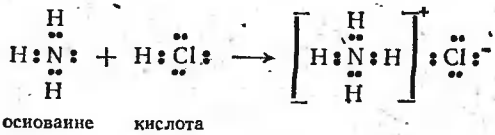
Раствор этилового спирта в этой среде хорошо титруется хлорной кислотой. Даже углеводороды в безводном HF ведут себя как основания, например

$$C_2H_4 + HF \rightleftarrows C_2H_5^+ + F^-$$

Их можно титровать хлорной кислотой.

3. Электронная теория. Согласно электронной теории, разработанной Льюисом, основание — это соединение, поставляющее электронные пары для образования химической связи,— донор электронных пар; кислота — вещество, принимающее электронные пары,— акцептор электронных пар. Кислотно-основное взаимодействие, согласно электронной теории, заключается в образовании донорно-акцепторной связи. В результате взаимодействия кислоты с основанием образуются солеподобные вещества, называемые *аддуктами.* Часто (но не всегда) их удается выделить как индивидуальные соединения.

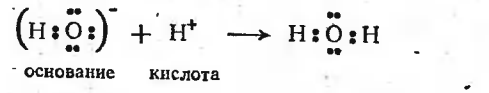
Ниже приведено несколько примеров реакций, которые, согласно электронной теории, представляют кислотно-основное взаимодействие:



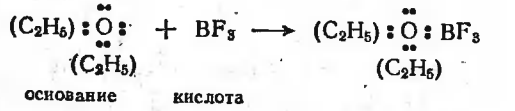
основание кислота

$$(CH_3)_3N: + BCl_3 \longrightarrow (CH_3)_3N:BCl_3$$

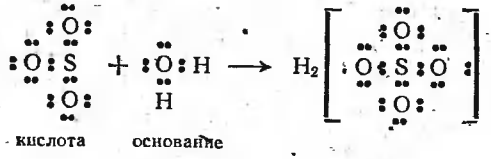
основание кислота



основание кислота



основание кислота



кислота основание

$$2H_3N: + Ag^+ \longrightarrow [Ag(:NH_3)_2]^+$$

основание кислота

Таким образом, электронная теория Льюиса рассматривает нейтрализацию в водных растворах, взаимодействие аминов с галогенидами бора, комплексообразование, реакции ангидридов с водой как сходные процессы. Вещества, являющиеся донорами электронных пар, называют *основаниями Льюиса*, а акцепторы электронных пар — *кислотами Льюиса*.

К основаниям Льюиса относятся галогенид-ионы, вещества, содержащие аминный азот (аммиак, алифатические и ароматические амины, пиридин и т. п.), кислородсодержащие соединения общей формулы R_2CO, где R — органический радикал или атом галогена.

Кислотами Льюиса являются галогениды бора, алюминия, кремния, олова, фосфора, мышьяка, сурьмы и многих других элементов, ионы-комплексообразователи Ag^+, Co^{3+}, Cr^{3+}, Pt^{2+} и др.

Многие аддукты находят практическое применение. Например, широко используемый в качестве катализатора в органических синтезах BF_3 часто вводят в реакцию в виде «эфирата» $(C_2H_5)_2O:BF_3$. С твердым солеподобным эфиратом удобнее работать, чем с газообразным BF_3.

4. Значение теорий кислот и оснований. Теории кислот и оснований позволяют предвидеть, какие вещества будут реагировать друг с другом как кислоты и основания. Кислотно-основные реак-

ции имеют ряд специфических черт, которые обусловливают их широкое применение. Такие реакции, как правило, идут быстро даже при низкой температуре, не сопровождаются побочными процессами, не требуют для своего проведения катализаторов и часто протекают полностью, давая 100%-ный выход продукта. Ясно, что совокупность этих особенностей во многих случаях имеет большое значение. Если какая-либо теория систематизирует подобные процессы и позволяет предвидеть новые, то она полезна.

Рассмотренные теории кислот и оснований не противоречат друг другу; они характеризуют разные особенности кислотно-основного взаимодействия и дополняют друг друга.

Одна из важных областей применения кислотно-основных реакций в неводных растворах — химический анализ. Методы *неводного титрования* позволяют быстро и точно определять состав таких смесей, которые невозможно анализировать в водных растворах.

В методах неводного титрования широко используется дифференцирующее действие растворителей. Например, HCl, HNO_3 и $HClO_4$ в водном растворе являются одинаково сильными кислотами. Если их смесь титровать основанием, то она будет реагировать как одно вещество, и нельзя определить, сколько в смеси содержится HCl, HNO_3 и $HClO_4$. Однако если взять соответствующий дифференцирующий растворитель (например, безводную CH_3COOH), то в нем можно провести раздельное титрование указанных кислот и найти содержание каждой из них.

Теория кислот и оснований позволяет предсказать особенности поведения веществ в различных растворителях. Она дает истолкование огромного числа реакций органических веществ. Приведем один пример — объяснение хорошо известного химикам-органикам нитрующего действия смеси серной и азотной кислот.

В растворе безводной серной кислоты азотная кислота ведет себя как основание:

$$HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HSO_4^-$$

Серная кислота, будучи сильным водоотнимающим агентом, отнимает молекулу H_2O от иона нитроксония $H_2NO_3^+$:

$$H_2NO_3^+ + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_2SO_4 \cdot H_2O$$

Таким образом, в среде безводной серной кислоты образуется большое количество ионов нитрония NO_2^+ (относительная диэлектрическая проницаемость H_2SO_4 равна 101), которые имеют положительный заряд и поэтому легко могут заменять ионы водорода в органических веществах, давая нитросоединения.

Велико значение теории кислот и оснований для неорганического синтеза. В результате реакций в неводных средах получено колоссальное число новых неорганических соединений; многие из них весьма своеобразны и не похожи на вещества, существующие в водных растворах.

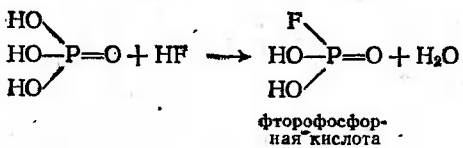
Одним из процессов, который получил большое применение, является фторирование. Оно широко используется в технологии редких элементов, в производстве синтетических материалов и биологически активных препаратов. Имеется много работ по изучению реакций кислот и оснований в безводном HF и других фторсодержащих растворителях. В ходе этих исследований было обнаружено большое число новых, весьма своеобразных соединений. В качестве примеров назовем некоторые из этих веществ.

При растворении пентафторида иода IF_5 в безводном HF происходит реакция:

$$IF_5 + HF \longrightarrow H[IF_6]$$

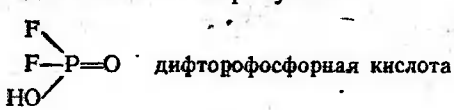
Эта реакция аналогична взаимодействию ангидрида I_2O_5 с водой, дающего HIO_3. В результате образуется комплексная кислота $H[IF_6]$, фторный аналог HIO_3; получены многие соли $H[IF_6]$. Данное соединение интересно тем, что в его анионе содержатся только атомы галогенов.

В среде безводного фтористого водорода могут быть получены и другие фторзамещенные кислоты. Например, при растворении ортофосфорной кислоты происходит реакция:



фторофосфорная кислота

При дальнейшем действии HF образуется



дифторофосфорная кислота

Можно полностью заменить атомы кислорода в фосфориой кислоте на фтор, при этом получается HPF_6 — аналог HPO_3. Для этого в безводном HF растворяют пентахлорид фосфора PCl_5, при этом происходит сольволиз:

$$PCl_5 + 5HF \longrightarrow PF_5 + 5HCl$$

Образующийся пентафторид фосфора PF_5 сразу же присоединяет фтористый водород:

$$PF_5 + HF \longrightarrow HPF_6$$

Для кислоты HPF_6 известно много солей.

В жидком фториде брома BrF_3 также могут быть получены весьма своеобразные комплексные фториды. Собственная диссоциация этого соединения выражается уравнением:

$$2BrF_3 \rightleftarrows BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Фторид калия, растворенный в BrF_3, согласно теории сольвосистем, будет вести себя как основание:

$$KF + BrF_3 \longrightarrow K[BrF_4]$$

Получается соль, в анионе которой содержатся только атомы галогенов. Фторид олова в растворе BrF_3 ведет себя как кислота:

$$2BrF_3 + SnF_4 \longrightarrow (BrF_2)_2[SnF_6]$$

При растворении диоксида азота в BrF_3 происходит реакция окисления — восстановления, аналогичная взаимодействию металлов с водой:

$$6\overset{+4}{N}O_2 + 2\overset{+3}{Br}F_3^- \longrightarrow 6\overset{+5}{(NO_2)}^+F^- + Br_2^0$$

Сравните эту реакцию с процессом

$$2Na^0 + 2\overset{+1}{H}(OH)^- \longrightarrow 2Na^+(OH)^- + H_2^0\uparrow$$

Образующийся фторид нитрония NO_2F, согласно теории сольвосистем, в растворе BrF_3 является основанием. Следовательно, он будет реагировать с кислотами, давая соли. Можно получить соли нитрония: $(NO_2)BF_4$, $(NO_2)AuF_4$, $(NO_2)PF_6$ и т. д.

Как уже указывалось, в среде жидкого аммиака также могут быть получены весьма своеобразные соединения. Некоторые из них можно получить только в жидком аммиаке. Например, единственным способом получения нитрида ртути Hg_3N_2 является взаимодействие соли ртути с амидами щелочных металлов в жидком аммиаке. Аналогично получают нитрид висмута BiN и нитрид таллия Tl_3N. Другими способами приготовить эти соединения не удается. Вот несколько примеров аммонолиза, приводящих к образованию весьма своеобразных продуктов:

$$SiCl_4 + 8HNH_2 \longrightarrow \underset{\text{тетрамид кремния}}{Si(NH_2)_4} + 4NH_4Cl$$

$$NOCl + 2HNH_2 \longrightarrow \underset{\text{нитрозиламид}}{NONH_2} + NH_4Cl$$

$$SO_2Cl_2 + 4HNH_2 \longrightarrow \underset{\text{сульфамид}}{SO_2(NH_2)_2} + 2NH_4Cl$$

Таковы лишь некоторые, довольно произвольно выбранные примеры, показывающие, что многообразные химические соединения и процессы укладываются в рамки современной теории кислот и оснований.

6.7. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для изучения свойств соединений их часто выделяют в чистом состоянии, применяя для этого кристаллизацию, выпаривание, сублимацию, фильтрование, перегонку и другие операции. Это — приемы *препаративного метода* исследования. Использование этого

метода ограничено. С его помощью не всегда удается исследовать растворы, сплавы, стекла. Возможны и экспериментальные трудности: например, отделить кристаллы от маточного раствора становится сложным, если он обладает большой вязкостью, или соль разлагается под действием растворителей, применяемых для отмывания маточного раствора. Еще труднее отделить твердое вещество от жидкого при высоких температурах или разделить сплав на составные части.

Для того чтобы выяснить характер взаимодействия веществ в смеси, т. е. узнать, дают ли они между собой механические смеси, растворы или химические соединения, используют метод *физико-химического анализа.* С его помощью устанавливают зависимость между изучаемым свойством и составом системы и результаты исследования выражают в виде диаграммы состав — свойство. Анализ диаграммы состав — свойство позволяет определить число и химическую природу фаз в различных смесях, границы существования фаз, характер взаимодействия компонентов, наличие соединений, их состав и относительную устойчивость.

Физико-химический анализ как метод исследования был предложен М. В. Ломоносовым, широко применен Д. И. Менделеевым в работах по изучению плотностей растворов и выделен в самостоятельную научную дисциплину Н. С. Курнаковым.

Предметом изучения с помощью методов физико-химического анализа служат более 30 свойств — температура плавления, плотность, вязкость, электропроводность, давление пара и многие другие. Они объединены примерно в 10 групп (тепловые, электрические, оптические, магнитные и др.).

Мы ограничимся рассмотрением раздела физико-химического анализа, посвященного изучению зависимости температуры кристаллизации (плавления) исследуемой системы от ее состава (*термический анализ*). Объектами термического анализа служат самые разнообразные системы — простые вещества (например, металлы), органические соединения, растворы, смеси солей и т. д. Результатом его проведения является построение *диаграммы состояния.*

1. Кривые охлаждения. Рассмотрим процесс охлаждения чистого жидкого вещества. Графически зависимость между температурой и временем для охлаждения системы может быть выражена в виде *кривой охлаждения* (кривая *1* на рис. 2.34).

Участок *ab* соответствует практически равномерному понижению температуры жидкости. Затем начинается процесс кристаллизации (если не происходит переохлаждения), характеризующийся горизонтальным участком *bc*. Переход из жидкого состояния в твердое сопровождается выделением теплоты кристаллизации, и поэтому, пока вся жидкость не отвердеет, температура системы остается постоянной. В точке *c* отвердевает последняя капелька жидкости. Далее отвердевшее вещество охлаждается (участок *cd*). Можно осуществить обратный процесс и получить *кривую*

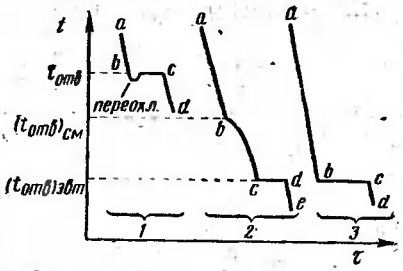


Рис. 2.34. Кривые охлаждения:
1—чистая жидкость; *2*—раствор, отличающийся по концентрации от эвтектической смеси; *3*—раствор, состав которого совпадает с составом эвтектической смеси.

нагревания dcba. Приведенная кривая охлаждения характерна для веществ, которые не претерпевают превращений ниже температуры кристаллизации (если при $t < t_{отв}$ происходят полиморфные превращения, то появляются дополнительные температурные остановки).

Характер кривой охлаждения раствора (расплава) зависит от природы системы. Рассмотрим простейший случай, когда из бинарного раствора кристаллизуются чистые компоненты. При охлаждении такого раствора наблюдается несколько иная зависимость (кривая 2 на рис. 2.34). Понижение температуры системы от *a* до *b*, как и при охлаждении чистого вещества, происходит примерно равномерно. Затем из раствора начинают выделяться кристаллы одного из веществ. Так как температура отвердевания раствора ниже, чем чистого растворителя, то выделение кристаллов произойдет ниже точки отвердения чистого вещества. При этом состав жидкости будет изменяться, вследствие чего температура ее отвердевания непрерывно понижается.

Таким образом, кристаллизация жидкой смеси в отличие от кристаллизации чистого вещества растягивается на некоторый температурный интервал.

Последовательно увеличивая в растворе долю второго вещества, мы получим раствор, который в момент начала отвердевания будет насыщен одновременно обоими компонентами (кривая *3*). При его охлаждении начинает кристаллизоваться сразу смесь веществ при постоянной температуре (в точке *b*). Этому процессу соответствует горизонтальный участок *bc*, кривая *3* аналогична кривой *1* для чистого вещества. Так как температура кристаллизаций такой смеси ниже температуры начала кристаллизации любых других смесей в рассматриваемой системе, то смесь данного состава будет самой легкоплавкой. Эта смесь называется *эвтектической* (от греч. «хорошо плавящийся»), или *эвтектикой*. При плавлении эвтектики образуется раствор, насыщенный относительно всех ее компонентов.

Если состав смеси не соответствует эвтектическому (кривая *2*), то при охлаждении начинает кристаллизоваться один из компонентов, и при этом изменяется состав жидкой фазы. Когда состав смеси совпадает с эвтектическим, начинается кристаллизация эвтектики; этому процессу отвечает горизонтальный участок *cd* на кривой *2*.

На основании кривых охлаждения строят диаграмму состояния, перенося с них точки, отвечающие температурным остановкам

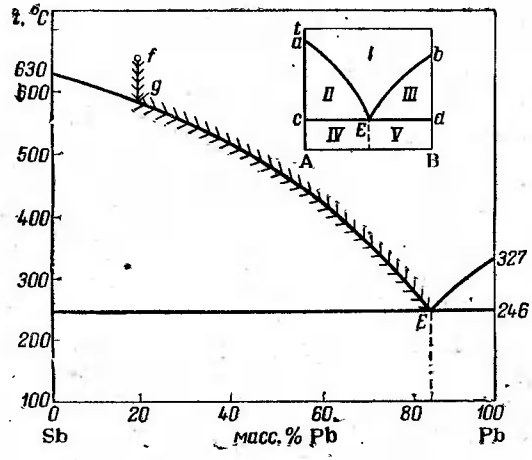


Рис. 2.35. Диаграмма состояния системы из веществ, образующих эвтектическую смесь.
Изменение температуры и состава жидкой фазы показано на диаграмме „елочкой".

или резкому изменению скорости охлаждения, на диаграмму температура — состав. Ниже рассмотрены различные типы диаграмм состояния.

2. Диаграммы состояния систем из веществ, не образующих химических соединений. На рис. 2.35 показана диаграмма состояния системы Sb — Pb; эти вещества неограниченно растворимы в жидком состоянии и нерастворимы в твердом состоянии. В верхней части рисунка схематически представлен общий вид диаграммы данного типа. Точка *a* отвечает температуре плавления компонента A (сурьма, 630 °C), точка *b* — температуре плавления компонента B (свинец, 327 °C).

Допустим, при 650 °C взята жидкая смесь, состоящая из 80% Sb и 20% Pb (точка *f*). При охлаждении (кривая *2* на рис. 2.34) не произойдет никаких изменений до тех пор, пока не будет достигнута температура, соответствующая пересечению вертикали охлаждения с кривой *aE* кристаллизации Sb (точка *g*). В этой точке расплав становится насыщенным сурьмой. Поэтому дальнейшее понижение температуры вызовет появление кристаллов Sb, и ее концентрация в оставшейся жидкости начнет уменьшаться. При последующем охлаждении состав жидкости изменяется по кривой *gE* кристаллизации Sb, пока не будет достигнута точка *E* (83% Pb; 246 °C); этой точке соответствует совместная кристаллизация оставшейся сурьмы и всего взятого свинца с образованием эвтектики. После отвердевания всей системы понижение температуры не будет приводить к изменению состава фаз.

Если охлаждению подвергают жидкую смесь, состоящую из 83% Pb и 17% Sb (кривая *3* на рис. 2.34), то состав образующейся твердой массы (точка *E*) будет представлять собой эвтектику. При других соотношениях металлов к эвтектике будут примешаны ранее выпавшие более крупные кристаллы Sb или Pb.

Из изложенного следует, что диаграмма состояния рассматриваемой системы делится на пять областей: *I* — раствор; *II* — смесь раствора, насыщенного веществом A (в данном случае сурьмой), и кристаллов этого вещества; *III* — смесь раствора, насыщенного B (свинец), и кристаллов B; *IV* — смесь эвтектики и кристаллов A (Sb); *V* — смесь эвтектики и кристаллов B (Pb). Кривая *aEb*

начала кристаллизации (конца плавления) называется *линией ликвидуса*, линия cEd конца кристаллизации (начала плавления) — *линией солидуса*.

Эвтектика в системе вода — соль называется *криогидратом*. Это тонкая смесь кристаллов льда и соли удобна для поддержания постоянной низкой температуры, которая может быть значительно ниже 0 °С. Так, эвтектика $H_2O - ZnCl_2$ (51% соли) отвечает —62 °С.

3. Диаграммы состояния систем из веществ, образующих химические соединения. Примером такой системы является I — Te. Иод и теллур образуют устойчивое соединение TeI_4. Если при сплавлении веществ между ними образуется соединение, то на диаграмме появляется максимум, отвечающий его составу. Такие диаграммы (рис. 2.36) представляют собой как бы сочетание двух диаграмм вида рис. 2.35. Здесь две эвтектики E_1 и E_2; области под кривыми E_1c и cE_2 — области сосуществования кристаллов химического соединения A_nB_m (в данном случае TeI_4) с растворами, насыщенными им.

Острый максимум свидетельствует о прочности соединения; оно плавится без разложения (*конгруэнтно*), т. е. подобно чистому веществу. Легкоплавкие металлы могут дать тугоплавкий сплав. Примером может служить смесь Mg (т. пл. 650,9 °С) и Sb (т. пл. 630 °С), образующая сплав Mg_3Sb_2 с т. пл. 961 °С. Кристаллизация соединения A_nB_m в областях, лежащих по обе стороны прямой cc_1, протекает в неодинаковых условиях; слева от нее молекулы A_nB_m находятся в сочетании с молекулами A, справа с молекулами B. Изменение условий кристаллизации отражается в том, что c является точкой пересечения двух кривых (E_1c и cE_2), т. е. в ней происходит излом кривых состав — свойство. Такие точки называются *сингулярными* (или *дальтоновскими*).

Если же соединение при плавлении испытывает частичную диссоциацию, то максимум на кривых становится округлым, причем с ростом степени непрочности соединения его округлость увеличивается, а высота уменьшается. Действительно, согласно закону Рауля, понижение температуры кристаллизации тем значительнее, чем больше концентрация раствора (в данном случае содержание свободных A и B в A_nB_m).

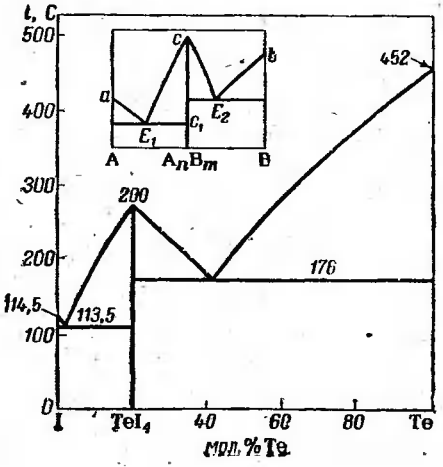


Рис. 2.36. Диаграмма состояния системы из веществ, образующих устойчивое химическое соединение A_nB_m.

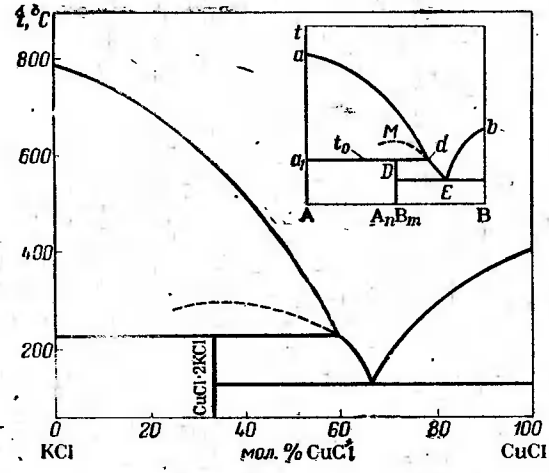


Рис. 2.37. Диаграмма состояния системы из веществ, образующих неустойчивое химическое соединение A_nB_m.

Если число максимумов на диаграмме состояния больше одного, то это означает, что компоненты образуют несколько соединений; число их равно числу максимумов.

Для систем, образующих соединения, которые плавятся с разложением, диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 2.37. Выше температуры t_0 соединение разлагается, т. е. его плавление в точке D сопровождается распадом жидкой фазы на жидкость состава d и кристаллы A (точка a_1), т. е. при t_0 наступает равновесие:

$$A_nB_m\,(к) \rightleftarrows d\,(ж) + A\,(к)$$

где буквой d обозначена жидкая фаза, содержащая A, B и A_nB_m; состав этой фазы отвечает точке d на диаграмме.

На рис. 2.37 видно, что $CuCl \cdot 2KCl\,(K_2CuCl_3)$ при температуре несколько выше 200 °C распадается на две фазы: кристаллы KCl и насыщенный раствор, содержащий 60% CuCl.

Плавление, при котором составы исходной твердой фазы и получающейся жидкости не совпадают, называется *инконгруэнтным*. Воображаемая кривая кристаллизации химического соединения dM перекрывается кривой кристаллизации компонента ad, вследствие чего максимум на диаграмме (точка M) отсутствует.

4. Диаграммы состояния систем из веществ, образующих твердые растворы. Вещества, молекулы (атомы) которых обладают близкими размерами, поляризуемостью, имеющие сходную кристаллическую структуру, кристаллизуются из раство-

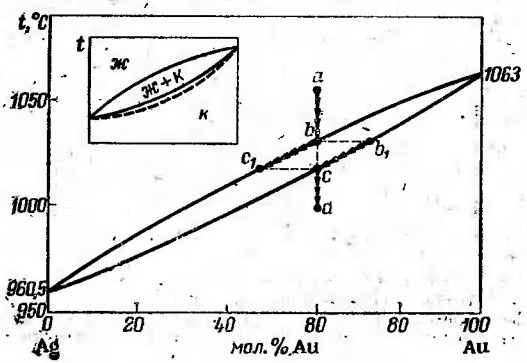


Рис. 2.38. Диаграмма состояния системы из веществ, образующих твердые растворы:

a — состав охлаждаемого расплава; b_1 — состав первого кристаллика; c_1 — состав последней капли жидкости; bc_1 — кривая составов насыщенных жидких растворов; b_1c — кривая составов равновесных им твердых растворов.

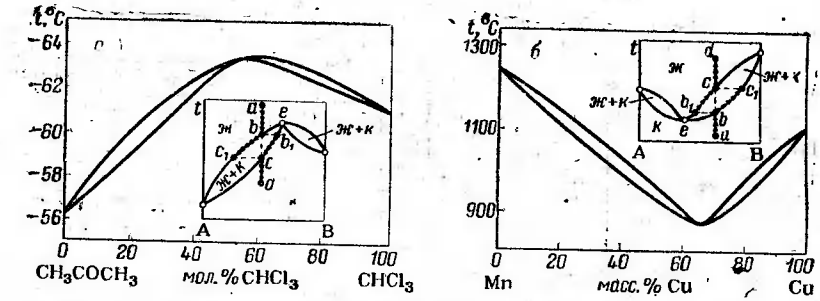


Рис. 2.39. Диаграммы состояния систем из веществ, образующих твердые растворы с максимумом (*а*) и минимумом (*б*) точек плавления:

а — состав нагреваемого твердого раствора; b_1 — состав первой капли; c_1 — состав последнего кристалла; bc_1 — кривая составов „тающих" кристаллов; b_1c — кривая составов равновесных им жидких растворов (рис. *б*).

ра совместно, образуя непрерывные твердые растворы (*изоморфные смеси*) — твердую фазу переменного состава. Примерами подобного рода систем могут служить смеси Mo — W, KBr — KI, K_2SO_4 — K_2CrO_4. Они имеют диаграммы состояния, аналогичные диаграмме Ag — Au, показанной на рис. 2.38.

На диаграмме состояния системы, в которой образуются твердые растворы, имеются две кривые. Верхняя кривая (кривая ликвидуса) выражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами. Нижняя кривая (кривая солидуса) определяет состав кристаллов, находящихся в равновесии с расплавом. Поэтому область над кривой ликвидуса отвечает условиям существования жидкой фазы, область под кривой солидуса — условиям существования твердого раствора; область между обеими кривыми соответствует сосуществованию жидкого сплава и смешанных кристаллов. Например, если охлаждать сплав, содержащий 60% Au (точка *a*), то из него начинают выделяться смешанные кристаллы, первая порция которых должна содержать $\approx 75\%$ Au (точка b_1). В ходе отвердевания состав насыщенного раствора будет меняться, он соответствует отрезку bc_1 кривой ликвидуса, а состав отвечающей ему твердой фазы — отрезку b_1c кривой солидуса. Последняя капля жидкости будет иметь состав c_1, а равновесный ей кристалл — состав *c*. Дальнейший отвод тепла приведет к охлаждению твердого раствора (вертикаль *cd*). Нередко на практике кривая солидуса отвечает неравновесным состояниям (пунктирная

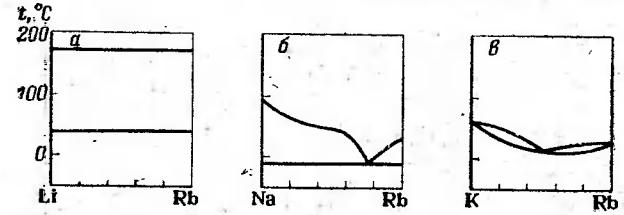


Рис. 2.40. Диаграммы состояния систем из некоторых щелочных металлов:

а — полная нерастворимость металлов в кристаллическом и жидком состояниях; *б* — полная растворимость в жидком и полная нерастворимость в кристаллическом состояниях; *в* — полная растворимость в кристаллическом и жидком состояниях.

кривая на схеме) — сказывается медленность изменения состава в твердой фазе; перемешивание расплава в сочетании с медленным охлаждением «подтягивает» ее к равновесной кривой.

Наряду с системами, подобными представленной на рис. 2.38, встречаются изоморфные системы, диаграммы состояния которых схематически изображены на рис. 2.39*а* (Cu — Ag, Cu_2S — Ag_2S, KI — KBr, NaOH — KOH, KBO_2 — $NaBO_2$, $CaSiO_3$ — $SrSiO_3$ и др.) и на рис. 2.39 *б* (Ni — Mn). Они представляют собой как бы две диаграммы, подобные изображенной на рис. 2.38, «сросшиеся» по вертикали, отвечающей экстремуму.

Смыкание кривых ликвидуса и солидуса (точка *е*) означает тождественность составов сосуществующих фаз. Поэтому охлаждение систем, представленных на рис. 2.38, и любых смесей, представленных на рис. 2.39 (кроме смеси состава *е*), приводит к выделению кристаллов твердого раствора, состав которого отличается от состава жидкой фазы. Это в свою очередь вызывает постепенное изменение состава расплава и, как следствие, температуры его отвердевания (см. участки кривых, показанные «елочками» на рис. 2.39*а*). Охлаждение же смеси состава, соответствующего точке *е*, приводит к отвердеванию всей системы при неизменности состава. Поэтому для них кривая охлаждения будет подобна кривой *1* на рис. 2.34. Аналогичные рассуждения применимы и к процессам нагревания (рис. 2.39*б*).

Кратко рассмотрим связь вида диаграммы состояния с положением элементов в периодической системе элементов. Химически подобные элементы (соединения) часто дают и аналогичные диаграммы. Элементные вещества одной подгруппы или стоящие рядом в периоде с почти одинаковыми размерами атомов часто образуют твердые растворы. Закономерность в изменении типа диаграмм состояния на примере щелочных металлов показана на рис. 2.40; отличие свойств Li от свойств других элементов подгруппы приводит к тому, что Li и Rb взаимно нерастворимы ни в твердом, ни в жидком состоянии; линия ликвидуса представляет собой горизонталь при температуре плавления Rb, линия солидуса — горизонталь при температуре плавления Li. Сходство Na с более тяжелыми его аналогами вызывает неограниченную взаимную растворимость жидких компонентов; диаграмма состояния для системы Na — Rb имеет вид рис. 2.35. Еще больше сходство K, Rb и Cs, поэтому они образуют изоморфные смеси, т. е. их диаграммы имеют вид типа рис. 2.39 *б*. Такой же вид имеет диаграмма для Cu и Ag, а для Ag и Au (сказывается лантаноидное сжатие) она приобретает простейшую форму (см. рис. 2.38).

Другой пример изменения диаграмм состояния дают системы $ScCl_3$ — MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs). При переходе от лития к цезию происходит закономерное изменение типа и характера диаграммы, в частности увеличивается число соединений, расширяется область концентраций, из которых кристаллизуются бинарные соединения, повышается их устойчивость.

● ● ●

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

За последние десятилетия неорганическая химия значительно изменилась качественно и количественно. Экспериментальные методы исследования структуры и квантовохимические расчеты позволили выяснить расположение атомов и природу химической связи в очень многих соединениях. Достижения химии координационных соединений, разработка новых методов неорганического синтеза (особенно реакций в неводных средах), исследование плазмы привели к открытию огромного числа новых веществ. Если раньше считали, что неорганическая химия, в отличие от органической, бедна соединениями, то теперь положение коренным образом изменилось.

Приведенные сведения по химии элементов подразделены на основной текст и дополнения. Элементы рассматриваются в соответствии с подгруппами периодической системы (длиннопериодный вариант), причем сначала описаны главные подгруппы (*s*- и *p*-элементы), затем побочные (*d*-элементы, в порядке возрастания числа *d*-электронов). В конце книги кратко изложена химия лантаноидов и актиноидов. В дополнениях вещества классифицированы по степеням окисления *w*. В тех случаях, когда определить *w* затруднительно, ее обычно считают нулевой.

В дополнениях и основном тексте используются следующие сокращения:

Э	— элемент	разл.	— разлагается
М	— металл	уст.	— устойчивый
R	— органический радикал	возг.	— возгоняется
Г	— галоген	к-та	— кислота
En	— этилендиамин $C_2H_8N_2$	конц.	— концентрированный
Py	— пиридин C_5H_5N	т. пл.	— температура плавления
ТГФ	— тетрагидрофуран C_4H_8O	т. кип.	— температура кипения
(г)	— газообразный	т. разл.	— температура разложения
(ж)	— жидкий	*t* и *p* над стрелкой в уравнениях реакций	— соответственно нагревание и давление
(к)	— кристаллический		
(ам)	— аморфный		
(стекл)	— стекловидный		
(р)	— растворенный		
р.	— растворимый	реш.	— решетка (кристаллическая)

окт.	— октаэдрический	ρ	— плотность
тетр.	— тетраэдрический	d	— межатомное расстояние
ромб.	— ромбический	μ	— дипольный момент
тригон.	— тригональный		

Агрегатное состояние веществ (к), (ж), (г) указано для стандартных условий. Если приводятся т. пл. и т. кип. вещества, то его агрегатное состояние в стандартных условиях не отмечается (поскольку ясно, каково оно). Если цвет вещества не указан, то оно бесцветно.

● ● ●

Глава 7

ХИМИЯ *s*- И *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

7.1. ПОДГРУППА IA (ЛИТИЙ, НАТРИЙ, КАЛИЙ, РУБИДИЙ, ЦЕЗИЙ, ФРАНЦИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Элементы подгруппы IA — щелочные металлы всегда проявляют степень окисления +1. Важнейшие соединения щелочных металлов: LiCl, LiH, $LiAlH_4$, Na_2O_2, NaCl, Na_2CO_3, NaOH, Na_2SO_4, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $NaNO_3$, KCl, KOH, K_2CO_3, RbCl, CsCl и др.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Li $3{,}2 \cdot 10^{-3}$%; Na 2,5%; K 2,5%; Rb $1{,}5 \cdot 10^{-2}$%; Cs $3{,}7 \cdot 10^{-4}$%. Na и K очень распространены, а Li, Rb, Cs — редкие элементы. Рубидий и цезий кроме того рассеяны, их соединения — спутники калиевых минералов. Франция в природе ничтожно мало (один из изотопов Fr является продуктом α-распада актиния: $^{227}_{89}Ac = {}^{223}_{87}Fr + {}^{4}_{2}He$).

В свободном состоянии щелочные металлы не встречаются. Как и многие другие элементы, они находятся, главным образом, в виде алюмосиликатов. Например, обычны минералы $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — натриевый полевой шпат, альбит, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — калиевый полевой шпат, ортоклаз.

Значительные количества соединений натрия и калия растворены в воде океанов, морей, соленых озер. Содержание NaCl в океанской воде составляет около 2,5% (оно непостоянно и зависит от участка акватории). В больших количествах встречаются минералы, образовавшиеся в результате высыхания морской воды: NaCl — галит или каменная соль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — мирабилит, KCl — сильвин, смесь KCl и NaCl — сильвинит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — карналлит. Толщина пластов каменной соли иногда бывает более километра. Указанные минералы имеют большое промышленное значение. Изредка встречаются залежи $NaNO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ и других растворимых в воде соединений натрия. В золе наземных растений содержится K_2CO_3, в золе водорослей — Na_2CO_3.

Литий находится в основном в виде алюмосиликатов и алюмофосфатов, из которых получают другие его соединения. Из литиевых минералов наиболее важны сподумен $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$, амблигонит $LiAlPO_4F$ (или $LiAlPO_4OH$), лепидолит (литиевая слюда) — алюмосиликат лития и калия, содержащий, кроме того, F и OH. В лепидолите часто содержится также рубидий и этот минерал служит источником получения его соединений.

Известен ряд силикатных минералов, в состав которых входит цезий. Больше всего его содержит поллуцит $4Cs_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 18SiO_2 \cdot 2H_2O$.

3. Получение. Поскольку содержание лития в рудах мало, их предварительно обогащают (главным образом флотацией). Для вскрытия * концентрата используют следующие методы:

1) Сернокислотный метод:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} Li_2SO_4 + Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$$

2) Известковый метод:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + 4CaCO_3 \xrightarrow{t} Li_2O \cdot Al_2O_3 + 4(CaO \cdot SiO_2) + 4CO_2$$

с последующим выщелачиванием водой **, при котором происходит взаимодействие алюмината лития с гидроксидом кальция, образовавшимся при разложении избытка $CaCO_3$

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2LiOH + CaO \cdot Al_2O_3$$

3) Сульфатный метод:

$$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 + K_2SO_4 \xrightarrow{t} Li_2SO_4 + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$$

с последующим выщелачиванием и осаждением карбоната

$$Li_2SO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow Li_2CO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Действием HCl на Li_2CO_3 получают LiCl, используемый для производства Li.

Металлический литий получают электролизом расплавленной смеси LiCl и KCl (или $CaCl_2$), взятых в соотношении, близком к эвтектическому (анод — графит, катод — железо). Кроме того, литий получают с помощью процесса:

$$Si + 2Li_2O \xrightarrow{t} SiO_2 + 4Li$$

При этом обычно берут не чистые Li_2O и Si, а содержащие их материалы (литиевые минералы и ферросилиций). В качестве восстановителя применяют также алюминий. Особо чистый литий

---

* Вскрытие — процесс, с помощью которого добываемый элемент переводят в растворимую или другую удобную для дальнейшей переработки форму.

** Выщелачиванием в химической технологии называют такую обработку материала, в результате которой нужная составная часть его переходит в раствор. Название условно, выщелачиваемое вещество может не быть щелочью.

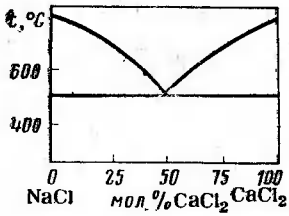


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы $NaCl—CaCl_2$.

готовят электролизом эвтектической смеси LiCl — LiBr.

Основной способ получения натрия — электролиз расплавов, содержащих хлорид натрия. Если в качестве сырья использовать чистый NaCl, то поскольку разность между т. пл. NaCl (801 °C) и т. кип. Na (883 °C) невелика, давление насыщенного пара натрия при т. пл. NaCl будет близко к атмосферному, что привело бы к большой потере натрия вследствие испарения. Но главное, при таких высоких температурах невозможно собрать натрий, так как он растворяется в жидком NaCl. Поэтому к NaCl добавляют другую соль (KCl, NaF, $CaCl_2$ и др.), чем снижают температуру плавления шихты ниже 600 °C (рис. 3.1). При электролизе на катоде (железо) выделяется натрий, на аноде (графит) — хлор, который также используют.

Вторым по значимости способом производства натрия является электролиз расплава NaOH (т. пл. 321 °C); Na выделяется на катоде (железо), на аноде (никель) происходит реакция:

$$4OH^- - 4e^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O$$

Достоинство этого метода — низкая температура процесса и возможность получения натрия высокой чистоты, недостаток — дорогое сырье. Он применялся в основном до разработки способа получения натрия электролизом расплава, содержащего NaCl.

Методы, используемые для получения натрия, нельзя применить для выделения калия вследствие его высокой реакционной способности, в частности, сильной окисляемости растворенным в расплаве кислородом. Применяют несколько способов получения калия:

1) вытеснение калия из расплавленного KOH или KCl натрием;

2) электролиз расплава KCl — NaCl с получением сплава K — Na и разделение этого сплава перегонкой;

3) восстановление хлорида калия при нагревании в вакууме алюминием или кремнием:

$$2Al + 4CaO + 6KCl \longrightarrow 3CaCl_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 6K\uparrow$$

$$Si + 4CaO + 4KCl \longrightarrow 2CaCl_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 4K\uparrow$$

Литий, натрий и калий получают в промышленности в больших количествах. Мировое производство натрия составляет сотни тысяч тонн в год.

Удобным методом получения рубидия и цезия является нагревание их хлоридов с кальцием в вакууме:

$$2CsCl + Ca \xrightarrow{t} CaCl_2 + 2Cs\uparrow$$

Легколетучие рубидий и цезий при этом отгоняются. Можно использовать также процессы:

$$3Mg + Rb_2CO_3 \xrightarrow{t} 2Rb\uparrow + 3MgO + C$$

$$CaC_2 + 2CsCl \xrightarrow{t} 2C + CaCl_2 + 2Cs\uparrow$$

Очищают Na, K, Rb, Cs вакуумной перегонкой.

Li, Na, K хранят в герметичной железной таре, Rb и Cs — в запаянных стеклянных ампулах. Небольшие количества Li, Na, K в лабораторин хранят в керосине (Li в ием плавает).

4. Свойства. Щелочные металлы Li, Na, K, Rb, Cs — легкоплавкие металлы. Li, Na, K, Rb имеют серебристо-белую окраску, а Cs — золотисто-желтую, не такую яркую как у золота, но вполне заметную. Находящиеся под керосином щелочные металлы бывают покрыты слоем из оксидов и пероксидов (литий — смесью нитрида и оксида). На воздухе они легко окисляются (Rb и Cs — самовозгораются), реакция ускоряется под действием влаги; в совершенно сухом кислороде прн комнатной температуре натрий не окисляется и сохраняет блестящую поверхность. Литий приблизительно такой же мягкий, как свинец, натрнй — как воск, K, Rb и Cs — еще мягче. Щелочные металлы обладают высокой сжимаемостью, электро- и теплопроводностью. Литий — самое легкое из твердых веществ, существующих при комнатной температуре.

Некоторые свойства щелочных металлов указаны в табл. 3.1.

Работа со щелочными металлами требует большой осторожности, так как они легко загораются, бурно реагируют с водой н многими другими веществами. При длительном хранении в керосине калий покрывается слоем надпероксида, который при разрезании металла может с иим интенсивно реагировать, вызывая загорание и разбрызгиваиие горящей массы.

Не нужные для работы остатки щелочных металлов уннчтожают, бросая малыми порциями в этиловый спирт, при этом образуется алкоголят:

$$2Na + 2C_2H_5OH \longrightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

Калнй и рубидий слабо радиоактивны, их изотопы претерпевают превращения: ${}^{40}_{19}K + e^- \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + \gamma$ (происходит захват ядром

Таблица 3.1. Некоторые свойства щелочных металлов

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Li	180,5	1327	0,539	$\varphi^\circ(Li^+/Li) = -3{,}045$
Na	97,8	883	0,973	$\varphi^\circ(Na^+/Na) = -2{,}714$
K	63,4	760	0,863	$\varphi^\circ(K^+/K) = -2{,}924$
Rb	38,7	703	1,534	$\varphi^\circ(Rb^+/Rb) = -2{,}925$
Cs	28,6	686	1,904	$\varphi^\circ(Cs^+/Cs) = -2{,}923$

ближайшего к нему электрона с K-слоя), $^{87}_{37}Rb \rightarrow {}^{87}_{38}Sr + e^-$ (β-распад); периоды полураспада составляют соответственно $1{,}32 \cdot 10^{-9}$ и $5 \cdot 10^{10}$ лет. В веществах, содержащих калий, постепенно накапливается аргон. Определив содержание калия и аргона в минерале, можно установить его возраст (калий-аргоновый метод). Для той же цели можно использовать рубидиево-стронциевый метод, но этот метод менее применим, так как содержание рубидия в минералах обычно очень мало.

Франций не имеет долгоживущих изотопов. Природный $^{223}_{87}Fr$ β-радиоактивен с периодом полураспада 21 мин.

Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя синие растворы, содержащие сольватированные электроны и обладающие металлической проводимостью (подробнее см. разд. 7.5.1).

Строение внешних электронных оболочек* атомов щелочных металлов ns^1. Поэтому они имеют низкие энергии ионизации, уменьшающиеся при переходе по подгруппе элементов сверху вниз. При этом ослабление связи электрона с ядром вызывается ростом радиуса атома (обусловленного увеличением главного квантового числа внешнего электрона) и экранированием заряда ядра предшествующими внешнему электрону оболочками. Поэтому данные элементы легко образуют катионы $Э^+$, имеющие конфигурацию атомов благородного газа.

При образовании соединений элементов подгруппы IA затраты энергии на превращение атома в катион компенсируются ее выделением при взаимодействии ионов. В растворах, где ионы разобщены, они стабилизированы благодаря сильно экзотермическому процессу сольватации.

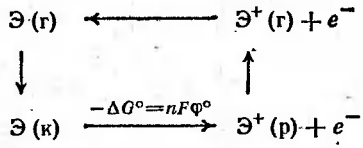
Переход электрона из оболочки атома благородного газа на более высокий энергетический уровень требует такой затраты энергии, которая не может быть компенсирована образованием связи, поэтому щелочные металлы не проявляют других степеней окисления, кроме +1.

Поскольку благородногазовая оболочка $Э^+$ является весьма прочной, большинство соединений щелочных металлов бесцветны (если бесцветен анион).

Все щелочные металлы очень сильные восстановители, их стандартные электродные потенциалы φ° отрицательные и имеют большое абсолютное значение. Наиболее отрицателен φ° лития. Это обусловлено более высокой энергией гидратации ионов Li^+ по сравнению с ионами других щелочных металлов (ион Li^+ имеет среди них наименьший радиус). В расплавленных средах φ° (Li^+/Li), наоборот, минимален по абсолютному значению среди φ° щелочных металлов. Близость значений φ° других щелочных ме-

* Здесь и далее мы считаем внутренними электронные оболочки, имеющиеся у предшествующего данному элементу благородного газа.

таллов вызвана компенсацией энергий сублимации, ионизации и гидратации в цикле



Пары щелочных металлов состоят преимущественно из атомов; имеется также некоторое количество молекул $Э_2$, энергия диссоциации которых невелика (для Li_2 она равна 105 кДж/моль, для Cs_2 42 кДж/моль). Малая энергия связи в $Э_2$ обусловлена заполнением электронами только одной связывающей орбитали, образующейся в основном из *s*-орбиталей валентных электронов атомов *.

В ряду Li — Cs свойства соединений обычно изменяются в одном направлении в зависимости от порядкового номера элемента Z, причем это изменение замедляется с ростом Z. Однако бывают и более сложные закономерности. Так, в ряду иодидов точки плавления проходят через максимум (KI) — сказывается противоположное влияние ослабления поляризующего действия катиона и увеличения межионного расстояния. Другой пример: если для ЭI и ЭBr значения ΔH_f° становятся все более отрицательными, то для ЭCl зависимость ΔH_f от Z является сложной (два слабо выраженных минимума для KCl и CsCl), а для ЭF, ЭH и $Э_2O$ значения ΔH_f° с ростом Z становятся более положительными. Подобные «нарушения», характерные и для ΔG_f°, обусловлены различным изменением разности $\Delta = U_0 - (\Delta H_{субл} + \Delta H_{иониз})$ в ряду этих соединений.

Связь в большинстве молекул соединений щелочных металлов близка к ионной, причем отклонение эффективного заряда от единицы уменьшается от лития к цезию. В расплавленном состоянии соединения щелочных металлов как правило ионизированы и проводят электрический ток. Комплексообразование для ионов щелочных металлов нехарактерно вследствие их большого радиуса, малого заряда и отсутствия *d*-электронов во внешнем слое.

5. Соединения. Щелочные металлы реагируют с сухим водородом при нагревании, образуя гидриды ЭH. Это твердые кристаллические вещества, имеющие ионную решетку, причем анионом является H^-. Об отрицательном заряде водорода в гидридах свидетельствует тот факт, что при электролизе LiH (в расплавленном состоянии или в растворе в жидком NH_3) водород выделяется на аноде. Термическая стойкость гидридов уменьшается от LiH к CsH.

* Чистой σ_{ss}-связи отвечает $d(Li — Li) = 277{,}5$ пм, в действительности $d(Li — Li) = 267{,}2$ пм. Некоторое укорочение (а поэтому и упрочнение) связи обусловлено примесью *p*-состояния электронов. Аналогичное явление наблюдается и для некоторых других соединений *s*-элементов.

Гидриды щелочных металлов — сильные восстановители. С водой они энергично реагируют с выделением водорода:

$$Э^+H^- + H^+OH^- \longrightarrow ЭOH + H_2^0$$

При нагревании NaH с CO_2 образуется формиат натрия:

$$NaH + CO_2 \longrightarrow NaCOOH$$

Реакционная способность ЭН значительно увеличивается при переходе от LiH к CsH.

Все щелочные металлы весьма энергично реагируют с кислородом. При избытке кислорода литий образует оксид Li_2O (с небольшой примесью пероксида Li_2O_2), натрий — пероксид Na_2O_2, а K, Rb, Cs — надпероксиды $ЭO_2$. Реакция

$$Na_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2NaO_2$$

происходит при 500 °C и 30 МПа.

Оксиды Na, K, Rb, Cs могут быть получены при недостатке кислорода или взанмодействием в стехиометрических количествах металла и пероксида. Оксиды Li и Na бесцветны, K_2O и Rb_2O — желтые, Cs_2O — оранжевый (при увеличении размера иона, а следовательно и его поляризуемости, соединнения становятся окрашенными).

Пероксиды содержат диамагнитный ион O_2^{2-}, d(O—O) = 150 пм, надпероксиды — парамагнитный ион O_2^-, d(O—O) = 133 пм. Эти ионы отличаются от нейтральной молекулы O_2, d(O—O) = 121 пм, добавлением соответственно двух и одного электронов на разрыхляющие орбитали π^*2p.

Надпероксид KO_2 имеет кристаллическую решетку, аналогичную KCl (структурный тип NaCl), в которой места ионов Cl^- занимают ионы O_2^-.

Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов являются сильными окислителями. Горючие вещества (алюминиевый порошок, древесные опилки и др.), будучи смешанными с Na_2O_2, дают яркую вспышку при поджигании. Реакцию можно вызвать также добавлением небольшого количества воды или H_2SO_4.

Пероксиды являются солями пероксида водорода H_2O_2. Поскольку кислотные свойства H_2O_2 выражены очень слабо, пероксиды, растворяясь в воде, подвергаются почти полному гидролизу:

$$Na_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2O_2$$

Образующийся H_2O_2 в щелочном растворе быстро разлагается на воду и кислород. При взаимодействии надпероксидов с водой получаются H_2O_2 и кислород:

$$4KO_2 + 2H_2O \longrightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + O_2$$

Оксиды щелочных металлов энергично взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:

$$Э_2O + H_2O \longrightarrow 2ЭOH$$

Еще более активно реагируют с водой непосредственно щелочные металлы:

$$2Э + 2H_2O \longrightarrow 2ЭOH + H_2$$

Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в ряду Li — Cs; Rb и Cs реагируют с водой со взрывом.

Гидроксиды элементов подгруппы лития — бесцветные кристаллические вещества. Они сравнительно легкоплавки (т. пл. LiOH 473 °C, CsOH 346 °C) и очень хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH). Это щелочи (щелочью называют хорошо растворимое в воде сильное основание). На практике часто приходится иметь дело с NaOH и KOH, их технические названия соответственно едкий натр и едкое кали.

Щелочи жадно поглощают из воздуха влагу и CO_2; если при их хранении не принимать мер предосторожности, они всегда будут содержать примесь H_2O (в виде кристаллогидратов $NaOH \cdot H_2O$ и др.) и карбонатов. Обезвоживают щелочи сильным нагреванием (в атмосфере, свободной от CO_2); от примеси карбонатов освобождают перекристаллизацией из этилового спирта, в котором карбонаты практически нерастворимы. Однако в большинстве случаев небольшая примесь H_2O и карбонатов не мешает использованию щелочей и указанную очистку не проводят.

Щелочи при плавлении разрушают стекло и фарфор:

$$2NaOH\,(к) + SiO_2\,(к) = Na_2SiO_3\,(к) + H_2O\,(г); \qquad \Delta G^\circ_{298} = -100\ кДж$$

а при доступе кислорода — платину; их плавят в сосудах из серебра, никеля или железа. Растворы щелочей нельзя долго хранить в посуде с пришлифованными пробками и кранами, они «прилипают» к шлифу (вследствие взаимодействия щелочи со стеклом, а также образования карбонатов при действии CO_2 из воздуха).

Твердые щелочи и их концентрированные растворы разрушают живые ткани, поэтому работа с ними требует мер предосторожности (резиновые перчатки, защитные очки). Особенно опасно попадание частиц твердой щелочи в глаза (приводит к слепоте). Это может произойти, если разбивать куски щелочи в ступке, не надев защитных очков.

Гидроксиды ЭОН (за исключением LiOH) выдерживают нагревание до более 1000 °C, LiOH разлагается при температуре красного каления на Li_2O и H_2O.

Наибольшее практическое значение имеет едкий натр. Его мировое производство составляет миллионы тонн в год. Едкий натр получают в основном электролизом раствора NaCl. При этом применяют железные катоды и аноды из искусственного графита; для предотвращения смешивания продуктов электролиза катодное и анодное пространства разделяют асбестовой диафрагмой. Вместо графитовых анодов используют также титановые, покрытые тонким слоем смеси оксидов рутения и титана; у этих анодов

значительно больший срок службы. При электролизе происходят процессы:

$$\text{на катоде}\quad 2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

$$\text{на аноде}\quad 2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2\uparrow$$

NaOH накапливается у катода; выделяющийся на аноде хлор является таким же ценным продуктом, как и щелочь.

Получаемый данным методом NaOH всегда содержит примесь неразложившегося хлорида натрия. В ряде производств, использующих NaOH, эта примесь недопустима. Свободный от хлорида NaOH получают электролизом с ртутным катодом. В этом случае на катоде выделяется не водород, а натрий, который растворяется в ртути — образуется амальгама. Из электролизера амальгаму перекачивают в разлагатель, наполненный водой. Содержащийся в амальгаме натрий медленно реагирует с водой, образуя NaOH, а не взаимодействующую с водой ртуть возвращают в электролизер. Этим методом получают NaOH высокой чистоты.

Некоторое количество NaOH получают методом, известным еще алхимикам — нагреванием раствора соды с известковым молоком [взвесь $Ca(OH)_2$ в воде]:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Иногда для получения NaOH используют ферритный способ (см. разд. 8.6).

Все щелочные металлы реагируют с кислотами, при этом выделяется водород и образуются соли, например:

$$Э + 2HCl \longrightarrow 2ЭCl + H_2\uparrow$$

Сильно экзотермичные реакции щелочных металлов с галогенами приводят к образованию галогенидов ЭГ. При нагревании с серой образуются сульфиды $Э_2S$ и полисульфиды $Э_2S_n$ [максимальные значения n равны 2(Li), 5(Na) и 6 (K, Rb, Cs)]. Для получения сульфидов можно использовать также реакцию нейтрализации щелочей сероводородом, при избытке H_2S получаются гидросульфиды (LiHS малоустойчив).

С азотом щелочные металлы, за исключением Li, непосредственно не реагируют. Литий взаимодействует с азотом даже при комнатной температуре, образуя нитрид Li_3N, который легко реагирует с водой:

$$Li_3N + 3H_2O \longrightarrow 3LiOH + NH_3$$

Нитриды других щелочных металлов могут быть получены из их паров и азота в электрическом разряде. Они малоустойчивы.

Для многоосновных кислот известны средние соли ($Э_2CO_3$, $Э_2SO_3$, $Э_2SO_4$, $Э_3PO_4$ и т. д.) и кислые (ЭНСО$_3$, ЭНSO$_3$, ЭНSO$_4$, ЭH_2PO_4, $Э_2HPO_4$, ЭНS и т. д.). Образование кислых солей — характерная особенность щелочных металлов. Кислых солей щелочных металлов известно очень много, у других элементов они редки. Склонность к образованию кислых солей и их термическая

стойкость увеличиваются в ряду Li — Cs. Исследования структуры кристаллов кислых солей показывают, что они часто имеют сложное строение и содержат анионы $(HSO_4)_2^{2-}$, $H_4(SO_4)_5^{6-}$, $H_6(SO_4)_6^{6-}$ и др., в которых несколько «простых» анионов (SO_4^{2-}, HSO_4^- и др.) объединнены водородными связями в более сложные группы.

Соли щелочных металлов (за исключением Li) обычно хорошо растворимы в воде. Малорастворимых солей известно немного, среди них используемые в качественном и количественном анализе бесцветные гексагидроксоантимонат (V) натрия $Na[Sb(OH)_6]$, гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$, перхлорат калия $KClO_4$, желтые гексанитрокобальтат (III) калия и натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot H_2O$, гексахлороплатинат (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ и ацетат натрия, цинка и уранила $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9\cdot 6H_2O$.

Растворимость солей щелочных металлов с повышением температуры, как правило, возрастает. В ряду Li — Cs тенденция к образованию кристаллогидратов солей уменьшается (их известно много для лития, меньше — для натрия и совсем мало — для других щелочных металлов), что обусловлено ростом радиусов ионов. В кристаллогидратах катионы щелочных металлов проявляют следующие координационные числа (к. ч.): 4 и 6 у Li^+, 6 у Na^+ и K^+, 8 у Rb^+ и Cs^+. В разбавленных водных растворах средние значения к. ч. ионов Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, по-видимому, близки соответственно к 5, 6, 7, 8, 8.

Из солей щелочных металлов большое практическое значение имеет карбонат натрия Na_2CO_3 — сода. Ее получают из хлорида натрия по аммиачному способу, предложенному в 1863 г. Сольве (Бельгия).

В водный раствор, содержащий NaCl и NH_3, пропускают CO_2, при этом происходят реакции:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow NH_4HCO_3 \quad (1)$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \longrightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl \quad (2)$$

Реакция (2) идет слева направо благодаря сравнительно малой растворимости гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ в воде (около 9 г на 100 г H_2O при 20 °С). Соль $NaHCO_3$ отделяют от раствора и нагревают:

$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (3)$$

Выделяющийся CO_2 возвращают в процесс [реакция (1)]. Дополнительно для реакции (1) подают CO_2, получаемый обжигом известняка:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad (4)$$

На образовавшийся CaO действуют водой и полученный $Ca(OH)_2$ вводят в реакцию с NH_4Cl — продуктом реакции (2):

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

Выделяющийся аммиак вводят в реакцию (1).

Если суммировать рассмотренные процессы, то можно записать следующее уравнение реакции:

$$2NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2$$

Однако в водном растворе эта реакция не происходит, наоборот, идет обратный процесс. Тем не менее, разбив получение Na_2CO_3 на несколько стадий, удается провести этот суммарный процесс. Это объясняется тем, что реакции (3) и (4) идут при нагревании и их равновесие смещено вправо вследствие значительного вклада в величину $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ энтропийной составляющей $T\Delta S$ (в данных реакциях выделяется газ CO_2, поэтому $\Delta S \gg 0$).

При получении соды по методу Сольве единственным отходом является $CaCl_2$. К сожалению, пока не решена проблема утилизации этого вещества.

В заключение отметим некоторые особенности химических свойств лития.

Литий существенно отличается от остальных элементов подгруппы IA (особые свойства характерны для всех элементов второго периода). По ряду свойств он ближе к магнию, чем к щелочным металлам (диагональное сходство элементов в периодической системе). Подобно соответствующим соединениям магния малорастворимы в воде LiF (аналитическая реакция на Li^+), Li_2CO_3, Li_3PO_4. Гидроксид лития растворим менее других гидроксидов щелочных металлов (12 г LiOH на 100 г H_2O при 20 °C). Как и магний, литий взаимодействует с азотом, давая нитрид Li_3N, и сравнительно легко (в отличие от других щелочных металлов) образует с углеродом ацетиленид Li_2C_2, а с кремнием — силициды Li_4Si и др.

Кислородсодержащие соединения лития (LiOH, $LiNO_3$, Li_2CO_3) при нагревании разлагаются с образованием Li_2O:

$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$$

Эта реакция обусловлена сильным притяжением небольшим ионом Li^+ кислорода соответствующих анионов (при нагревании нитратов других щелочных металлов сначала образуется нитрит $ЭNO_2$).

Малый радиус Li^+ обусловливает возможность координации лигандов вокруг этого иона, образование большого числа двойных солей *, различных сольватов, высокую растворимость ряда солей лития (в противоположность солям других щелочных металлов) во многих органических растворителях.

6. Применение. Из щелочных металлов наибольшее применение находит натрий. Его используют для получения пероксида натрия, в органических синтезах, для металлотермического полу-

* Примером двойных солей, содержащих литий, являются двойные сульфаты $ЭLiSO_4$ (Э = Na, K, NH_4). *Двойными солями* называют координационные соединения, известные только в кристаллическом состоянии. Их образование обусловлено теми же причинами, как и образование комплексов.

чения ряда важных металлов (Ti, Zr, Ta, Nb), как теплоноситель в ядерных реакторах, для осушки органических растворителей.

Металлический калий также применяют в металлотермии и в органических синтезах, причем в синтезах часто используют исключительно активный эвтектический сплав K — Na [77% (масс.) K], который при комнатной температуре находится в жидком состоянии (затвердевает при —12,5 °C). Из калия получают KO_2, используемый в подводных лодках и космических кораблях для поглощения CO_2 и регенерации кислорода:

$$4KO_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2$$

Для той же цели пригоден и Na_2O_2:

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 \longrightarrow 2Na_2CO_3 + O_2$$

При использовании Na_2O_2, в расчете на единицу массы поглотителя, выделяется меньше кислорода, но Na_2O_2 дешевле KO_2.

Литий применяют как добавку к некоторым сплавам, в химических источниках тока, для получения алюмогидрида $LiAlH_4$, используемого в качестве восстановителя во многих органических синтезах. Легкий изотоп лития служит для промышленного получения трития:

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{3}_{1}H + ^{4}_{2}He$$

Цезий применяют в фотоэлементах (у него очень мала работа выхода электрона).

В значительно большем масштабе, чем свободные щелочные металлы, используют их соединения, особенно соли.

Хлорид натрия служит для получения Na_2CO_3, NaOH, Cl_2 и многих других веществ. Кроме того, NaCl — составная часть пищи, применяется для борьбы со льдом на дорогах, во множестве производств.

Добываемый из природных залежей хлорид калия используют как удобрение.

Широкое применение находят Na_2CO_3 (производство алюминия, получение стекла, мыловарение и др.), NaOH (промышленность искусственного волокна, красителей, очистка нефтепродуктов и др.), Na_2O_2 (отбелка, дезинфекция и др.), Na_2SO_4 и K_2CO_3 (производство стекла и др.), KNO_3 (удобрения и др.) и многие другие соединения натрия и калия. LiOH используется как добавка к электролиту в щелочных аккумуляторах, увеличивающая срок их службы, Li_2O входит в состав специальных сортов стекла, обладающих низкой температурой плавления.

Щелочные металлы и их соединения широко применяют в научных исследованиях.

$w = 0$

Металлы. Li, Na, K, Rb, Cs — реш. кубическая объемноцентрированная, d(Э — Э) соответственно 310, 380, 470, 496 и 534 пм. Пары Na, K и Rb имеют соответственно красную, фиолетовую и оранжевую окраску. Расстояние d(Э — Э) в молекулах $Э_2$ (пм): 267 (Li_2), 308 (Na_2), 393 (K_2), 432 (Rb_2), 455 (Cs_2).

$w = +1$

Гидриды. Т. пл. (°С): 691 (LiH), ~800 (NaH), ~400 (KH), ~400 (RbH), ~400 (CsH); в кристаллах d(Э — H) (пм): 204 (LiH), 244 (NaH), 285 (KH), 302 (RbH), 319 (CsH); для молекулы LiH d(Li — H) = 160 пм, $\mu = 1{,}96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Оксиды. Li_2O — т. пл. 1570 °С, т. кип. 2600 °С; т. разл. (°С): >1000 (Li_2O), 400 (Na_2O), 400 (Rb_2O), 300 (Cs_2O) (при термическом разложении образуются $Э_2O_2$ и Э).

Пероксиды. Li_2O_2 получают действием 30%-ного H_2O_2 на LiOH; Li_2O_2 разл. при 342 °С; т. пл. (°С): 596 (Na_2O_2); 490 (K_2O_2); 567 (Rb_2O_2); 597 (Cs_2O_2). Кристаллогидраты и пероксогидраты: $Li_2O_2 \cdot H_2O$; $Li_2O_2 \cdot 2H_2O \cdot H_2O_2$; $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$; $Na_2O_2 \cdot 4H_2O$; $Na_2O_2 \cdot 4H_2O \cdot 2H_2O_2$; $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$; $K_2O_2 \cdot 4H_2O_2$; $Rb_2O_2 \cdot 4H_2O_2$; $Cs_2O_2 \cdot 4H_2O_2$.

Надпероксиды. KO_2 — оранжевый, т. пл. 535 °С; RbO_2 — коричневый, т. пл. 412 °С; CsO_2 — желтый, т. пл. 450 °С.

Озониды. Получение: $4KOH + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + 2H_2O + O_2$. KO_3 (к), RbO_3 (к), CsO_3 (к) — красные, парамагнитные, разл. соответственно при 60; 100; 100 °С; ион O_3^- имеет угловое строение, угол ~100°, d(O — O) = 134—142 пм.

Гидроксиды. Т. пл. (°С): 473 (LiOH), 321 (NaOH), 405 (KOH), 382 (RbOH), 346 (CsOH). При 20 °С образуют кристаллогидраты ЭОН·H_2O; в паре при <1000 °С ЭОН димеризованы; молекулы ЭОН линейные, d(Э — O) (пм): 218 (KOH); 230 (RbOH); 240 (CsOH).

Галогениды ЭГ. Э = Li — Rb и CsF — реш. NaCl, CsГ (Г = Cl — I) — реш. CsCl. Т. пл. и т. кип. (°С): 870 и 1724 (LiF); 614 и 1397 (LiCl), 550 и 1310 (LiBr); 449 и 1190 (LiI); 997 и 1785 (NaF); 801 и 1465 (NaCl); 755 и 1392 (NaBr); 662 и 1304 (NaI); 880 и 1502 (KF); 776 и 1407 (KCl); 735 и 1383 (KBr); 723 и 1330 (KI); 798 и 1408 (RbF); 726 и 1395 (RbCl); 682 и 1352 (RbBr); 642 и 1304 (RbI); 684 и 1253 (CsF); 646 и 1295 (CsCl); 638 и 1297 (CsBr); 622 и 1280 (CsI). В газовой фазе существуют молекулы $Э_2Г_2$, форма плоская ромбическая, d(Li — Г) (пм): 223 (Cl); 235 (Br); 254 (I); ∠ГLiГ (°): 108 (Cl), 110 (Br), 116 (I).

Кристаллогидраты галогенидов: $LiCl \cdot H_2O$, $LiBr \cdot 2H_2O$, $LiI \cdot 3H_2O$; $NaCl \cdot 2H_2O$ (устойчив при $t < 0$ °С); $NaBr \cdot 2H_2O$; $NaI \cdot 2H_2O$; $KF \cdot 2H_2O$; $RbF \cdot 3H_2O$; $RbF \cdot 1{,}5H_2O$; $CsF \cdot {}^2/_3H_2O$; $CsF \cdot 1{,}5H_2O$; другие галогениды кристаллогидратов не образуют. $NaI \cdot 4NH_3$ — строение $[Na(NH_3)_4]^+I^-$, т. пл. +3 °С, разл. при ~25 °С.

Другие соли щелочных металлов рассмотрены также в последующих разделах, посвященных неметаллам.

7.2. ПОДГРУППА IIA (БЕРИЛЛИЙ, МАГНИЙ, КАЛЬЦИЙ, СТРОНЦИЙ, БАРИЙ, РАДИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для всех элементов подгруппы IIA характерна степень окисления +2. Важнейшие соединения этих элементов: BeO, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$; MgO,

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCO_3$; CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCl \cdot 6H_2O$; $CaCO_3$; $Sr(OH)_2$, $SrCO_3$, $Sr(NO_3)_2$; $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Be $6 \cdot 10^{-4}$%, Mg 2,4%, Ca 2,96%, Sr $4{,}0 \cdot 10^{-2}$%, Ba $5 \cdot 10^{-2}$%, Ra $1 \cdot 10^{-10}$%. Таким образом, Mg и Ca широко распространены в природе, Sr и Ba — мало распространены, Be — редкий элемент, Ra в ничтожных количествах сопутствует урану, при распаде которого он образуется.

В свободном состоянии металлы подгруппы IIA не встречаются. Mg и Ca входят в состав многих силикатов и алюмосиликатов, например $2MgO \cdot SiO_2$ — оливин, $MgO \cdot Al_2O_3$ — шпинель, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ — тальк, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — анортит (кальциевый полевой шпат), $CaO \cdot SiO_2$ — волластонит. В результате механического разрушения, гидролиза и действия CO_2 соединения Mg и Ca переходят в речную воду; из рек Mg^{2+} и Ca^{2+} попадают в океан. Морские животные используют соединения кальция для построения своих скелетов и панцирей, которые после смерти организмов падают на дно. В результате образуются залежи $CaCO_3$ — известняка, достигающие иногда огромных размеров. Разновидности природного $CaCO_3$ — мрамор, мел, ракушечник, скелеты кораллов, жемчуг ($CaCO_3$ с малой примесью органических веществ и коллоидно диспергированной воды). В природе встречается также $CaCO_3$ небиологического происхождения. Магний накапливается в морской воде, и при ее испарении образуются месторождения карналлита $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$. В СССР имеются очень большие залежи бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Распространенными минералами являются доломит $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Содержание в природной воде ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} обусловливает ее жесткость. В жесткой воде плохо пенится мыло, которое является смесью натриевых солей стеариновой и пальмитиновой кислот; получающиеся по обменной реакции кальциевые и магниевые соли этих кислот малорастворимы. При нагревании и испарении жесткой воды образуется накипь, состоящая из карбонатов кальция и магния (результат термического разложения растворенных в воде гидрокарбонатов) и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (его растворимость уменьшается при повышении температуры). Применение жесткой воды невозможно в ряде производств (текстильное и др.).

Жесткость принято выражать числом миллиэквивалентов Mg^{2+} и Ca^{2+} в 1 л воды. Воду, содержащую менее 4 мэкв/л, называют мягкой, от 4 до 8 — средней, более 8 — жесткой. Различают временную жесткость, обусловленную содержанием гидрокарбонатов, и постоянную, связанную с присутствием других солей Mg и Ca (сульфаты, хлориды).

Временную жесткость можно устранить нагреванием воды, при этом происходит разложение гидрокарбонатов:

$$Э(HCO_3)_2 \longrightarrow ЭCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

Постоянную жесткость устраняют введением Na_2CO_3 или $Ca(OH)_2$, при этом образуются малорастворимые $CaCO_3$ или $Mg(OH)_2$. Используют также метод ионного обмена — жесткую воду пропускают через слой катионита, обменивающего Na^+ или H^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Для предотвращения образования накипи довольно широко применяют обработку воды магнитным полем. Обычно для этого в трубопровод, питающий

котел водой, встраивают устройство, содержащее постоянный магнит. Обработка магнитным полем не устраняет осадок малорастворимых солей, но он образуется в виде легко удаляемой взвеси, а не плотной корки накипи. Природа и механизм действия магнитного поля пока остаются неясными.

Бериллий встречается в основном в виде редкого, полудрагоценного минерала берилла $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, содержащего обычно примесь Fe^{+3}, которая придает бериллу слабую зеленовато-голубую окраску. Сильно окрашенные голубые кристаллы берилла — драгоценный камень аквамарин. Примесь Cr^{+3} придает бериллу зеленую окраску, это изумруд — самый дорогой после алмаза из драгоценных камней. Разработан метод получения искусственного изумруда при 15 ГПа и 1600 °С.

Наиболее известные минералы стронция и бария являются сульфатами. Это $SrSO_4$ — целестин и $BaSO_4$ — барит. Несколько реже встречаются карбонаты $SrCO_3$ — стронцианит, $BaCO_3$ — витерит.

3. Получение. Первой стадией получения бериллия является вскрытие берилла. Концентрат, содержащий берилл, спекают с известью, последующей обработкой сплава серной кислотой извлекают $BeSO_4$ и из него готовят $Be(OH)_2$. Затем получают оксид BeO, хлорируют его в смеси с углем до $BeCl_2$, Смесь $BeCl_2$ с NaCl (NaCl необходим для снижения температуры плавления и увеличения электропроводности) в расплавленном состоянии (350 °С) подвергают электролизу. Металл, получаемый в виде чешуек, отмывают от электролита и сплавляют в атмосфере аргона.

Применяют также магнийтермическое восстановление фторида бериллия:

$$Mg + BeF_2 \longrightarrow MgF_2 + Be$$

Реакцию проводят в индукционной электрической печи при 1000 °С. Затем полученную массу нагревают до 1300 °С для расплавления бериллия и отделения его от шлака MgF_2.

Изделия из бериллия изготавливают металлокерамическим методом (см. ниже).

Магний в основном получают электролизом расплавов $MgCl_2$ с добавками (в частности, электролизом смеси $MgCl_2$ с KCl — обезвоженного карналлита); используют стальные катоды и графитовые аноды. Иногда для получения Mg применяют реакции:

$$Si + 2MgO + 2CaO \xrightarrow{1200\ ^\circ C} 2CaO \cdot SiO_2 + 2Mg\uparrow$$

$$C + MgO \xrightarrow{2000\ ^\circ C} CO + Mg\uparrow$$

Магний выделяется в виде пара. Смещение равновесия второй реакции в обратную сторону предотвращают быстрым охлаждением пара Mg (закалка равновесия). Образование CO (а не CO_2) в данном и аналогичных ему процессах карботермического восста-

новления обусловлено тем, что при очень высоких температурах равновесие реакции

$$C\,(\text{графит}) + CO_2\,(г) \rightleftarrows 2CO\,(г)$$

смещено вправо ($\Delta S \gg 0$).

Магний можно очищать от примесей перегонкой.

Кальций получают электролизом расплавленного хлорида в смеси с KCl или CaF_2. Используют графитовый анод, в качестве катода применяют жидкий сплав кальция с медью, содержащий в начале процесса 30—35% Ca, а в конце 62—65% Ca. Из полученного сплава отгоняют в вакууме часть кальция и снова вводят сплав в процесс электролиза.

Другим методом получения кальция является алюмотермический:

$$2Al + 6CaO \xrightarrow{t} 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Ca\uparrow$$

Брикеты из CaO и алюминиевого порошка загружают в реторту из хромоникелевой стали и нагревают в вакууме при 1200 °C; выделяющиеся пары кальция конденсируют.

Алюмотермический метод применяют также для получения стронция и бария:

$$2Al + 4SrO(BaO) \longrightarrow SrO(BaO) \cdot Al_2O_3 + 3Sr(Ba)\uparrow$$

В наибольших количествах (сотни тысяч тонн в год) производят магний, кальция получат значительно меньше. Объем производства бериллия сравнительно невелик вследствие дороговизны сырья, хотя потребность в этом металле большая. Бария и стронция, имеющих небольшое применение, производят несколько десятков тонн в год.

4. Свойства. Металлы серебристо-белого цвета, причем блестящими остаются на воздухе только Be и Mg, а Ca, Sr и Ba быстро покрываются пленкой из оксидов и нитридов, которая не обладает защитными свойствами (в отличие от оксидной пленки на поверхности Be и Mg); при хранении на воздухе Ca, Sr и Ba разрушаются. Температуры плавления и твердость металлов подгруппы IIA значительно выше, чем щелочных. Барий по твердости близок к свинцу, но в отличие от последнего при разрезании легко крошится, разделяясь на отдельные кристаллы; бериллий имеет твердость стали, но хрупок. Радий сильно радиоактивен, период полураспада его 1620 лет; подвергаясь α-распаду, он превращается в радон. Некоторые свойства металлов подгруппы IIA указаны в табл. 3.2. Кальций, стронций, барий и радий называют щелочноземельными металлами (во времена алхимии и позднее многие оксиды металлов считали разновидностями земли, «землями»).

Щелочноземельные металлы растворяются в жидком аммиаке, образуя растворы, обладающие металлической проводимостью.

Таблица 3.2. Некоторые свойства металлов подгруппы бериллия

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Be	1284	2450	1,846	$\varphi^\circ(Be^{2+}/Be) = -1,847$
Mg	650	1107	1,74	$\varphi^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2,363$
Ca	851	1482	1,54	$\varphi^\circ(Ca^{2+}/Ca) = -2,87$
Sr	770	1380	2,63	$\varphi^\circ(Sr^{2+}/Sr) = -2,888$
Ba	710	1640	3,76	$\varphi^\circ(Ba^{2+}/Ba) = -2,905$
Ra	960	1140	5,0	$\varphi^\circ(Ra^{+2}/Ra) = -2,92$

При испарении из них аммиака при низкой температуре выделяются кристаллические комплексы $[Э(NH_3)_6]^0$ с металлическим блеском (похожи на бронзу), имеющие электронную проводимость.

В парообразном состоянии Be и его аналоги одноатомны (в молекулах $Э_2$ валентные электроны находились бы в равном числе на связывающих и разрыхляющих орбиталях).

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов IIA-подгруппы ns^2. Поскольку заряд ядра атомов этих элементов на единицу больше, чем у щелочных металлов тех же периодов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, это обусловливает более высокие энергии ионизации атомов и меньшую химическую активность бериллия и его аналогов по сравнению со щелочными металлами. Другой причиной меньшей активности бериллия и его аналогов является бо́льшая прочность их кристаллических решеток.

Металлы подгруппы IIA — сильные восстановители.

Значения φ° для бериллия и его аналогов близки к значениям φ° для элементов подгруппы лития, хотя энергии ионизации атомов элементов подгруппы IIA значительно больше, чем для щелочных металлов, но это различие в энергиях ионизации компенсируется более высокими энергиями гидратации катионов элементов подгруппы IIA.

Наблюдается четкий параллелизм в изменении различных свойств элементов в рядах Li — Cs и Be — Ba, два примера этого представлены на рис. 3.2 и 3.3.

Доля ковалентной связи в соединениях элементов подгруппы IIA значительно больше, чем в соединениях щелочных металлов. Наиболее значительна она в галогенидах бериллия, которые по свойствам являются промежуточными между соединениями металлов и неметаллов. Галогениды бериллия (за исключением наиболее ионного BeF_2) испаряются при 400—500 °С и в расплавленном состоянии мало ионизированы (электропроводность жидкого $BeCl_2$ в $\sim$1000 раз меньше, чем жидкого NaCl).

Для солей рассматриваемых элементов характерно образование кристаллогидратов и кристаллосольватов. Известен также ряд

других комплексов $Э^{2+}$. Их прочность обычно уменьшается при переходе от Be^{2+} к Ba^{2+}.

Гидратированные ионы бериллия и его аналогов, как и других *s*- и *p*-элементов, бесцветны. Средние значения координационных чисел ионов Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} в разбавленных водных растворах, по-видимому, близки соответственно к 4, 6, 7, 8, 8. Большинство соединений элементов группы IIA также бесцветно (если бесцветен анион). Соли Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, содержащие анион сильной кислоты, гидролизу не подвергаются.

Бериллий существенно отличается от остальных элементов группы IIA — сказывается малый радиус r_i и большое значение ионного потенциала Z/r_i (где Z — заряд иона), а также наличие в ионе Be^{2+} лишь одной (гелиевой) электронной оболочки. Значительное поляризующее действие Be^{2+} на анион приводит к тому, что в соединениях бериллия появляется значительная доля ковалентной связи.

Химические свойства бериллия во многом сходны со свойствами алюминия (диагональное сходство в периодической системе), в частности, как и Al, бериллий растворяется в растворах щелочей, но не подвергается действию концентрированной HNO_3 (пассивируется). Поэтому Be долгое время считали трехвалентным и приписывали ему неправильную атомную массу. Эту ошибку исправил Д. И. Менделеев при открытии периодического закона.

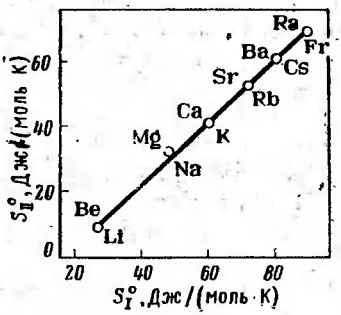


Рис. 3.2. Взаимосвязь между стандартными энтропиями элементарных веществ подгрупп IA и IIA.

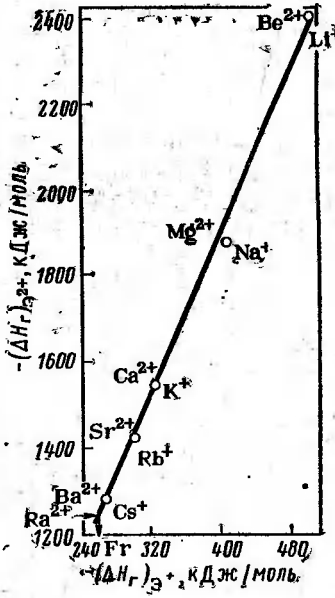


Рис. 3.3. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями гидратации ионов элементов подгрупп IA ($Э^+$) и IIA ($Э^{2+}$).

5. Соединения. Кальций, стронций и барий при нагревании легко реагируют с водородом, образуя гидриды $ЭH_2$. Это кристаллические вещества, окисляющиеся на воздухе и реагирующие с водой, например:

$$CaH_2\,(к) + O_2\,(г) = Ca(OH)_2\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -328\ кДж$$

$$CaH_2\,(к) + 2H_2O\,(ж) = Ca(OH)_2\,(к) + 2H_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -272\ кДж$$

Магний образует гидрид MgH_2 при действии водорода на металл при высоком давлении в присутствии катализатора (I_2); можно получать MgH_2 также, действуя гидридом лития на магнийалкилы, растворенные в эфире. Бериллий непосредственно с водородом не взаимодействует, гидрид бериллия получают по реакции в эфирном растворе:

$$BeCl_2 + 2LiH \longrightarrow BeH_2 + 2LiCl$$

Гидриды бериллия и магния — твердые вещества, разлагающиеся при слабом нагревании на металл и водород. Это полимерные соединения, их формулы часто записывают $(BeH_2)_n$ и $(MgH_2)_n$. Термическая стабильность $ЭH_2$ увеличивается в ряду BeH_2 — CaH_2 и немного уменьшается при переходе к BaH_2.

Сродство к кислороду у бериллия и его аналогов очень велико — ΔG°_f оксидов этих элементов отрицательны и имеют абсолютное значение более 500 кДж/моль. Магний в виде порошка или ленты горит на воздухе ослепительно ярким пламенем. Вследствие большого абсолютного значения $\Delta G^\circ_f(MgO) = -569$ кДж/моль, а так же доступности магния, его широко используют для получения многих простых веществ, например:

$$3Mg\,(к) + B_2O_3\,(к) = 3MgO\,(к) + 2B\,(ам); \qquad \Delta G^\circ = -523\ кДж$$

Восстановительная активность магния настолько велика, что магниевая лента горит в атмосфере CO_2:

$$2Mg + CO_2 \longrightarrow 2MgO + C$$

В промышленности и лаборатории оксиды элементов подгруппы IIA получают не из металлов, а термическим разложением их карбонатов или гидроксидов. BaO удобно также получать нагреванием нитрата. Оксиды ЭО — твердые, тугоплавкие соединения. Их химическая активность увеличивается при переходе от BeO к BaO. На компактный оксид BeO при комнатной температуре не действуют вода, кислоты и щелочи, MgO легко реагирует с кислотами, CaO бурно взаимодействует не только с кислотами, но и с водой, BaO еще более реакционноспособен.

При нагревании BaO в присутствии кислорода образуется пероксид бария:

$$BaO\,(к) + {}^1/_2O_2\,(г) = BaO_2\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -21\ кДж$$

Так как для этого процесса $\Delta S < 0$ ($\Delta S^\circ = -105$ Дж/К), то лишь при сравнительно невысоких температурах (до $\approx 600\,^\circ C$) реакция

протекает вправо, но уже при ≈800 °С она интенсивно идет влево. Таким образом, нагревая BaO на воздухе, можно поглощать кислород и при более сильном нагревании BaO_2 выделять кислород в чистом виде, а образующуюся BaO снова вводить в реакцию. В прошлом веке этот процесс применяли в промышленности для получения кислорода из воздуха (метод Брина).

Пероксиды других металлов подгруппы IIA получают, действуя концентрированным пероксидом водорода H_2O_2 на гидроксиды. Стабильность $ЭO_2$ уменьшается при переходе от BaO_2 к MgO_2 (BeO_2 неизвестен).

В воде $ЭO_2$ малорастворимы, они подвергаются сильному гидролизу и разлагаются даже слабыми кислотами, образуя соль металла и H_2O_2. Для получения H_2O_2 раньше использовали реакцию:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

Взаимодействие с водой термодинамически возможно для всех рассматриваемых металлов:

$$Э + 2H_2O \longrightarrow Э(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Однако Be покрыт настолько прочной пленкой оксида, что не реагирует с H_2O (г) даже при температуре красного каления. Магний устойчив в холодной воде, но интенсивно взаимодействует с кипящей водой. Ca, Sr, Ba быстро реагируют с H_2O, скорость реакции бария примерно такая же, как для лития.

Гидроксиды элементов подгруппы IIA $Э(OH)_2$ более слабые основания, чем гидроксиды щелочных металлов. Основные свойства гидроксидов увеличиваются от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$: $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ — слабые основания, $Ba(OH)_2$ — щелочь. Усиление основных свойств от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ проявляется и в том, что для реакции

$$Э(OH)_2\,(к) + CO_2\,(г) = ЭCO_3\,(к) + H_2O\,(ж)$$

ΔG° составляет (кДж) ~25 [$Be(OH)_2$], −38 [$Mg(OH)_2$], −75 [$Ca(OH)_2$], −110 [$Sr(OH)_2$], −147 [$Ba(OH)_2$]. На примере этих реакций можно также проиллюстрировать параллелизм в свойствах соединений подгрупп IIA и IA (рис. 3.4). Растворимость $Э(OH)_2$ увеличивается при переходе от $Be(OH)_2$ к $Ba(OH)_2$ — для $Be(OH)_2$ она ничтожно мала, а для $Ba(OH)_2$ составляет при 20 °С около 40 г/л.

Гидроксид магния растворяется в растворе NH_4Cl, при этом происходит реакция:

$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Протекание данного процесса слева направо обусловлено тем, что $Mg(OH)_2$ более сильное основание, чем NH_4OH, диссоциацию которого подавляет NH_4Cl; кроме того, протеканию реакции направо способствует образование в растворе комплексов $[MgCl_3]^-$ и

$[[MgCl_4]^{2-}$. В химическом анализе пользуются добавлением NH_4Cl для предотвращения образования осадка $Mg(OH)_2$, когда это нежелательно. Металлический Mg бурно реагирует с водой при добавлении NH_4Cl с выделением водорода, так как NH_4Cl растворяет защитную пленку $Mg(OH)_2$ на поверхности металла.

Обезвоживание гидроксидов в ряду $Be(OH)_2$ — $Ba(OH)_2$

$$Э(OH)_2 \xrightarrow{t} ЭО + H_2O$$

требует повышения температуры. $Э(OH)_2$ образуются из ЭО с меньшим выделением энергии, чем гидроксиды щелочных металлов ЭОН из $Э_2O$, это объясняется большей энергией образования кристаллических структур ЭО. Поэтому $Э(OH)_2$ термически менее стабильны — они теряют воду до плавления (в подгруппе щелочных металлов дегидратация до плавления наблюдается только у LiOH).

Металлы подгруппы IIA легко растворяются в кислотах с образованием соли и выделением водорода. Среди продуктов взаимодействия с разбавленной HNO_3 значительную долю составляет NH_4NO_3:

$$4Э + 10HNO_3 \longrightarrow 4Э(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

При действии разбавленной HNO_3 на магний и его аналоги выделяется также в больших количествах водород. Бериллий взаимодействует с щелочами:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$$

Бериллий и его аналоги при нагревании с галогенами образуют галогениды $ЭГ_2$. Их получают также, действуя HГ на металл или $Э(OH)_2$. $ЭГ_2$ — кристаллические вещества (BeF_2 существует также в виде стекловидной массы), большинство их очень хорошо растворяется в воде (практически нерастворимы фториды Mg, Ca, Sr, Ba); образуют кристаллогидраты. Чистые безводные галогениды Mg и Ca нельзя получить нагреванием на воздухе гидратированных солей, так как при этом происходит гидролиз соли и получается продукт, содержащий примесь оксогалогенида, например Mg_2OCl_2. Обычно безводные $ЭГ_2$ получают, нагревая кристаллогидраты этих солей в токе галогенводорода. Еще более подвержены гидролизу галогениды бериллия. Безводные галогениды Be получают, действуя $Г_2$ или HГ на металл при высокой температуре.

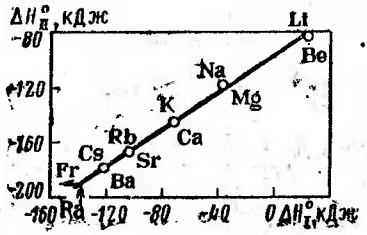


Рис. 3.4. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями реакций $Э(OH)_2$ (к) + CO_2 (г) = = $ЭCO_3$ (к) + H_2O (ж) (*I*) и $2ЭOH$ (к) + CO_2 (г) = = $Э_2CO_3$ (к) + H_2O (ж) (*II*).

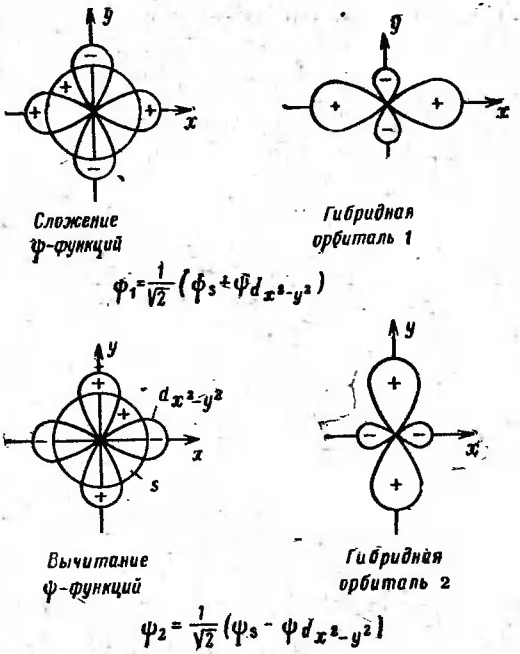


Рис. 3.5. Построение гибридных *sd*-орбиталей из *s*- и *d*-орбиталей.

Существующие при высокой температуре в газовой фазе молекулы $BeГ_0$ линейны. Их структура объясняется *sp*-гибридизацией валентных орбиталей атома Be. Можно было ожидать, что молекулы $ЭГ_2$ аналогов бериллия имеют ту же конфигурацию. Так считали до 1963 г., когда было обнаружено, что некоторые молекулы $ЭГ_2$ изогнуты. Это установили по поведению пучка молекул $ЭГ_2$ в неоднородном электрическом поле. Оказалось, что пучки молекул некоторых $ЭГ_2$ испытывают отклонение, следовательно, дипольный момент этих молекул не равен нулю, что может быть обусловлено только их угловой формой. Изогнутыми оказались молекулы MgF_2, CaF_2, SrF_2, $SrCl_2$ и все $BaГ_2$; остальные молекулы $ЭГ_2$ линейны.

Угловую форму молекул некоторых $ЭГ_2$ объясняют *sd*-гибридизацией. У атома Be валентные электроны находятся во втором слое, где нет *d*-орбиталей, поэтому для него *sd*-гибридизация невозможна. У следующих за Be элементов с ростом порядкового номера уменьшается различие энергий переходов $ns \rightarrow np$ и $ns \rightarrow nd$ (в кДж/моль):

	Mg	Ca	Sr	Ba
sp-Состояние	~230	180	167	146
sd-Состояние	~293	243	159	109

и становится все более вероятным вклад *d*-состояний в образование связи. Рис. 3.5 иллюстрирует образование *sd*-гибридных орбиталей; видно, что угол между осями электронных облаков этих орбиталей равен 90°.

При взаимодействии металлов подгруппы IIA с серой образуются сульфиды ЭS. Удобнее их получать восстановлением сульфатов $ЭSO_4$ углем:

$$BaSO_4 + 4C \xrightarrow{t} BaS + 4CO$$

Сульфиды ЭS подвержены гидролизу:

$$ЭS + 2H_2O \longrightarrow Э(OH)_2 + H_2S$$

Он усиливается в ряду BaS — BeS; BeS и MgS гидролизуются полностью.

Рассматриваемые металлы реагируют с азотом почти так же интенсивно, как и с кислородом [для MgO $\Delta G_f^\circ = -569$ кДж/моль, для Mg_3N_2 $\Delta G_f^\circ = -401$ кДж/моль]. Значительное количество

нитрида магния наряду с оксидом образуется при горении магния на воздухе. Нитриды $Э_3N_2$ — тугоплавкие кристаллические вещества. Они необратимо гидролизуются:

$$Э_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Э(OH)_2 + 2NH_3$$

Карбиды элементов подгруппы IIA получают при высокотемпературном взаимодействии (электропечь) ЭО с углеродом, например:

$$CaO + 3C \xrightarrow{\sim 2000\ ^\circ C} CaC_2 + CO$$

Рассматриваемые металлы образуют карбиды различного состава и строения. Так, известны Be_2C, Mg_2C_3, BeC_2, MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2. Карбиды необратимо гидролизуются:

$$Be_2C + 4H_2O \longrightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + CH_3{-}C{\equiv}CH$$

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Таким образом, первый карбид является производным метана (в этом бериллий сходен с алюминием), второй — аллилена, третий — ацетилена. Наибольшее практическое значение имеет карбид кальция, который используют для получения ацетилена и в других химических процессах. Кристаллическая решетка CaC_2 аналогична решетке NaCl: в ее узлах попеременно расположены атомы Ca и группы C_2 (рис. 3.6).

Многие соли элементов подгруппы IIA мало растворимы в воде. К ним относятся сульфаты (кроме $BeSO_4$ и $MgSO_4$), карбонаты, оксалаты, фосфаты, арсенаты, фториды (кроме BeF_2). С ростом порядкового номера элемента растворимость солей и склонность к образованию кристаллогидратов обычно снижаются. Незначительной растворимостью $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, оксалатов Ca, Sr, Ba, $BaSO_4$, $BaCrO_4$ и CaF_2 пользуются в аналитической химии для обнаружения и количественного определения соответствующих катионов и анионов.

Нитраты металлов подгруппы IIA хорошо растворимы; их термическая устойчивость возрастает от Be к Ba. Сульфаты Ca, Sr, Ba, Ra — одни из наименее растворимых соединений данных металлов. Их растворимость снижается при переходе от $CaSO_4$ к $BaSO_4$.

Карбонаты элементов подгруппы IIA получают действием CO_2 на гидроксиды или обменными реакциями солей $Э^{2+}$ в растворах с карбонатами щелочных металлов. Карбонаты Be и Mg легко гидролизуются, образуя основные карбонаты. Основные карбонаты Be имеют переменный состав, Mg образует $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, легко отщепляющий одну молекулу H_2O. Средние карбонаты Mg и

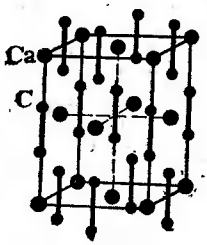


Рис. 3.6. Кристаллическая решетка карбида кальция.

Ве могут быть получены из водного раствора только при наличии избытка CO_2. Ниже 16 °С выделяется $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, при более высокой температуре — кристаллогидраты $MgCO_3$ с тремя или одной молекулой H_2O. Карбонат бериллия осаждается в виде $BeCO_3 \cdot 4H_2O$. Карбонаты Ca, Sr, Ba выделяются из растворов без кристаллизационной воды.

При действии CO_2 (избыток) на осадок карбоната кальция он растворяется, образуя гидрокарбонат:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

В меньшей степени аналогичная реакция идет с карбонатом магния. Гидрокарбонаты $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$ существуют только в растворе.

При нагревании карбонаты разлагаются:

$$ЭCO_3 \rightleftarrows ЭO + CO_2$$

В больших масштабах данную реакцию проводят с $CaCO_3$ для получения CaO и CO_2. Константа равновесия этого процесса $K_p = p_{CO_2}$. Таким образом, каждой температуре отвечает определенное равновесное давление CO_2 над карбонатом, которое увеличивается с повышением температуры. Температурой разложения карбонатов $ЭCO_3$ считают ту, при которой $p_{CO_2} = 101$ кПа.

Термическая устойчивость карбонатов при переходе от $BeCO_3$ к $BaCO_3$ возрастает — крупные катионы $Э^{2+}$ слабо оттягивают кислород от аниона CO_3^{2-}. Так, температуры разложения карбонатов Mg, Ca, Sr и Ba равны соответственно 350, 825, 1350 и 1450 °С. Эту закономерность подтверждают значения ΔG° термической диссоциации карбоната (кДж/моль); —21 ($BeCO_3$); 66 ($MgCO_3$); 130 ($CaCO_3$); 183 ($SrCO_3$); 218 ($BaCO_3$). Видно, что при стандартных условиях $BeCO_3$ термодинамически неустойчив. Карбонаты $ЭCO_3$ менее стабильны, чем карбонаты щелочных металлов — сказывается различие в заряде и радиусе катиона. Так, если для $CaCO_3$ ΔG° термической диссоциации равно 130 кДж/моль, то для K_2CO_3 оно составляет 351 кДж/моль. Из карбонатов можно получать оксиды не только за счет их разложения, но и по реакциям, которые происходят при более низкой температуре:

$$C + ЭCO_3 \longrightarrow 2CO + ЭO$$

Это обусловлено действием энтропийного фактора — выделяются 2 моль газообразного CO. Так, например, для реакций

$$CaCO_3\,(к) = CaO\,(к) + CO_2\,(г)$$

$$C\,(графит) + CaCO_3\,(к) = 2CO\,(г) + CaO\,(к)$$

ΔS° равны соответственно 159 и 335 Дж/К (хотя ΔG°_{298} составляют 130 и 251 кДж).

Несмотря на то, что для реакции

$$BaCO_3 = BaO + CO_2$$

ΔG°_{298} значительно меньше, чем для реакции

$$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + {}^1/_2O_2$$

однако вторая реакция протекает легче, так как $\Delta S^\circ_2 \gg \Delta S^\circ_1$.

В заключение рассмотрим особенности химических свойств бериллия и магния.

Как указывалось выше, в соединениях бериллия имеется значительная доля ковалентной связи. Это проявляется в сравнительно небольшой электропроводности их расплавов (даже BeF_2), в гидролизе солей по катиону, в растворимости ряда соединений Be в органических растворителях. В кристаллах, растворах, комплексах (в том числе существующих в газовой фазе) атом Be имеет координационное число 4. С лигандами он образует 4 химические связи, которые близки к ковалентным, две из них — донорно-акцепторные. Расположение связей тетраэдрическое, что свидетельствует о sp^3-гибридизации валентных орбиталей атома Be.

Гидроксид бериллия амфотерен, в кислой и щелочной средах он образует комплексы:

$$Be(OH)_2 + 2H^+ + 2H_2O \longrightarrow [Be(H_2O)_4]^{2+}$$

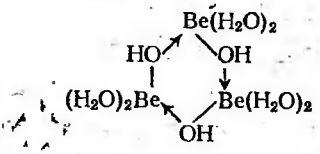
$$Be(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}$$

Аналогичные процессы протекают в расплавах:

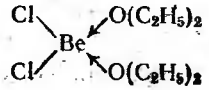
$$BeO + SiO_2 \xrightarrow{t} BeSiO_3$$

$$BeO + Na_2O \xrightarrow{t} Na_2BeO_2$$

Гидроксобериллаты устойчивы только в сильнощелочных растворах, в нейтральной среде они почти нацело гидролизуются. Гидролизу подвергается также ион $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, при этом образуются различные продукты, в том числе и полиядерные комплексы $(Be_2OH)^{3+}$, $(BeOH)_3^{3+}$ и др. Предполагают, что $(BeOH)_3^{3+}$ гидратирован и имеет циклическое строение:



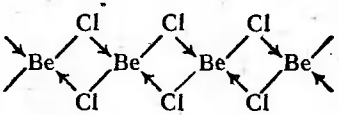
Бериллий проявляет склонность к комплексообразованию. Известно много сольватов солей Be с различными органическими растворителями. Например, $BeCl_2$ хорошо растворяется в диэтиловом эфире и образует кристаллический сольват



С фторидами других металлов BeF_2 образует прочные фтороберриллаты:

$$2NaF + BeF_2 \xrightarrow{t} Na_2[BeF_4]$$

Фтороберриллаты щелочных металлов стабильнее, чем щелочноземельных. С увеличением радиуса катиона их стойкость возрастает: $Mg[BeF_4]$ не образуется, а $Ba[BeF_4]$ плавится без разложения. Одна из форм кристаллического $BeCl_2$ имеет структуру, состоящую из полимерных цепей



Такая структура сохраняется и в паре $BeCl_2$, в нем при температуре кипения содержится около 20% молекул Be_2Cl_4.

Магний, как уже отмечалось, проявляет некоторое сходство с литием. Для Mg и Li характерны нестабильность пероксидов, легкость получения нитридов, образование кристаллогидратов хорошо растворимых солей. Катионы Li^+ и Mg^{2+} одинаково ведут себя во многих аналитических реакциях. О сходстве свойств соединений магния и лития свидетельствует зависимость, приведенная на рис. 3.7. Как следует из рис. 3.7, для каждого однотипного соединения

$$\Delta G_f^\circ(Li) \approx {}^1/_2\,\Delta G_f^\circ(Mg)$$

Магний проявляет также некоторое сходство с цинком; оба элемента имеют близкие атомные и ионные радиусы, дают растворимые сульфаты $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, их хлориды очень хорошо растворимы в воде.

Во всех богатых водой кристаллогидратах солей магния ион Mg^{2+} окружен 6 молекулами H_2O. Такое же строение имеет гидратный комплекс в карналлите $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, поэтому более точная запись его формулы будет $K[Mg(H_2O)_6]Cl_3$.

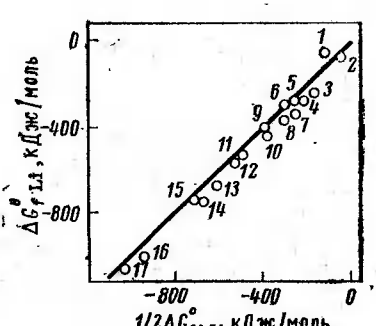


Рис. 3.7. Взаимосвязь между изменениями стандартной энергии Гиббса образования аналогичных соединений магния и лития:
1—Mg_3N_2 и Li_3N; *2*—MgH_2 и LiH; *3*—MgI_2 и LiI; *4*—Mg^{2+} (р) и Li^+ (р); *5*—MgO_2 и Li_2O_2; *6*—MgO и Li_2O; *7*—$MgBr_2$ и LiBr; *8*—$MgCl_2$ и LiCl; *9*—$Mg(OH)_2$ и LiOH; *10*—$Mg(NO_3)_2$ и $LiNO_3$; *11*—$MgCO_3$ и Li_2CO_3; *12*—MgF_2 и LiF; *13*—$MgSO_4$ и Li_2SO_4; *14*—$MgSiO_3$ и Li_2SiO_3; *15*—$MgTiO_3$ и Li_2TiO_3; *16*—$MgSiO_4$ и Li_2SiO_4; *17*—$MgAl_2O_4$ и $LiAlO_2$. Прямая линия отвечает равенству $\Delta G_f^\circ(Li) = \Delta G_f^\circ(Mg)$.

Соли Mg^{2+} гидролизуются, в результате в растворе образуются ионы $MgOH^+$, $[Mg_2(OH)]^{3+}$, $[Mg_4(OH)_4]^{4+}$ и др.

Соединения бериллия исключительно ядовиты, вызывают тяжелое заболевание бериллоз. Совершенно недопустимо попадание этих соединений на кожу и в дыхательные пути. Ядовиты также соли бария (кроме практически нерастворимых).

6. Применение. Бериллий ввиду его легкости, твердости и коррозионной стойкости широко используют в космической технике. В атомной промышленности бериллий применяют в отражателях и замедлителях нейтронов. Этому благоприятствуют малые масса атомов и сечение захвата нейтронов. Кроме того, при бомбардировке Be α-частицами происходит ядерная реакция

$$^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{12}_{6}C + {}^{1}_{0}n$$

и в реакторе появляются дополнительные нейтроны. Широкому применению Be в других областях препятствует его высокая стоимость.

В большем масштабе используют различные бериллиевые сплавы, в частности сплав меди с 2% (масс.) Be — бериллиевую бронзу, обладающую твердостью стали и очень высокой химической и механической стойкостью. Из бериллиевых сплавов изготовляют ответственные детали в химическом машиностроении (лопасти дробилок и мельниц), неискрящий инструмент; их используют в самолето- и автомобилестроении, в электротехнической и электронной промышленности и других областях.

Магний в значительных количествах используют для получения других металлов (Ti, U, редкоземельные элементы и др.). В металлотермических процессах, в частности для получения U, применяют также кальций. Большое практическое значение имеют магниевые сплавы (кроме магния они содержат Al, Mn, Zn, Zr, редкоземельные металлы и другие добавки). Это самые легкие конструкционные материалы ($\rho \approx 2$ г/см^3), их главный потребитель — авиационная промышленность. Недостатком магниевых сплавов является их сравнительно малая коррозионная стойкость (магний — очень активный металл). Магний применяют также в органических синтезах (реакция Гриньяра и др.).

Барий, который реагирует со всеми газами кроме благородных, используют в качестве геттера — поглотителя остатков газов в вакуумных приборах.

Широкое применение нашли многие соединения металлов подгруппы IIA.

Оксид бериллия (т. пл. 2580 °C) является одним из лучших огнеупорных материалов. В качестве огнеупора более широко применяют менее дорогой MgO (т. пл. 2850 °C). Оксид магния — один из немногих огнеупоров, устойчивых к действию расплавленных щелочей. Промышленностью выпускаются разнообразные

керамические * изделия (трубы, стаканы, тигли) из BeO и MgO.

В огромных масштабах соединения кальция и магния применяют в строительстве в качестве вяжущих веществ.

Еще в глубокой древности для скрепления кирпичной или каменной кладки применяли «известковый раствор» — смесь $Ca(OH)_2$, SiO_2 (песок) и воды. Постепенно реагируя с CO_2 (из воздуха) и SiO_2, гидроксид кальция образует очень прочную массу, состоящую из карбоната и силикатов кальция. Процесс твердения идет медленно, что является недостатком «известкового раствора». Сейчас им пользуются редко, применяют в основном «цементный раствор».

Другим давно известным вяжущим материалом является алебастр, состоящий из $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ и высокодисперсного $CaSO_4$. Его получают частичным обезвоживанием (при $\sim 160\,^\circ C$) гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При добавлении воды к алебастру снова образуется $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, кристаллы которого переплетаются, образуя прочную массу. На основе алебастра делают штукатурку. Используют также гипсобетон, содержащий кроме затвердевшего гипса различные наполнители. Механическая прочность гипсобетона меньше, чем у бетона на основе цемента, но он гораздо дешевле.

Из соединений магния готовят магнезиальный цемент — смесь очень концентрированного раствора $MgCl_2$ с MgO, при твердении которого образуется неорганический полимер, имеющий строение $HOMgO(—Mg — O —)_nMgCl$. Из магнезиального цемента (с различными наполнителями) делают фибролитовые плиты, подоконники и ступеньки лестниц в домах.

Наиболее широко используемым вяжущим материалом является обычный цемент (портландцемент). В СССР его производят более 100 млн. т в год.

Для получения обычного цемента известково-глинистую породу (мергель) или смесь глины с известняком $CaCO_3$ и песком SiO_2 прокаливают во вращающейся печи при $\sim 1500\,^\circ C$. Из печи выходит плотная спекшаяся масса — цементный клинкер, состоящий из оксидов CaO [$\sim 60\%$ (масс.)], SiO_2 ($\sim 20\%$), Al_2O_3 ($\sim 10\%$) и других ($\sim 10\%$). Клинкер размалывают в тонкий порошок — цемент.

Цемент, смешанный с водой, твердеет, при этом происходит множество различных процессов, в том числе:

$$3CaO \cdot SiO_2 + 5H_2O \longrightarrow Ca_2SiO_4 \cdot 4H_2O + Ca(OH)_2$$

$$Ca_2SiO_4 + 2H_2O \longrightarrow Ca_2SiO_4 \cdot 2H_2O$$

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O \longrightarrow Ca_3(AlO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

* Керамика — это изделия, изготовленные из обожженной глины. Однако данный термин обобщили на любые изделия, получаемые обжигом высокодисперсных веществ. Появилась керамика из чистых оксидов, нитридов и других соединений, а также металлокерамика — материалы, полученные спеканием металлических порошков.

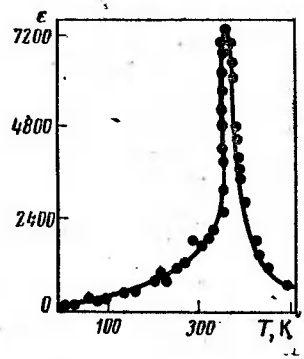


Рис. 3.8. Зависимость диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры.

Образовавшийся по первой реакции $Ca(OH)_2$ под действием CO_2 из воздуха постепенно превращается в $CaCO_3$.

Большое практическое значение имеют многие другие соединения магния и кальция; отметим лишь некоторые. Гашеная известь $Ca(OH)_2$, получаемая обжигом известняка $CaCO_3$ и «гашением» CaO водой — самое дешевое сильное основание, применяется для получения соды, NaOH и во многих других производствах. Широко используют магнийсодержащие минералы: асбест $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и тальк $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. Всем известно применение мрамора $CaCO_3$. Из карбида кальция получают ацетилен. Хлорную известь $CaOCl_2$ применяют как окислитель в синтезах и для дезинфекции. Хлорид кальция используют в лабораторной практике как осушитель. $SrCO_3$ и SrO в больших количествах применяют при очистке сахара. $BaSO_4$ в смеси с ZnS используют как пигмент (литопон).

Важное применение нашел титанат бария $BaTiO_3$. Это вещество с особыми диэлектрическими свойствами. Обычно диэлектрическая проницаемость ε неполярных веществ составляет величину порядка 10, полярных веществ — до 100. Однако имеются вещества, обладающие очень большим значением ε. Это сегнетоэлектрики (название происходит от сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ — гидрата калиевонатриевой соли винной кислоты). Они характеризуются сочетанием высокой диэлектрической проницаемости и наличия в них самопроизвольно поляризующихся областей (т. е. поляризующихся в отсутствие электрического поля). Они же являются пьезоэлектриками, т. е. в них возникает разность потенциалов под влиянием давления (и наоборот — они деформируются при действии электрического поля). К числу таких веществ относится титанат бария. Его получают по реакции:

$$BaCO_3 + TiO_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C} BaTiO_3 + CO_2$$

Титанат бария отличается большой механической прочностью и влагостойкостью. У некоторых солей ε больше, чем у $BaTiO_3$, однако последний обладает сегнетоэлектрическими свойствами в очень широком интервале температур (рис. 3.8). Сегнетоэлектрики широко используются в радиоэлектронике (конденсаторы, генераторы переменной частоты, умножители частоты).

$w = 0$

Металлы. Be — реш. Mg, d(Be — Be) = 228 пм; Mg — реш. гексагональная плотнейшая упаковка (структурный тип Mg), d(Mg — Mg) = 320 пм; α-Ca — реш. Cu, d(Ca — Ca) = 394 пм, α-Ca $\xrightarrow{464\ °C}$ β-Ca [реш. Mg, d(Ca — Ca) = = 398 пм]; α-Sr — реш. Cu, d(Sr — Sr) = 430 пм, α-Sr $\xrightarrow{215\ °C}$ β-Sr [реш. Mg, d(Sr — Sr) = 431 пм] $\xrightarrow{605\ °C}$ γ-Sr [реш. α-Fe, d(Sr — Sr) = 419 пм].

$w = +2$

Гидриды. BeH_2 — твердый полимер, нерастворим в диэтиловом эфире, разлагается при 100—240 °C (в зависимости от условий получения); MgH_2 в активной форме — порошок, разл. при ~300 °C, воспламеняется на воздухе, бурно реагирует с водой, получается действием $LiAlH_4$ на R_2Mg в среде эфира; MgH_2 в неактивной форме устойчив на воздухе, медленно реагирует с H_2O, получается действием H_2 на Mg (под давлением), реш. рутила; CaH_2, SrH_2, BaH_2 — реш. $PbCl_2$ (к. ч. 9), d(Ca — H) = 232 пм (7 связей) и 285 пм (2 связи).

Оксиды. BeO — реш. вюртцита, d(Be — O) = 164 пм, т. пл. 2580 °C, т. кип. 4260 °C, в газовой фазе находятся молекулы BeO, d(Be — O) = 133 пм, и циклы $(BeO)_n$; MgO, CaO, SrO, BaO — реш. NaCl; MgO — т. пл. 2850 °C, т. кип. 3600 °C; CaO — т. пл. 2614 °C, т. кип. 2850 °C; SrO — т. пл. 2430 °C, BaO — т. пл. 1923 °C; т. кип. ~2000 °C, в газовой фазе находятся молекулы ЭО, d(Mg — O) = 175 пм, d(Ba — O) = 194 пм, для SrO и BaO μ равно соответственно $3{,}0 \cdot 10^{-29}$ и $2{,}67 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Пероксиды. $ЭO_2$ — реш. CaC_2, d(O — O) = 149 пм, диамагнитны; MgO_2 разл. при 20 °C; CaO_2 разл. при 380 °C, образует кристаллогидрат с $8H_2O$ и пероксогидраты с 0,5 и $2H_2O_2$; SrO_2 разл. при 480 °C, образует кристаллогидрат с $8H_2O$ и пероксогидраты с 1 и $2H_2O_2$; BaO_2 разл. при 790 °C, образует кристаллогидрат с $8H_2O$ и пероксогидраты с 1 и $2H_2O_2$. Надпероксид $Ba(O_2)_2$ (к) — желто-зеленый, разл. при 50 °C, парамагнитен.

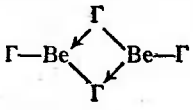
Гидроксиды. $Be(OH)_2 \cdot xH_2O$ — ПР = 10^{-22}; $Mg(OH)_2$ разл. при 100 °C, ПР = 10^{-11}; $Ca(OH)_2$ разл. при 580 °C, ПР = 10^{-5}; $Sr(OH)_2$ — т. пл. 375 °C, разл. при 710 °C, образует кристаллогидраты с 1, 2, $8H_2O$, ПР = 10^{-4}; $Ba(OH)_2$ — т. пл. 408 °C, р. в H_2O (3,7 г на 100 г H_2O при 20 °C).

Сульфиды. MgS, CaS, SrS, BaS — реш. NaCl, d(Ca — S) = 284 пм, d(Sr — S) = 300 пм, d(Ba — S) = 318 пм, d(Ra — S) = 329 пм. В молекулах ЭS (в газовой фазе): d(Ca — S) = 227 пм, d(Sr — S) = 242 пм, d(Ba — S) = 251 пм; для BAS (г) μ = $3{,}63 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Т. пл. ЭS > 1000°. BaS образует кристаллогидрат с $6H_2O$.

Известен ряд полисульфидов.

Гидросульфиды. $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$ разл. при 15 °C; $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$ разл. при 50 °C, хорошо р. в H_2O.

Галогениды. BeF_2 — стекловидная фаза или кристаллы, реш. SiO_2, т. пл. 801 °C, т. кип. 1327 °C; $BeCl_2$, $BeBr_2$, BeI_2 — реш. (структурный тип SiS_2) состоит из цепей тетраэдров $[BeГ_4]$ (sp^3-гибридизация); $BeCl_2$ — т. пл. 425 °C, т. кип. 520 °C; $BeBr_2$ — т. пл. 509 °C, возг.; BeI_2 — т. пл. 480 °C, возг. Известны кристаллогидраты $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $BeBr_2 \cdot 4H_2O$, $BeI_2 \cdot 4H_2O$. В парах $BeГ_2$ содержатся линейные молекулы (sp-гибридизация) и димеры



(sp^2-гибридизация).

В молекулах BeF_2 в газовой фазе: $d(Be-F)=140$ пм, $d(Be-Cl)=175$ пм, $d(Be-Br)=191$ пм, $d(Be-I)=210$ пм. Расплавы BeF_2 вязки и плохо проводят ток. BeF_2 образуют многочисленные аддукты $BeF_2 \cdot L_2$ и $BeF_2 \cdot L$ (где L — электронодонорные молекулы).

MgF_2 — реш. рутила, т. пл. 1396 °С, т. кип. 2260 °С, ПР $= 10^{-9}$; $MgCl_2$ — реш. $CdCl_2$, т. пл. 714 °С, т. кип. 1418 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $MgBr_2$ — реш. CdI_2, т. пл. 710 °С, т. кип. 1430 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $MgBr_2 \cdot 6H_2O$; MgI_2 — реш. CdI_2, т. пл. 700 °С, образует кристаллогидрат $MgI_2 \cdot 8H_2O$. В молекулах MgF_2 в газовой фазе: $d(Mg-F)=177$ пм, $d(Mg-Cl)=218$ пм, $d(Mg-Br)=234$ пм, $d(Mg-I)=252$ пм.

CaF_2 — т. пл. 1423 °С, т. кип. 2500 °С, ПР $= 10^{-11}$; $CaCl_2$ — искаженная реш. рутила, т. пл. 782 °С, т. кип. 2000 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидраты с 1; 2 и $6H_2O$; $CaBr_2$ — искаженная реш. рутила, т. пл. 765 °С, т. кип. 810 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидраты с 3 и $6H_2O$; CaI_2 — реш. CdI_2, т. пл. 575 °С, т. кип. 718 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $CaI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах CaF_2 в газовой фазе: $d(Ca-F)=210$ пм, $d(Ca-Cl)=251$ пм, $d(Ca-Br)=267$ пм, $d(Ca-I)=288$ пм.

SrF_2 — реш. CaF_2, т. пл. 1473 °С, т. кип. 2460 °С, ПР $= 10^{-9}$; $SrCl_2$ — реш. CaF_2, т. пл. 873 °С, т. кип. 2030 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат с $6H_2O$; $SrBr_2$ — искаженная реш. $PbCl_2$, к. ч. Sr^{2+} равно 7, т. пл. 643 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $SrBr_2 \cdot 6H_2O$; SrI_2 — реш. $PbCl_2$, т. пл. 515 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $SrI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах SrF_2 в газовой фазе: $d(Sr-F)=220$ пм, $d(Sr-Cl)=267$ пм, $d(Sr-Br)=282$ пм, $d(Sr-I)=303$ пм.

BaF_2 — реш. CaF_2, т. пл. 1353 °С, т. кип. 2260 °С, ПР $= 10^{-6}$; $BaCl_2$ — реш. $PbCl_2$, т. пл. 962 °С, т. кип. 1830 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат с $2H_2O$; $BaBr_2$ — реш. $PbCl_2$, т. пл. 853 °С, р. в H_2O, образует кристаллогидрат $BaBr_2 \cdot 2H_2O$; BaI_2 — реш. $PbCl_2$, т. пл. 740 °С, образует кристаллогидрат $BaI_2 \cdot 6H_2O$. В молекулах BaF_2 в газовой фазе: $d(Ba-F)=232$ пм, $d(Ba-Cl)=282$ пм, $d(Ba-Br)=299$ пм, $d(Ba-I)=320$ пм.

Хорошо растворимые в воде соли: $Be(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $BeSO_4 \cdot 4H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $BeC_2O_4 \cdot 3H_2O$; $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$; $Ca(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $Sr(CH_3COO)_2 \cdot 0{,}5H_2O$; $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$.

Мало растворимые в воде соли (в скобках ПР): $CaSO_4 \cdot 2H_2O(10^{-5})$; $SrSO_4(10^{-7})$; $BaSO_4(10^{-10})$; $SrCrO_4(10^{-5})$; $BaCrO_4(10^{-10})$; $BeCO_3 \cdot 4H_2O$; $CaCO_3(10^{-9})$; $SrCO_3(10^{-9})$; $BaCO_3(10^{-9})$; $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O(10^{-4})$; $CaC_2O_4 \cdot 3H_2O(10^{-9})$; $SrC_2O_4(6 \cdot 10^{-8})$; $BaC_2O_4(10^{-7})$; $Mg_3(PO_4)_2$; $Ca_3(PO_4)_2$; $Sr_3(PO_4)_2$; $Ba_3(PO_4)_2$; силикаты и алюмосиликаты, содержащие Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

7.3. ПОДГРУППА IIIA (БОР, АЛЮМИНИЙ, ГАЛЛИЙ, ИНДИЙ, ТАЛЛИЙ)

7.3.1. Бор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3 (борный ангидрид B_2O_3, тетраборат натрия, бура $Na_2B_4O_7$, борная кислота H_3BO_3, нитрид бора BN).

2. Природные ресурсы. Содержание бора в земной коре составляет $3 \cdot 10^{-4}$ %. В свободном состоянии бор не встречается, он находится в основном в виде кальциевых и магниевых солей полиборных кислот $(B_2O_3)_n(H_2O)_m$, реже — в виде буры и борной кислоты (растворены в воде некоторых озер и источников).

3. Получение. Технический бор получают магнийтермическим восстановлением борного ангидрида B_2O_3 (образующегося при

термическом разложении борной кислоты, которую, в свою очередь, добывают обработкой боратов серной кислотой):

$$3Mg + B_2O_3 \longrightarrow 3MgO + 2B$$

Реакция экзотермична и вызывается поджиганием реакционной смеси магниевой лентой. В результате этой реакции выделяется аморфный бор. MgO удаляют растворением в хлористоводородной кислоте. Бор получают также электролитическим восстановлением расплава смеси боратов и фтороборатов щелочных металлов.

Чистый кристаллический бор получают восстановлением галогенидов водородом:

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{\sim 1300\ ^\circ C} 6HBr + 2B$$

Проводят также термическое разложение B_2H_6 и BI_3 (разложение BI_3 осуществляют в транспортной реакции, аналогично тому, как это делают при получении чистого циркония (см. разд. 8.2). Бор *высокой чистоты получают также вытягиванием монокристаллов* из его расплава.

4. Свойства. Бор известен в аморфной (коричневой) и кристаллической (черной) формах, т. пл. 2300 °С, т. кип. 3700 °С, $\rho = 2{,}34$ г/см^3. Кристаллическая решетка бора очень прочна, это проявляется в его высокой твердости, низкой энтропии [7 Дж/(моль·К)] и высокой температуре плавления. Бор — полупроводник, ширина запрещенной зоны составляет 1,42 эВ.

Неметалличность бора отвечает его положению в периодической системе — между бериллием и углеродом и по диагонали — рядом с кремнием. Поэтому у бора проявляется сходство не только с алюминием, но и с кремнием. Из его положения следует также, что соединения бора с азотом должны быть по электронному строению и свойствам похожи на углерод.

Бор — первый *p*-элемент в периодической системе элементов. Строение внешних электронных оболочек его атома в невозбужденном состоянии $2s^2p^1$ *. Возбуждение переводит атом в состояние $2s^1p_x^1p_y^1$ и далее в sp^2-гибридное валентное состояние, в котором орбитали расположены под углом 120°. Этому состоянию отвечает структура соединений бора, в которых атом B связан с тремя другими атомами (три σ-связи в BF_3, в анионе BO_3^{3-} и т. д.). Образование донорно-акцепторной π-связи (акцептор — атом бора) стабилизует sp^2-гибридное состояние. Это приводит к уменьшению межъядерных расстояний B — Г, B — O и др. Наличие в небольшом по размеру атоме бора свободной орбитали делает его одним из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Многие соединения бора являются кислотами Льюиса; они энергично взаимодействуют с основаниями Льюиса, например:

$$BF_3\,(г) + F^-\,(р) = [BF_4]^-\,(р); \qquad \Delta G^\circ = -67\ кДж$$

---

* Здесь и далее значение *n* указывается только один раз (вместо $2s^22p^1$ пишем $2s^2p^1$).

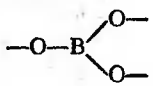
Комплексный ион $[BF_4]^-$ имеет тетраэдрическое строение, которое характерно и для других соединений бора, имеющих донорно-акцепторные σ-связи. В этих соединениях формируются 4 ковалентные σ-связи, образующиеся из sp^3-гибридных орбиталей атома бора.

С донорно-акцепторным взаимодействием связано также наличие большого числа содержащих бор неорганических полимеров.

Хотя атом бора не имеет во внешнем слое *d*-орбиталей, бор тем не менее иногда образует соединения с координационным числом 6; их строение объясняют наличием трехцентровых связей.

Обладающий очень прочной кристаллической решеткой бор в обычных условиях малоактивен. При комнатной температуре он реагирует только с фтором. Это не означает, что реакции с другими веществами при комнатной температуре термодинамически невозможны, но они идут так медленно, что их трудно наблюдать ($\Delta G^\circ_{f\,298}$ большинства соединений бора меньше нуля). При высоких температурах бор энергично реагирует со многими веществами. Вследствие его малого эквивалента количество энергии, выделяющееся на единицу массы прореагировавшего бора, очень велико. Поэтому его используют как компонент ракетного топлива.

Гомоцепи ···—B—B—B—··· неустойчивы. Для бора характерно образование гетероатомных полимеров. Для формирования цепей необходимы атомы — стабилизаторы, являющиеся донорами электронов (O, N, S, образующие π-связи по донорно-акцепторному механизму). В частности, оксид и кислородсодержащие кислоты бора (их можно рассматривать как $nB_2O_3 \cdot mH_2O$, где $m \geqslant 0$) и их производные содержат фрагмент



Донорно-акцепторная связь значительно усиливает взаимодействие атома бора с атомами-донорами. Так, в свободном радикале BF (существует в вакууме) энергия связи очень велика, она составляет 778 кДж/моль. В этой частице имеются две дополнительные связи, образованные за счет двух неподеленных электронных пар фтора и двух свободных квантовых ячеек в невозбужденном атоме бора. Структурную формулу этого радикала следует записать $B \leftrightarrows F$, эта частица имеет электронное строение, аналогичное CO и N_2.

По электроотрицательности атом бора находится вблизи середины шкалы электроотрицательностей, поэтому он может быть как окислителем, так и восстановителем. В большинстве соединений бор проявляет степень окисления +3 (BF_3, B_2O_3 и др.), но в некоторых бор имеет отрицательные степени окисления (MgB_2, CaB_6 и др.). Связи, образуемые бором, являются ковалентными.

В отличие от остальных элементов III группы и от ранее рассмотренных элементов подгрупп IA и IIA, соли, диссоциирующие в

растворах с образованием катиона B^{3+}, неизвестны. Для бора типичны соединения, в которых он входит в состав комплексного аниона $[(BO_2)_n^{n-}$, $B_4O_7^{2-}$, BF_4^-, BH_4^- и др.].

5. Соединения. С водородом бор не реагирует. Бороводороды или бораны получают косвенным путем. Их известно несколько десятков. Для всех боранов $\Delta G_f^\circ \gg 0$. Это газы или легколетучие жидкости с неприятным запахом, самовозгораются на воздухе, очень ядовиты. По составу бораны можно разделить на две группы: B_nH_{n+4}, например B_2H_6 и B_nH_{n+6}, например B_4H_{10}.

Метод валентных связей указывает на возможность существования борина BH_3, однако это соединение не может быть выделено и существует только как промежуточный продукт в некоторых химических реакциях. Молекула BH_3 неустойчива ($\Delta G^\circ = 109$ кДж/моль), так как в ней 6 связующих электронов образуют протяженные электронные облака со сравнительно малой плотностью, которые не обеспечивают необходимое связывание — не экранируют полностью положительные заряды ядер (по этой же причине не очень стабильны гидриды бериллия и магния). Частицы BH_3 взаимодействуют друг с другом образуя димер

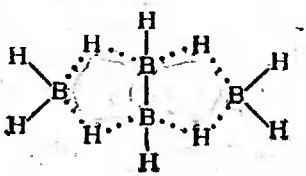
$$2BH_3\ (г) = B_2H_6\ (г); \qquad \Delta G^\circ = -126\ кДж$$

Диборан B_2H_6 обладает большей прочностью, чем BH_3, что обусловлено образованием трехцентровой связи, в которой электроны более делокализованы, чем в двухцентровых связях (см. разд. 2.5).

Бораны получают при действии разбавленных кислот, например HCl, на борид магния MgB_2. При этом образуется смесь боранов, в которой преобладает тетраборан B_4H_{10}. Эту смесь можно разделить перегонкой при пониженном давлении. Однако выход боранов, получаемых по данной реакции, мал (вследствие их взаимодействия с водой, дающего H_3BO_3 и H_2) и их разделение затруднительно. Поэтому для синтеза боранов обычно используют другие реакции, протекающие в неводных средах или в газовой фазе, например:

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \longrightarrow 2B_2H_6 + 3NaBF_4$$
$$6H_2\ (г) + 2BCl_3\ (г) \longrightarrow B_2H_6\ (г) + 6HCl\ (г)$$

Молекулы боранов содержат мостиковые водородные связи. Структура B_2H_6 была рассмотрена в разд. 2.5; B_4H_{10} имеет строение



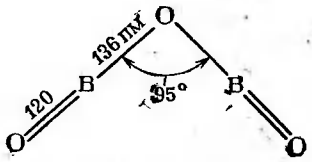


Рис. 3.9. Строение молекулы B_2O_3.

Окружение всех атомов бора в данной молекуле близко к тетраэдрическому (sp^3-гибридизация).

Диборан B_2H_6 — энергичный восстановитель, на воздухе он самовоспламеняется:

$$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$$

С водой взаимодействует с выделением водорода:

$$B_2H_6 + 6H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 6H_2$$

В среде эфира B_2H_6 реагирует с гидридом лития, образуя борогидрид:

$$B_2H_6 + 2LiH \longrightarrow 2LiBH_4$$

Борогидриды — кристаллические вещества. Это соли, анионом которых является прочный комплексный ион $[BH_4]^-$. Борогидриды могут существовать некоторое время в водном растворе, их взаимодействие с водой с образованием солей борных кислот и водорода происходит очень медленно.

Чаще, чем $Li[BH_4]$, используют $Na[BH_4]$, получаемый по реакции:

$$4NaH + B(OCH_3)_3 \xrightarrow{250\ ^\circ C} Na[BH_4] + 3NaOCH_3$$

Известны борогидриды ряда других металлов, например жидкий $Al[BH_4]_3$ (т. пл. —64,5 °С, т. кип. 44,5 °С).

С кислородом бор образует борный ангидрид B_2O_3. Это кристаллическое вещество, т. пл. 450 °С, т. кип. 2250 °С; при охлаждении расплава образуется стекловидная фаза. В газообразном состоянии молекула B_2O_3 имеет строение, показанное на рис. 3.9.

В стекловидном состоянии B_2O_3 представляет собой полимер, в структуре которого неупорядоченно расположены треугольные фрагменты с атомами B в центре и атомами O по углам, d(B — O) = 140 пм.

Так как для кристаллического B_2O_3 $\Delta G_f^\circ = -1194$ кДж/моль, то бор восстанавливает даже такие стойкие оксиды, как P_4O_{10}, SiO_2 и CO_2. Поэтому B_2O_3 не восстанавливается углеродом даже при температуре белого каления; для реакции

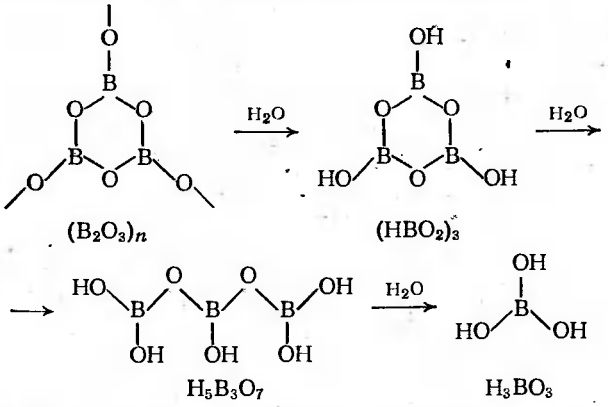
$$B_2O_3 + 3C = 2B + 3CO$$

$\Delta G_T^\circ = 950 - 0{,}494T$ (кДж).

Хотя B_2O_3 является кислотным ангидридом, он проявляет очень слабые признаки амфотерности. Так, происходит реакция:

$$2B_2O_3 + P_4O_{10} \xrightarrow{t} 4BPO_4$$

Борный ангидрид гигроскопичен. При взаимодействии с водой вначале образуются различные метаборные * кислоты $(HBO_2)_n$. Дальнейшее оводнение приводит к образованию ортоборной кислоты H_3BO_3 (ее часто называют просто борной кислотой). Упрощенно гидратацию B_2O_3 можно представить схемой:



В разбавленном водном растворе существует только одна кислота H_3BO_3; все другие борные кислоты превращаются в нее, присоединяя H_2O. Ортоборная кислота H_3BO_3 — кристаллическое вещество с т. пл. 171 °С, имеет слоистую структуру, в которой молекулы прочно объединены водородными связями (рис. 3.10). Ввиду большой эндотермичности растворения H_3BO_3 в воде ее растворимость значительно возрастает при повышении температуры.

H_3BO_3 — очень слабая кислота ($K_1 = 7{,}3 \cdot 10^{-10}$). Она является акцептором ионов OH^-; в растворах происходит взаимодействие:

$$H_3BO_3 + H_2O \longrightarrow [B(OH)_4]^- + H^+$$

Очень слабые признаки амфотерности H_3BO_3 проявляются в существовании малоустойчивого гидросульфата бора $B(HSO_4)_3$.

Качественной реакцией на H_3BO_3 и соли борных кислот является взаимодействие с концентрированной серной кислотой и метанолом при нагревании, при этом образуется борнометиловый эфир $B(OCH_3)_3$, который при поджигании горит очень красивым ярко-зеленым пламенем.

При нейтрализации H_3BO_3 не образуются ортобораты, содержащие ион $(BO_3)^{3-}$, а получаются тетраборaты, метаборaты или соли других полиборных кислот:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

$$H_3BO_3 + NaOH \longrightarrow NaBO_2 + 2H_2O$$

---

* Приставки мета-, а также орто- в неорганической химии имеют иной смысл, чем в органической. Ортокислотой называют кислоту, образующуюся в результате присоединения к ангидриду максимально возможного количества H_2O. Метакислота отвечает присоединению меньшего (не обязательно минимального) количества H_2O.

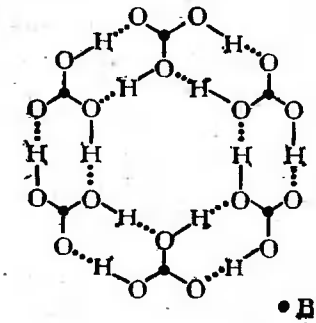


Рис. 3.10. Структура кристаллической H_3BO_3.

Невозможность получения ортоборатов даже с активными металлами объясняется очень малой диссоциацией H_3BO_3, приводящей к практически полному гидролизу ее солей. Мета- и тетрабораты гидролизуются, но в меньшей степени (реакции, обратные приведенным). Соли борных кислот могут быть получены также нагреванием оксидов или гидроксидов металлов с B_2O_3. Как и B_2O_3, бораты легко образуют стекловидные фазы, что обусловлено их полимерным строением.

В подкисленных водных растворах боратов имеют место равновесия:

$$3H[B(OH)_4] \rightleftarrows H^+ + [B_3O_3(OH)_4]^- + 5H_2O$$

$$[B_3O_3(OH)_4]^- + OH^- \rightleftarrows [B_3O_3(OH)_5]^{2-}$$

Данные равновесия смещаются влево при уменьшении pH. Еще более сложные равновесия в щелочной среде. Ион $[B_3O_3(OH)_4]^-$ имеет циклическое строение. Циклическим полимером является также триметаборат-ион $(BO_2)_3^{3-}$ (все метабораты — полимеры, их формулы часто пишут упрощенно MBO_2, не указывая степень полимеризации). Кроме тримета- и тетраборатов известны соли многих других полиборных кислот.

Широко используют тетраборат натрия $Na_2B_4O_7$ (техническое название бура, применяют также кристаллогидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$). Бура, формулу которой можно записать как $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, будучи расплавленной, легко растворяет оксиды металлов, образуя метабораты, например:

$$Na_2O \cdot 2B_2O_3 + CuO \longrightarrow 2NaBO_2 \cdot Cu(BO_2)_2$$

Строение полученного соединения точнее описывает формула $Na_2[Cu(BO_2)_4]$. Эта реакция обусловливает способность буры удалять оксиды с поверхности металлов, поэтому буру часто применяют в качестве флюса при пайке.

В кислотах, не являющихся окислителями, бор не растворяется. Он взаимодействует при нагревании с концентрированными H_2SO_4, HNO_3, а также с царской водкой (смесь концентрированных HCl и HNO_3), при этом образуется H_3BO_3 и выделяются SO_2 или оксиды азота.

Кристаллический бор практически не реагирует с растворенными щелочами, аморфный бор взаимодействует с их концентрированными растворами:

$$2B + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow 2KBO_2 + 3H_2$$

Кристаллический бор реагирует с расплавленными щелочами в присутствии окислителей.

При нагревании бора с галогенами получаются галогениды $BГ_3$; фторид бора BF_3 образуется даже при комнатной температуре. BF_3 и BCl_3 — газы; BBr_3 — жидкость, BI_3 — кристаллическое вещество. BF_3 и BCl_3 удобнее получать по реакциям:

$$B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4 \xrightarrow{t} 3CaSO_4 + 2BF_3 + 3H_2O$$

$$B_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \xrightarrow{t} 2BCl_3 + 3CO$$

Прочность BF_3 ($\Delta G_f^\circ = -1120$ кДж/моль), в отличие от BH_3 ($\Delta G^\circ = 109$ кДж/моль), обусловлена тем, что в молекуле BF_3 помимо σ-МО электроны заполняют и. связующие π-МО, образовавшиеся из *p*-орбиталей атомов фтора и бора. Поэтому BF_3 стабилен вплоть до 2000 °С. Аналогичное образование π-связей происходит и в молекулах других галогенидов бора, но они менее прочны вследствие увеличения расстояний B — Г.

Галогениды бора активно взаимодействуют с водой, при этом образуются две кислоты — борная и галогенводородная:

$$B\boxed{Г_3 + 3H}OH \longrightarrow H_3BO_3 + 3HГ$$

Вещества, реагирующие с водой с образованием двух кислот, одна из которых галогенводородная, называют *галогенангидридами*. Таким образом, $BГ_3$ — галогенангидриды борной кислоты.

В отличие от других $BГ_3$ фторид бора образует прочный комплекс с F^- — ион $[BF_4]^-$; взаимодействие BF_3 с водой протекает следующим образом:

$$BF_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HF$$

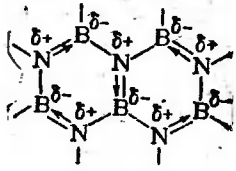
$$HF + BF_3 \longrightarrow H[BF_4]$$

Фтороборная кислота $H[BF_4]$ существует только в растворе. Это очень сильная кислота (сильнее H_2SO_4 и HNO_3), известны многие ее соли; MBF_4 изоморфны перхлоратам $MClO_4$.

При нагревании бора с серой получается сульфид B_2S_3, являющийся, как и B_2O_3, неорганическим полимером. При действии воды он подвергается полному гидролизу:

$$B_2S_3\,(к) + 6H_2O\,(ж) = 2H_3BO_3\,(к) + 3H_2S\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -285 \text{ кДж}$$

Взаимодействие при высокой температуре бора с азотом, а также бора или B_2O_3 с NH_3 приводит к образованию нитрида бора BN (гексагональная форма). Это кристаллическое соединение, весьма инертное и термостойкое. BN — полимер, его кристаллическая решетка состоит из слоев, образованных шестичленными кольцами, в которых чередуются поляризованные атомы B и N:



(двойные связи показаны условно, в действительности π-связи здесь делокализованы). B и N — элементы, расположенные в периодической системе по обе стороны от C, поэтому BN можно рассматривать как гетероатомный аналог графита. Он, как и графит, легко разделяется на чешуйки, жирный на ощупь, но, в отличие от графита, бесцветен и неэлектропроводен.

В условиях высоких давления и температуры (6,0 ÷ 8,5 ГПа, 1500 ÷ 1800 °C) гексагональный нитрид бора переходит в кубическую алмазоподобную модификацию (бесцветные неэлектропроводные кристаллы). Ее технические названия эльбор и кубонит (СССР), боразон (США). Это вещество широко используется в качестве сверхтвердого материала, оно лишь немного уступает по твердости алмазу, но значительно превосходит его по термостойкости — выдерживает нагревание на воздухе до 2000 °C (алмаз сгорает при 800 °C). В кубическом BN, как и в алмазе, окружение атомов тетраэдрическое (sp^3-гибридизация). Одна из связей в кубическом BN донорно-акцепторная, она образуется за счет неподеленной электронной пары N и свободной квантовой ячейки B.

Известно много других соединений, содержащих связи B — N; можно отметить триборин-триимид $B_3N_3H_6$ (иначе боразол или боразин). Это бесцветная жидкость. т. кип. 55 °C, т. пл.— 56 °C. Его получают несколькими способами, в частности, по реакциям:

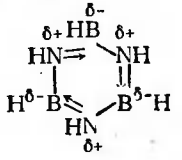
$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \longrightarrow B_3N_3H_6 + 3LiCl + 9H_2$$

или

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \xrightarrow{C_6H_5Cl,\ t} \underset{\text{трихлорборазин}}{B_3N_3H_3Cl_3} + 9HCl$$

$$4B_3N_3H_3Cl_3 + 3NaBH_4 \rightarrow 4B_3N_3H_6 + 3NaCl + 3BCl_3$$

Молекулы боразина изоэлектронны молекулам бензола и имеют совершенно аналогичное строение



$B_3N_3H_6$ иногда называют «неорганическим бензолом», он похож на C_6H_6 по т. кип. (C_6H_6 80 °C), растворяющей способности и даже запаху; получены различные производные $B_3N_3H_6$. Межатомные расстояния C — C в бензоле и B — N в боразоле практически одинаковы, они составляют 140 и 139 пм. «Неорганический бензол» отличается от обычного большей реакционной способностью вследствие полярности связей (три атома азота поставляют свои неподеленные электронные пары на свободные орбитали атомов бора). Так, он окисляется на воздухе, растворим в воде (с которой он постепенно реагирует с образованием H_3BO_3, NH_3 и H_2), менее термически устойчив, чем C_6H_6.

При нагревании с углеродом до ~2500 °С бор образует карбид B_4C. Его удобнее получать по реакции:

$$7C + 2B_2O_3 \xrightarrow{t} 6CO + B_4C$$

Карбид бора уступает по твердости лишь алмазу и кубическому BN.

При нагревании бор взаимодействует с многими металлами, образуя бориды. Это кристаллические тугоплавкие вещества. Почти все бориды *d*-элементов характеризуются очень большими твердостью и тугоплавкостью, химической инертностью. Так, HfB_2 плавится лишь при 3250 °С, TaB_2 — одно из самых стойких к действию различных реагентов веществ, он не взаимодействует даже с кипящей царской водкой. Бориды *s*-элементов, например MgB_2, реакционноспособны. Большинство металлов в зависимости от условий синтеза образуют бориды различного состава (например, для Cr известны Cr_4B, Cr_2B, Cr_5B_3, CrB, Cr_3B_4, CrB_2).

6. Применение. Бор применяют как добавку к сплавам, увеличивающую их жаропрочность и износостойкость; бор вводят также в поверхностный слой изделий (борирование).

Ядро атома бора имеет высокое сечение захвата нейтронов, поэтому бор используют для защиты от нейтронов и в регулирующих устройствах атомных реакторов (применяют борсодержащую сталь).

Бораты входят в состав многих моющих средств. B_2O_3 — необходимая составная часть ряда эмалей и глазурей, а также специальных сортов стекла (термостойких и др.), в том числе химически стойкого стекла для изготовления лабораторной посуды.

BF_3, являющийся активной кислотой Льюиса, применяют в качестве катализатора многих органических реакций (полимеризация, этерификация и др.). Борогидриды лития и натрия широко используют в органических синтезах как сильные восстановители.

Графитоподобный нитрид бора служит изолятором и твердой высокотемпературной смазкой, алмазоподобный BN широко применяют как сверхтвердый материал в буровых работах, при обработке металлов и др.

Бориды Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta (их состав $ЭB_2$) и Mo_2B_5, температуры плавления которых лежат в интервале 2100—3250 °С, применяют для изготовления различных высокоогнеупорных деталей. Изделия получают формованием из порошков боридов и последующим спеканием при высокой температуре (часто и при высоком давлении).

7.3.2. Алюминий

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В подавляющем большинстве соединений алюминий проявляет степень окисления +3. Большое практическое значение имеют его

соединения Al_2O_3, $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (квасцы). Фарфор, керамика, кирпич, цемент содержат значительное количество алюминия.

2. Природные ресурсы. Содержание алюминия в земной коре составляет 8,8%. Это наиболее распространенный металлический элемент. Алюминий входит в состав большого числа (более 250) минералов, главным образом, алюмосиликатов, из которых в основном образована земная кора. Продуктом их разрушения является глина, состоящая преимущественно из каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Обычно глина содержит примесь соединений железа, придающую ей бурый цвет. Иногда встречается белая глина, не содержащая этой примеси. Поэтому техническое название Al_2O_3 глинозем.

Несмотря на то, что соединения алюминия весьма распространены в природе, для получения металлического алюминия большинство их непригодно. Для добычи алюминия используют сравнительно малораспространенный минерал боксит $Al_2O_3 \cdot H_2O$. В СССР разработано и осуществлено в значительном масштабе получение алюминия из нефелина $Na_2O(K_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Встречается чистый Al_2O_3 — минерал корунд. Драгоценные камни — рубин и сапфир — это кристаллы корунда, окрашенные примесью оксида хрома (рубин) и оксидов титана и железа (сапфир).

3. Получение. Алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите Na_3AlF_6 (содержание последнего составляет 92—94%). Т. пл. чистого Al_2O_3 2072 °С, электролиз при такой температуре невозможен из-за отсутствия стойких материалов для изготовления электролитической ванны и электродов. Как видно из фрагмента диаграммы состояния системы Al_2O_3 — Na_3AlF_6 (рис. 3.11), использование криолита позволяет проводить электролиз при сравнительно низкой температуре — менее 1000 °С. Удобство использования криолита в качестве растворителя состоит в том, что он достаточно электропроводен. Благодаря сравнительно низкой плотности расплава жидкий алюминий опускается на дно электролизера, чем облегчается выделение газов на аноде. Катодом служит выложенный графитовыми плитами корпус электролизера. На нем выделяется алюминий, на угольном аноде — кислород. Выделяющийся кислород сразу же взаимодействует с материалом анода, при этом анод горит и по мере сгорания его опускают так, чтобы он был все время погружен в расплав. При получении 1 т алюминия расходуется ~0,7 т анодов.

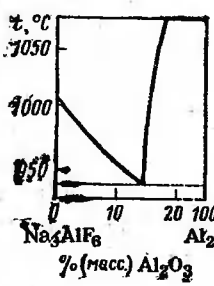


Рис. 3.11. Фрагмент диаграммы состояния системы Na_3AlF_6—Al_2O_3.

Необходимый для производства алюминия криолит в природе встречается редко, обыч-

но его получают искусственно [взаимодействием $Al(OH)_3$, HF и Na_2CO_3].

При электролитическом получении алюминия чистый Al_2O_3 сначала выделяют из природного сырья — электролизу предшествует производство глинозема. Боксит нельзя непосредственно использовать из-за большого количества примесей (SiO_2, Fe_2O_3, CaO и др.). Для выделения чистого Al_2O_3 боксит сначала обжигают, при этом удаляется содержащаяся в нем вода, затем его сплавляют с содой:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow$$

Полученный плав алюмината натрия растворяют в воде, при этом примеси $Fe(OH)_3$ и другие выпадают в осадок, который отделяют. Затем получают чистый $Al(OH)_3$. Для этого в раствор алюмината натрия пропускают CO_2:

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3$$

Другой широко применяемый метод производства чистого $Al(OH)_3$ заключается в обработке боксита раствором NaOH в автоклаве при ~220 °С (получается $NaAlO_2$) и последующем самопроизвольном выделении $Al(OH)_3$ в результате гидролиза раствора $NaAlO_2$ при его выдерживании в охлажденном состоянии в течение 2—3 суток. Осадок $Al(OH)_3$ сушат, прокаливают и в результате получают Al_2O_3.

Для выделения Al_2O_3 из нефелина последний в смеси с $CaCO_3$ прокаливают во вращающейся печи при ~1200 °С:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2CaCO_3 \xrightarrow{t} 2CaSiO_3 + 2NaAlO_2 + 2CO_2\uparrow$$

Образовавшийся алюминат затем выщелачивают водой, а нерастворимый $CaSiO_3$ используют для получения цемента. Из $NaAlO_2$ получают Al_2O_3 таким же способом, как и при переработке боксита (при этом используют CO_2, выделяющийся при образовании алюмината).

В результате карбонизации раствора алюмината кроме $Al(OH)_3$ получают ценные химические продукты — соду Na_2CO_3 и поташ K_2CO_3 (если нефелин содержит калий).

Описанная переработка нефелина является примером безотходного производства.

Для получения особо чистого алюминия (до 99,99999% Al) технический Al нагревают в парах AlF_3:

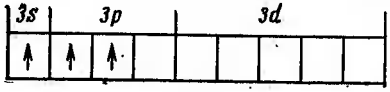
$$2Al\ (ж) + AlF_3\ (г) \underset{750\ °C}{\overset{1050\ °C}{\rightleftarrows}} 3AlF\ (г)$$

При низких температурах AlF неустойчив и при ~800 °С идет обратная реакция. Таким образом, алюминий вступает в реакцию в сильно нагретой реакционной зоне и снова выделяется в высокочистом состоянии на более холодном участке. Происходит как бы

перегонка, но при этом вещество переносится не в виде пара, а в форме химического соединения. Реакции, подобные рассмотренной, называют *транспортными*.

4. Свойства. Алюминий — серебристо-белый металл, т. пл. 660 °С, т. кип. 2327 °С, $\rho = 2{,}7$ г/см^3, $\varphi^\circ(Al^{3+}/Al) = -1{,}663$ В. Очень мягок, легко вытягивается в проволоку и прокатывается в фольгу. На воздухе алюминий покрывается тончайшей ($\sim 10^{-5}$ мм) пленкой Al_2O_3, отличающейся большой прочностью. Это объясняет его устойчивость при комнатной температуре к действию кислорода, воды и многих других реагентов.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома алюминия $3s^23p$. Характерной степени окисления +3 соответствует строение $3s3p_x3p_y$:



Наличие в валентном слое незаполненных *p*- и *d*-орбиталей представляет значительные возможности для донорно-акцепторного взаимодействия.

Бо́льшая, чем у бора, реакционная способность алюминия видна из сопоставления ΔG_f° (кДж/моль) для их соединений-аналогов:

AlF_3 (к)	$AlCl_3$ (к)	Al_2O_3 (к)	AlN (к)
−1431	−629	−1582	−281
BF_3 (г)	BCl_3 (г)	B_2O_3 (к)	BN (к)
−1120	−389	−1194	−227

Активность Al обусловлена не только участием в образовании связей *d*-орбиталей, но и меньшей по сравнению с бором прочностью кристаллической решетки алюминия.

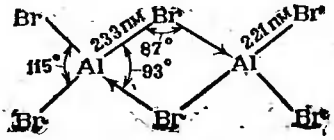
Для алюминия известны соединения Al^+ — галогениды AlF и AlCl, оксид Al_2O, существующие только при высокой температуре.

У аналогов Al — галлия и индия — степень окисления +1 становится более устойчивой, а у таллия — характерной. Проявляется общая закономерность — в главных (А) подгруппах периодической системы при переходе сверху вниз, как правило, стабилизируются низкие степени окисления, а в побочных (В) подгруппах — высокие.

Химическая связь в соединениях алюминия более ионная, чем в соединениях бора, что проявляется в свойствах соединений. Так, BF_3 — газ, галогенангидрид, AlF_3 — твердое соединение с высокой температурой плавления, его вполне можно назвать солью. Вследствие меньшей, чем у фтора, электроотрицательности других галогенов $AlCl_3$, $AlBr_3$ и AlI_3 — соединения, промежуточные по свойствам между галогенидами неметаллов и солями.

Ион Al^{3+}, обладая малым радиусом и большим зарядом, проявляет склонность к комплексообразованию; у алюминия она больше, чем у магния (но меньше, чем у бора). Как и вообще для

Рис. 3.12. Строение молекулы Al_2Br_6



ионов *s*- и *p*-элементов, для Al^{3+} характерно образование комплексов с H_2O, OH^-, F^-; менее устойчивые комплексы образуются с Cl^-, Br^-, I^-. Однако Al^{3+}, как все *s*- и *p*-элементы, не образует прочных комплексов с NH_3 и его производными, CN^- и другими лигандами, дающими с ионами *d*-элементов более устойчивые комплексы, чем гидратные и галогенидные.

При комплексообразовании алюминия в химическую связь могут вносить вклад свободные *d*-орбитали. Этим объясняется возможность образования комплексов с координационным числом 6, например $[AlF_6]^{3-}$ (sp^3d^2-гибридизация). Тенденция к комплексообразованию проявляется и в наличии большого числа кристаллогидратов и кристаллосольватов соединений алюминия. В богатых водой кристаллогидратах и в водных растворах солей алюминия содержатся октаэдрические комплексы $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. С ионами H^- Al^{3+} образует тетраэдрический комплекс $[AlH_4]^-$. Известен ряд других комплексов алюминия с координационным числом 4.

Образованием донорно-акцепторных связей обусловлена прочность кристаллической решетки Al_2O_3. Галогениды алюминия в газовой фазе димеризованы, состоят из молекул $Al_2Г_6$, которые представляют собой два искаженных тетраэдра, соединенных общим ребром (рис. 3.12). Связи образованы sp^3-гибридными орбиталями атомов Al и *p*-орбиталями атомов Г. Бор не образует аналогичных молекул, по-видимому, вследствие пространственных затруднений (атомы бора очень малы).

5. Соединения. Алюминий не вступает в реакцию с водородом. Гидрид получают косвенным путем, действуя LiH в эфирном растворе на $AlCl_3$:

$$AlCl_3 + 3LiH \longrightarrow AlH_3 + 3LiCl$$

Гидрид алюминия AlH_3 — белый порошок. Это полимерное соединение [его формулу часто записывают $(AlH_3)_n$], в котором атомы Al связаны мостиковыми водородными связями, аналогичными связям в бороводородах. Этот полимер состоит из тетраэдрических групп $[AlH_4]$, связанных общими ребрами, $d(Al-H) = 172$ пм. При 105 °C AlH_3 разлагается на Al и H_2.

Если для реакции с $AlCl_3$ взять большее количество LiH, то получается алюмогидрид лития:

$$AlCl_3 + 4LiH \longrightarrow Li[AlH_4] + 3LiCl$$

Алюмогидрид лития $Li[AlH_4]$ — устойчивое солеподобное соединение. Это очень сильный восстановитель, с водой реагирует с выделением водорода:

$$Li[AlH_4] + 4H_2O \longrightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2$$

При нагревании Al энергично взаимодействует с кислородом:

$$2Al\,(к) + 3O_2\,(г) = 2Al_2O_3\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -3164\ кДж$$

Оксид алюминия Al_2O_3 — очень твердое, тугоплавкое соединение, т. пл. 2072 °С, т. кип. $\approx$3500 °С. Известны три его модификации: α, β и γ. Чаще встречается α-форма Al_2O_3 — корунд. Его структура отвечает гексагональной плотнейшей упаковке атомов О, в которой $^2/_3$ октаэдрических пустот заняты атомами Al; d(Al — — O) равно 186 и 197 пм.

Прочность связи Al—O, включающей донорно-акцепторное взаимодействие за счет свободной d-орбитали атома Al и неподеленной электронной пары атома О, объясняет химическую стойкость Al_2O_3, его огнеупорность и твердость, обилие природных соединений, содержащих связи — Al — O — Al —. При комнатной температуре корунд не взаимодействует с водой, кислотами, щелочами.

Гидроксид алюминия получают действием щелочи на растворы солей алюминия:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

Формула $Al(OH)_3$ условна, осажденный гидроксид алюминия содержит большое количество химически связанной воды, поэтому точнее писать его формулу $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$. При высушивании получается продукт, состав которого близок к AlO(OH) или (в другой записи) $Al_2O_3 \cdot H_2O$.

Гидроксид алюминия — типичное амфотерное соединение, реагирует с кислотами и щелочами:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3H_2O \longrightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$$

$$Al(OH)_3 + 3OH^- \longrightarrow [Al(OH)_6]^{3-}$$

В отличие от многих гидроксидов d-элементов, $Al(OH)_3$ не растворяется в растворе NH_3.

Металлический алюминий, поверхность которого покрыта защитной пленкой Al_2O_3, не реагирует с водой, однако, если эту пленку разрушить например, амальгамированием, происходит бурное взаимодействие Al с H_2O с образованием $Al(OH)_3$ и H_2.

С кислотами алюминий активно взаимодействует с выделением водорода:

$$2Al + 6H^+ + 12H_2O \longrightarrow 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3H_2\uparrow$$

Однако очень разбавленные и очень концентрированные растворы азотной и серной кислот на алюминий практически не действуют — происходит пассивация — оксидная пленка упрочняется. В умеренно концентрированных растворах этих кислот алюминий растворяется.

С растворами щелочей Al взаимодействует энергично, поскольку они растворяют защитную оксидную пленку:

$$2Al + 6NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow$$

В щелочных водных растворах наряду с гексагидроксоалюминат-ионами $[Al(OH)_6]^{3-}$ существуют и другие, в частности, $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[AlO(OH)_4]^{3-}$, $[AlO_2(OH)_2]^{3-}$, а также полиядерные комплексы $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и более сложные. Содержание этих частиц зависит от концентрации, pH, температуры и предшествующей «истории» образца. В гидроксокомплексах алюминия содержатся также молекулы H_2O, которые в формулах часто не указывают. (Формулы растворенных алюминатов обычно записывают упрощенно $MAlO_2$, имея в виду продукт, получающийся при обезвоживании $M[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.)

Безводные алюминаты можно получить нагреванием Al_2O_3 или $Al(OH)_3$ с оксидами или гидроксидами металлов. При этом образуются как метаалюминаты, например $NaAlO_2$, так и различные полиалюминаты, например в системе $CaO — Al_2O_3$ образуется 5 соединений: $2CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$, $CaO \cdot 6Al_2O_3$. Метаалюминатом является полудрагоценный минерал шпинель $Mg(AlO_2)_2$.

Алюминаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Они устойчивы только в сильнощелочной среде, в нейтральном растворе подвергаются практически полному гидролизу.

Алюминий энергично взаимодействует с галогенами, образуя $AlГ_3$. Фторид алюминия — малорастворимое и тугоплавкое вещество, остальные галогениды алюминия хорошо растворимы не только в воде, но и во многих органических растворителях, легкоплавки и летучи. В расплавленном состоянии они неэлектропроводны. Они «дымят» на воздухе вследствие испарения, поглощения паром влаги и образования твердых кристаллогидратов. Растворение галогенидов алюминия в воде сопровождается выделением большого количества теплоты; если кусок $AlBr_3$ бросить в воду, то происходит сильный взрыв ($\Delta H°$ растворения —133 кДж/моль). Из водных растворов выделяются кристаллогидраты $AlГ_3 \cdot 6H_2O$, имеющие строение $[Al(H_2O)_6]Г_3$. Безводные $AlCl_3$, $AlBr_3$, AlI_3 нельзя получить удалением из них воды, так как при нагревании происходит гидролиз:

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3H_2O\uparrow + 3HCl\uparrow$$

После прокаливания остается Al_2O_3.

С фторидами щелочных металлов AlF_3 образует фтороалюминаты, содержащие октаэдрический ион $[AlF_6]^{3-}$; наиболее важным из них является криолит Na_3AlF_6.

При высокой температуре ($\approx 800\,°C$) алюминий взаимодействует с азотом, образуя нитрид AlN. Его можно получить также, действуя на Al аммиаком при нагревании:

$$2Al + 2NH_3 \longrightarrow 2AlN + 3H_2$$

Если поджечь смесь порошкообразных алюминия и серы, они бурно взаимодействуют, образуя сульфид Al_2S_3.

Нагреванием алюминия с углеродом в электрической печи (~2000 °С) получают карбид Al_4C_3, который можно рассматривать как производное метана, о чем свидетельствуют его состав и реакция взаимодействия с водой:

$$Al_4C_3\,(к) + 12H_2O\,(ж) = 3CH_4\,(г) + 4Al(OH)_3\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -1771\ кДж$$

Известно много солей алюминия. В растворе соли алюминия подвергаются гидролизу, первой стадией которого является отщепление ионов водорода от молекулы H_2O в гидратном комплексе:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH^-]^{2+} + H^+$$

Затем образуются различные полиядерные комплексы ($[Al_2(OH)_2]^{4+}$ и др.), которые остаются в растворе. Поэтому при растворении солей алюминия не наблюдается образование осадка гидроксида, хотя протекание гидролиза можно легко заметить по изменению pH раствора.

Соли алюминия, образованные очень слабыми кислотами (сульфид, карбонат и другие) гидролизуются полностью.

В промышленности и лабораторной практике часто используют сульфат алюминия в виде кристаллогидрата $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Сульфат алюминия образует с сульфатами одновалентных металлов двойные соли — квасцы. *Квасцами* называют изоморфные соединения, кристаллическая решетка которых состоит из ионов $[Э^+(H_2O)_6]^+$, $[Э^{+3}(H_2O)_6]^{3+}$ и SO_4^{2-}. Общая формула квасцов $Э^+Э^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Известно несколько десятков подобных соединений. Квасцы хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из растворов, образуя большие октаэдрические кристаллы. Они негигроскопичны и ими удобно пользоваться. В лабораторной и технологической практике часто применяют алюмокалиевые квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Алюминий во многом похож на бериллий. Так, гидроксиды Be и Al амфотерны, ионы Be^{2+} и Al^{3+} сильно гидратируются и образуют аналогичные по составу и сходные по свойствам комплексы. О сходстве этих элементов свидетельствует зависимость, представленная на рис. 3.13. Почти для всех указанных на

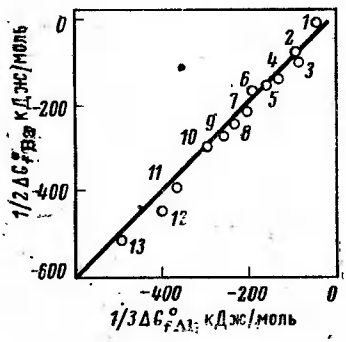


Рис. 3.13. Взаимосвязь между изменением энергии Гиббса образования аналогичных соединений алюминия и бериллия:

1 — AlCl (г) и BeCl (г); *2* — AlN и BeN; *3* — Al_2S_3 и BeS; *4* — AlI_3 и BeI_2; *5* — $AlBr_3$ и $BeBr_2$; *6* — Al_2Cl_6 (г) и Be_2Cl_4 (г); *7* — $AlCl_3$ и $BeCl_2$; *8* — Al^{3+} (р) и Be^{2+} (р); *9* — Al_2O_3 и BeO; *10* — $H_3Al(OH)_6$ и $H_2Be(OH)_4$; *11* — $Al(OH)_3$ и $Be(OH)_2$; *12* — AlF_3 и BeF_2; *13* — $Al_2(SO_4)_3$ и $BeSO_4$.

рис. 3.13 веществ экспериментальные точки близки к прямой, отвечающей равному (в расчете на эквивалент) химическому сродству.

6. Применение. Алюминий второй (после железа) металл по масштабу применения в современной технике. Ежегодно его производят миллионы тонн. Применяют как чистый алюминий, так и сплавы. Наиболее употребим дюралюминий (сокращенно дюраль), содержащий, кроме алюминия, ~4% Cu, ~1,5% Mg, ~0,5% Mn. Это основной материал самолетостроения. Большое количество алюминия идет на изготовление проводов. Следует заменять (где это возможно) медные провода алюминиевыми, так как медь значительно более дорога и дефицитна.

Из алюминиевых сплавов был изготовлен первый искусственный спутник Земли.

Благодаря большому отрицательному значению $\Delta G_f(Al_2O_3)$ возможна алюмотермия — выделение металлов из их оксидов при действии алюминия. Этот весьма общий метод получения металлов был предложен Н. Н. Бекетовым в 1859 г. Алюмотермию используют для лабораторного получения многих металлов (Mn, Cr, W, V и др.) и в ряде случаев в промышленности (получение Ca, Sr, Ba и др.).

Большое практическое применение имеет оксид алюминия. Из него изготавливают весьма огнеупорную и химически стойкую керамику. Разработана технология получения прозрачной корундовой керамики. В больших количествах выращивают монокристаллы чистого Al_2O_3 (лейкосапфир) и Al_2O_3 с добавками примесей (искусственные рубины и сапфиры). Из них делают лазеры и подшипники для точных механизмов.

Соединения алюминия входят в состав многих продуктов силикатной промышленности (цемент, фарфор, керамика и др.).

$AlCl_3$ в больших количествах используется в технологии органических веществ в качестве катализатора (реакция Фриделя — Крафтса и др.). Квасцы применяют в кожевенной и текстильной промышленности.

Сульфат алюминия применяют для очистки воды. Реакция

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow 3CaSO_4 + 2Al(OH)_3\downarrow + 6CO_2$$

обычно является первым этапом водоочистки — хлопья гидроксида алюминия увлекают в осадок различные примеси.

Алюмогидрид лития в значительных количествах используют в органических синтезах.

7.3.3. Галлий, индий, таллий

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В устойчивых к действию воздуха и воды соединениях Ga и In проявляют степень окисления +3. Для Tl известно много соединений, содержащих Tl^{+3} и Tl^{+1}, причем степень окисления +1 более

характерна. Важнейшие соединения этих элементов: $GaCl_3$, GaAs, $InCl_3$, InSb, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$, $TlNO_3$, Tl_2SO_4.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Ga $1{,}5 \cdot 10^{-3}$%, In $1 \cdot 10^{-5}$%, Tl $3 \cdot 10^{-4}$%. Это редкие и рассеянные элементы. Они встречаются как примесь к различным рудам — галлий сопутствует алюминию и цинку, небольшие количества индия и таллия изоморфно распределены в сульфидных полиметаллических рудах.

3. Получение. Соли или оксиды Ga, In, Tl выделяют в результате сложной переработки отходов производства алюминия и обработки полиметаллических руд. Электролизом подкисленных водных растворов солей или восстановлением оксидов (углем, водородом) получают металлы. Выделенные металлы очищают зонной плавкой или методами амальгамной металлургии (см. разд. 7.4.3 и 8.9). О легкости их получения путем восстановления свидетельствуют следующие данные: если для Al_2O_3 $\Delta G_f^\circ = -1582$ кДж/моль то для Ga_2O_3 и In_2O_3 эта величина значительно меньше, она соответственно составляет —998 и —832 кДж/моль. Производство металлов Ga, In и Tl составляет десятки тонн в год.

4. Свойства. Ga, In, Tl — белые мягкие металлы. При действии кислорода Ga приобретает голубовато-серый оттенок, индий остается серебристо-белым. Оба этих металла на воздухе вполне устойчивы, в отличие от таллия, который во влажной атмосфере покрывается слоем гидроксида и быстро разрушается. In и Tl легко режутся ножом, Ga тверже, он по твердости близок к олову, но в отличие от него при ударе раскалывается на более мелкие куски. Некоторые свойства рассматриваемых металлов указаны в табл. 3.3.

Галлий был одним из трех элементов, свойства которых очень подробно предсказал в 1871 г. Д. И. Менделеев до их открытия. Для галлия Д. И. Менделеев предсказал дважe метод, каким он будет открыт — спектральный. Тогда же Д. И. Менделеев указал, что индий не двухвалентен (как считали, учитывая его совместное нахождение с цинком) и соответственно исправил принятую в то время атомную массу In.

Уникальная среди металлов кристаллическая решетка Ga, состоящая из атомных пар Ga_2, обусловливает необычные свойства металлического галлия — минимальную температуру плавления в ряду металлов подгруппы IIIA, меньшую плотность кристаллов по сравнению с жидкостью, соответственно 5,9037 и 6,0947 г/см^3

Таблица 3.3. Некоторые свойства галлия, индия таллия

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см^3	Электродный потенциал, В
Ga	29,8	2237	5,90	$\varphi^\circ(Ga^{3+}/Ga) = -0{,}529$
In	156,6	2075	7,31	$\varphi^\circ(In^{3+}/In) = -0{,}336$
Tl	303	1460	11,9	$\varphi^\circ(Tl^{+}/Tl) = -0{,}336$

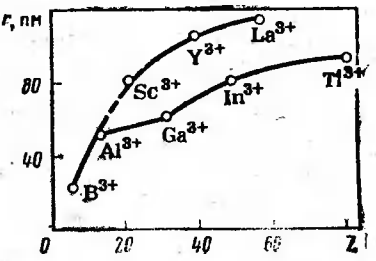


Рис. 3.14. Зависимость радиусов ионов элементов III группы от порядкового номера.

(аналогичную аномалию проявляет H_2O), большую склонность к переохлаждению. Галлий — вещество с большим температурным интервалом существования жидкой фазы. В парообразном состоянии галлий одноатомен.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов: $Ga3d^{10}4s^2p$; $In4d^{10}5s^2p$; $Tl4f^{14}5d^{10}6s^2p$. Таким образом, атомы этих элементов по строению внешнего электронного слоя сходны с B и Al. Однако ионы Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{3+} имеют внешние оболочки, содержащие десять *d*-электронов, тогда как Al^{3+} обладает благородногазовой конфигурацией s^2p^6. Следовательно, Ga^{3}, In^{3+}, Tl^{3+} не являются аналогами Al^{3+}. Как и Al^{3+}, благородногазовую конфигурацию имеют ионы элементов подгруппы IIIБ — Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}. Поэтому изменение многих свойств в ряду B, Al, Sc, Y, La происходит плавно, тогда как в подгруппе IIIA наблюдается излом кривой зависимости свойств от порядкового номера элемента (рис. 3.14). Кривая для Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} лежит на ~30 пм ниже кривой для благородногазовых ионов, что обусловлено *d*- и *f*-сжатием. По той же причине атомный радиус Ga немного меньше радиуса Al (хотя в атоме Ga значительно больше электронов) и сумма трех первых энергий ионизации у Ga несколько больше, чем у Al. Следовательно, по свойствам соединения Ga^{+3} близки к соединениям Al^{+3}. Химическая связь в $GaCl_3$, $GaBr_3$, CaI_3 промежуточна между ковалентной и ионной, что обусловливает низкие температуры плавления и кипения этих веществ.

Соединения Ga, In и особенно Tl ядовиты.

5. Соединения. С водородом Ga, In, Tl не реагируют. Косвенным путем можно получить легкоразлагающиеся гидриды: Ga_2H_6 (жидкость) и твердые GaH_3 и InH_3 (полимеры, аналогичные AlH_3).

При нагревании Ga, In, Tl реагируют с кислородом с образованием соответственно амфотерного Ga_2O_3 (изоструктурен корунду), слабо амфотерного In_2O_3 и смеси основных оксидов Tl_2O_3 и Tl_2O. В последнем случае образующаяся при нагревании смесь оксидов содержит тем больше Tl_2O_3, чем ниже температура. Это становится понятным, если учесть ΔG и ΔS реакций:

$$2Tl\,(к) + {}^3/_2O_2\,(г) = Tl_2O_3\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -322\ кДж$$
$$2Tl\,(к) + {}^1/_2O_2\,(г) = Tl_2O\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -156\ кДж$$

Поскольку в обеих реакциях происходит поглощение газа (кислорода) для них $\Delta S^\circ < 0$, причем для первой реакции ΔS° больше по абсолютной величине. Следовательно, при повышении температуры абсолютная величина ΔG° первой реакции будет сильнее

уменьшаться и эта реакция будет протекать в меньшей степени, чем вторая.

Повышение устойчивости низких степеней окисления в ряду Ga, In, Tl иллюстрирует следующая закономерность: Ga_2O_3 плавится без разложения (т. пл. 1795 °С), In_2O_3 разлагается при нагревании выше 850 °С, Tl_2O_3 начинает отщеплять кислород уже при 90 °С, превращаясь при этом в Tl_2O.

Оксиды Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 можно получить также прокаливанием солей кислородсодержащих кислот (нитратов, сульфатов). Оксиды $Э_2O_3$ растворяются в кислотах с образованием солей. Взаимодействие с щелочами в указанном ряду ослабевает: Ga_2O_3 растворяется в растворах щелочей хорошо, Tl_2O_3 практически не растворяется.

При действии щелочей на Ga_2O_3 и In_2O_3 получаются галлаты и индаты. Безводные галлаты имеют состав M^+GaO_2, из растворов могут быть выделены $M^+[Ga(OH)_4]$ и $M_3^{2+}[Ga(OH)_6]_2$. Гидроксоиндаты $M_3^+[In(OH)_6]$ образуются только при большом избытке щелочи. При действии воды галлаты и индаты практически полностью гидролизуются.

С водой Ga и In не реагируют. Tl медленно взаимодействует с ней, при этом образуется TlOH и выделяется водород. Гидроксиды $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, $Tl(OH)_3$ получают, действуя щелочами на растворы солей $Э^{+3}$. Гидроксиды Ga, In, Tl — не растворимые в воде, слабые основания. $Ga(OH)_3$ и $In(OH)_3$ амфотерны, основная и кислотная диссоциация $Ga(OH)_3$ происходят почти в одинаковой степени, у $In(OH)_3$ преобладают основные свойства. В соответствии со значениями ΔG° для реакций

$$2Ga(OH)_3\,(к) = Ga_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -8\ кДж$$

$$2Tl(OH)_3\,(к) = Tl_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -117\ кДж$$

для обезвоживания $Ga(OH)_3$ требуется нагревание, а $Tl(OH)_3$ самопроизвольно теряет воду при комнатной температуре.

Поскольку электродные потенциалы Ga, In, Tl отрицательны, эти металлы растворяются в кислотах (с выделением водорода). Интенсивность взаимодействия растет от Ga к Tl, галлий растворяется медленно, индий — быстро, таллий — энергично и с образованием Tl^+ в отличие от Ga и In, дающих Ga^{3+} и In^{3+}. Галлий и индий взаимодействуют также с щелочами с образованием галлатов и индатов и выделением водорода, причем Ga реагирует быстро, In — медленно.

При комнатной температуре Ga, In, Tl реагируют с F_2, Cl_2, Br_2, а при нагревании с I_2. В результате образуются галогениды $ЭГ_3$. По свойствам $GaГ_3$ ближе к галогенидам неметаллов, $InГ_3$ и $TlГ_3$ — к солям.

Известно много солей Ga^{+3}, In^{+3}, Tl^{+3}, большинство их хорошо растворимо в воде. Ионы Ga^{3+} и In^{3+} бесцветны, Tl^{3+} имеет светло-

желтую окраску. Все соли рассматриваемых $Э^{+3}$ подвержены гидролизу.

Большое практическое значение имеют арсенид галлия GaAs и антимонид индия InSb. Их получают сплавлением соответствующих элементных веществ. Это полупроводники. Их кристаллические решетки относятся к структурному типу сфалерита. Аналогичное строение имеют кремний, германий и ряд других кристаллических веществ, объединяемых названием «алмазоподобные полупроводники». GaAs изоэлектронен Ge и по многим свойствам похож на него, в частности $S°(GaAs) \approx 2S°(Ge)$.

Известен ряд соединений Ga^+ и In^+. Под действием воды эти вещества диспропорционируют:

$$3Э^+ \longrightarrow 2Э^0 + Э^{3+}$$

Есть соединения, в которых Ga и In формально двухвалентны (например, $GaCl_2$), но в действительности в них содержатся $Э^+$ и $Э^{+3}$ ($GaCl_2$ — это $Ga^+[Ga^{+3}Cl_4]$).

Для таллия степень окисления +1 представлена большим числом стабильных соединений. Они не диспропорционируют, наоборот, соединения Tl^{+3} обычно разлагаются при небольшом нагревании, превращаясь в соединения Tl^+.

Ион Tl^+ имеет такой же радиус, как Rb^+ (147 пм), поэтому по некоторым свойствам соединения Tl^+ напоминают соединения щелочных металлов, TlOH — сильное основание, хорошо растворимое в воде (1,5 моль/л при 20 °C); это щелочь. Хорошо растворимы в воде TlF, TlCN, Tl_2CO_3. Подобно щелочным металлам таллий образует полииодид TlI_3 и полисульфид Tl_2S_3; наблюдается изоморфизм многих соединений (например, $TlNO_3$ и KNO_3). В отличие от Tl^{+3}, для Tl^{+1} не характерно комплексообразование.

Однако при сравнении Tl^+ и $Э^+$ проявляется различие в строении предшествующего внешнему электронного слоя у атомов таллия и щелочных металлов. Так, при нагревании выше 100 °C TlOH разлагается на Tl_2O и H_2O, в то время как гидроксиды щелочных металлов устойчивы и при температуре красного каления. О значительном различии в термической стойкости TlOH и RbOH свидетельствуют значения $\Delta G°$ реакций

$$2TlOH\,(к) = Tl_2O\,(к) + H_2O\,(г); \qquad \Delta G° = 8 \text{ кДж}$$

$$2RbOH\,(к) = Rb_2O\,(к) + H_2O\,(г); \qquad \Delta G° = 205 \text{ кДж}$$

Это и некоторые другие особенности сближают Tl^+ и Ag^+. Подобно галогенидам серебра TlCl, TlBr и TlI малорастворимы в воде и разлагаются под действием света. Малорастворимы также Tl_2S и Tl_2SO_4. Незначительная растворимость TlCl и Tl_2SO_4 обусловливает пассивацию таллия в холодных хлористоводородной и серной кислотах. Сходство соединений Tl^+ и Ag^+ иллюстрирует рис. 3.15.

В заключение укажем на некоторые общие закономерности изменения свойств элементов в подгруппе IIIA.

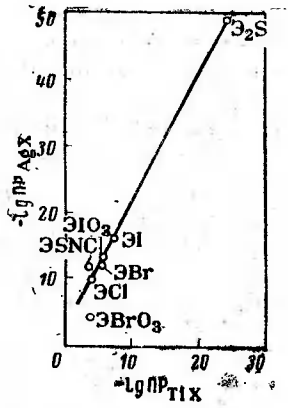


Рис. 3.15. Взаимосвязь между произведениями растворимости некоторых солей Tl^+ и Ag^+ при 25 °С.

Элементы каждой подгруппы сочетают в себе черты сходства и различия. Если для щелочных металлов подобие свойств элементов и соединений особенно ярко выражено (несколько выпадает лишь Li и отчасти Na), а для подгруппы IIA отличие элементов друг от друга значительнее (существенно отличается Be, несколько отличается Mg), то в подгруппе бора различие делается столь заметным, что становится целесообразным отдельно рассматривать B, затем Al, и подгруппу галлия, специально отметив особенности Tl.

Вместе с тем нужно обратить внимание и на черты сходства всех элементов подгруппы IIIA. Из рис. 3.16 *а*, на котором представлена зависимость стандартных энтальпий образования кристаллических галогенидов рассматриваемых элементов от их порядкового номера, видно, что эта зависимость сложная и вместе с тем она однотипна для разных соединений. Поэтому сопоставление значений ΔH_f° для любых двух рядов галогенидов должно привести к зависимости, близкой к прямолинейной; об этом свидетельствует рис. 3.16 *б*. Галогениды бора в данном сопоставлении исключены, поскольку это соединения элемента второго периода, они выпадают из общей закономерности. Кроме того, в отличие от других представленных на рис. 3.16 *б* веществ, BF_3 и BCl_3 при стандартной температуре газообразны.

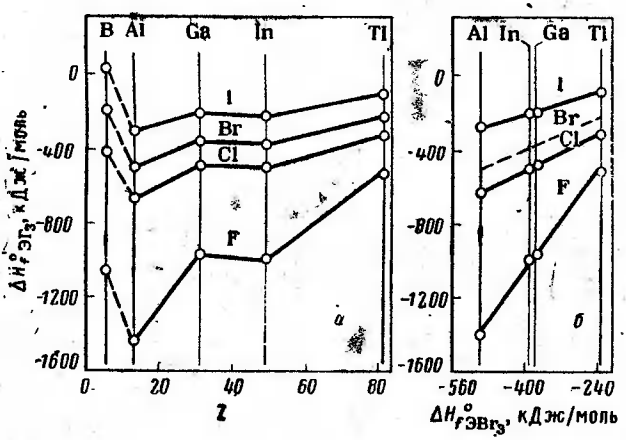


Рис. 3.16. Зависимость стандартной энтальпии образования $ЭГ_3$ от порядкового номера элемента (*а*) и взаимосвязь между энтальпиями образования $ЭBr_3$ и $ЭГ_3$ (*б*).

6. Применение. Металлические галлий и индий используются в вакуумной технике: галлий — для жидкометаллических затворов (заменяющих ртутные), мягкий и вязкий индий в качестве уплотняющих прокладок в аппаратах, где создается высокий вакуум.

Разнообразное применение имеют полупроводниковые материалы, содержащие Ga, In, Tl (GaAs, GaSb, InAs, InSb, Tl_2S_3 и другие соединения Ga, In, Tl). Для их получения требуются металлы очень высокой чистоты. Эти полупроводники работают в фотоэлементах и фотосопротивлениях, воспринимающих инфракрасное излучение, полупроводниковых лазерах и многих других устройствах. Из монокристаллов TlCl, TlBr, TlI и их твердых растворов изготавливают линзы, призмы и другие детали оптических приборов, работающих в инфракрасной области спектра. Большое количество (десятки тонн) $GaCl_3$ введено в счетчики сооруженного в СССР нейтринного телескопа.

Дополнение

$w = 0$

Элементные вещества. B — реш. состоит из икосаэдров (рис. 3.17), содержащих 12 атомов B, d(B — B) = 194 пм, к. ч. = 5; Al — реш. Cu, d(Al — Al) = 286 пм; Ga — графитоподобная ромб. реш., состоящая из Ga_2, d(Ga — Ga) = 248 пм; In — реш. γ-Mn_2, d(In — In) = 824 и 337 пм; α-Tl — реш. Mg.

Бороводороды. Диборан B_2H_6, т. пл. —165 °C, т. кип. —92 °C, разл. при $t > 25$ °C; тетраборан B_4H_{10}, т. пл. —120 °C, т. кип. 18 °C, разл. при 25 °C; пентаборан-9 B_5H_9, т. пл. —46 °C, т. кип. 60 °C, разл. при 150 °C; пентаборан-11 B_5H_{11}, т. пл. —123 °C, т. кип. 65 °C, при 25 °C превращается в $B_{10}H_{14}$; декаборан-14 $B_{10}H_{14}$, т. пл. 100 °C, т. кип. 213 °C, разл. при 150 °C; декаборан-16 $B_{10}H_{16}$ (к). Известны другие бороводороды и их производные, в частности, довольно устойчивые соединения, содержащие атомы металлов: NaB_3H_8, $MB_{10}H_{20}$ (M = NH_4, Cs), $Cs_2B_{12}H_{12}$.

Гидриды. $(GaH_3)_n$, т. пл. —20 °C, разл. при —15 °C; $(InH)_n$ разл. при 340 °C, не р. в органических растворителях; $(TlH)_n$ — коричневый порошок, разл. при 270 °C, не р. в органических растворителях, гидролизуется медленно.

Борогидриды. $LiBH_4$ (к) разл. при 278 °C; $NaBH_4$ (к) разл. при 400 °C; KBH_4 (к) разл. при 500 °C; $Be(BH_4)_2$ (к) — полимер (рис. 3.18) возг. при 91 °C; $Al(BH_4)_3$, т. пл. —65 °C, т. кип. 45 °C. $M^+BH_4^-$ имеют реш. NaCl, ион $[BH_4]^-$ — тетраэдрический, d(B — H) = 126 пм; кроме указанных, известны другие борогидриды.

Карбораны (аналоги бороводородов, содержащие наряду с бором также углерод, обычно более стабильны, чем бороводороды). $B_3H_3C_2H_2$ (рис. 3.19*а*) — изоэлектронен B_4H_{10}, т. пл. —126 °C, т. кип. —4 °C, образуется при действии на смесь B_5H_9 и C_2H_2 электрического разряда; $B_{10}H_{10}C_2H_2$ (к) — изоэлектроен аниону $(B_{12}H_{12})^{2-}$ (молекула — правильный икосаэдр), образуется из $B_{10}H_{14}$ и C_2H_2, р. в органических растворителях, атомы водорода можно заместить на другие

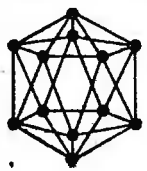


Рис. 3.17. Структура кристаллического бора.

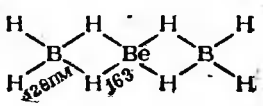


Рис. 3.18. Полимерная структура $Be(BH_4)_2$.

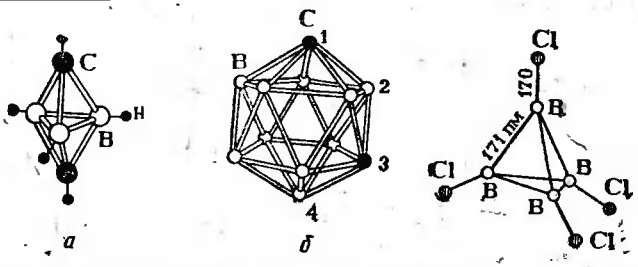


Рис. 3.19. Строение карборанов $B_3H_3C_2H_2$ (*а*) и *мета*-$B_{10}H_{10}C_2H_2$ (*б*) (бороуглеродный скелет).

Рис. 3.20. Строение молекулы B_4Cl_4.

атомы и группы; известно три изомера: $B_{10}H_{10}C_2H_2$ *орто*-(C,C-1,2), т. пл. 320 °С, $\mu = 1{,}51 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, при 475 °С превращается в *мета*-изомер (C,C-1,3) (рис. 3.19*б*), т. пл. 263 °С, $\mu = 0{,}95 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, при 615 °С этот изомер переходит в *пара*-изомер (C,C-1,4), т. пл. 261 °С, $\mu = 0$.

Карбид BC (к) — черный, реш. NaCl, т. пл. 2450 °С, т. кип. > 3500 °С, $\rho = 2{,}5$ г/см^3.

$w = +1$

Галогениды. $(BF)_n$ — бесцветный, $(BCl)_n$ — желтый, $(BBr)_n$ — красный, $(BI)_n$ — черный ($n = 4, 7, 8, 9$); B_4Cl_4 (рис. 3.20) — желтый, т. пл. 95 °С, разл. при 200 °С, воспламеняется на воздухе; GaI — т. пл. 271 °С; α-InCl — желтый, т. пл. 225 °С, т. кип. 653 °С, при 120 °С превращается в красный β-InCl, реш. InCl содержит тетраэдры $[In_4]$, $d(In-In) = 361$ пм, $d(In-Cl) = 240$ пм; InBr — оранжевый, т. пл. 285 °С, т. кип. 662 °С, $d(In-Br) = 254$ пм; InI — $d(In-I) = 286$ пм, т. пл. 360 °С, т. кип. 743 °С; InBr и InI имеют реш. желтого TlI; TlF — реш. — искаженная структура NaCl, $d(Tl-F) = 259$—304 пм, т. пл. 827 °С, т. кип. 665 °С, р. в H_2O; TlCl — т. пл. 431 °С, т. кип. 818 °С, ПР $= 10^{-4}$, $d(Tl-Cl) = 332$ пм; TlBr — светло-желтый, т. пл. 461 °С, т. кип. 816 °С, ПР $= 10^{-6}$, $d(Tl-Br) = 344$ пм; TlI — желтый, т. пл. 442 °С, т. кип. 825 °С, при 170 °С переходит в красную форму, ПР $= 10^{-8}$, $d(Tl-I) = 364$ пм. TlCl, TlBr и TlI (красный) имеют реш. CsCl, TlI (желтый) — ромб., слоистая структура (к. ч. Tl и I равно 7). Пар TlF состоит из молекул TlF, $d(Tl-F) = 208$ пм, $d(Tl-Cl) = 248$ пм, $d(Tl-Br) = 262$ пм, $d(Tl-I) = 281$ пм.

Оксиды. Ga_2O (к) — коричневый, возг. при 500 °С, при 700 °С разл. на Ga и Ga_2O_3; In_2O (к) — черный, возг. при 700 °С; Tl_2O — черный гигроскопичный, т. пл. 303 °С, возг. при 400 °С. Гидроксид $TlOH \cdot 2H_2O$ (к) — желтый.

Сульфиды. Ga_2S (к) — черный, разл. водой, при 1000 °С разл. на Ga и Ga_2S_2; In_2S (к) — черный; Tl_2S — темно-синий, т. пл. 448 °С, т. кип. 1367 °С, нерастворим в H_2O.

Соли Tl^+, растворимые в воде. $TlClO_4$ — т. пл. 501 °С; Tl_2SO_4 — реш. K_2SO_4, т. пл. 645 °С; $TlNO_3$ — т. пл. 206 °С (β-форма) и 334 °С (α-форма), т. кип. 438 °С; Tl_2CO_3 — т. пл. 273 °С, разл. при 300 °С, при действии CO_2 на раствор Tl_2CO_3 образуется малорастворимый $TlHCO_3$; $TlCH_3COO$ — шелковистые иглы, т. пл. 110 °С.

Соли Tl^+, мало растворимые в воде. Tl_2CrO_4 — желтый, т. пл. 663 °С, ПР $= 10^{-9}$; $Tl_2Cr_2O_7$ — оранжевый, т. пл. 360 °С; $TlNO_2$ (к) — желтый, Tl_3PO_4 (к) — бесцветный, р. в конц. H_3PO_4 с образованием TlH_2PO_4.

$w = +2$

Оксид BO (ам) — белый, возг. при 1500 °С, в газовой фазе находятся линейные молекулы O=B—B=O. Гипоборная кислота $B_2(OH)_4$ (к) — бесцветная,

р. в H_2O, очень сильный восстановитель, при 90 °С разл. воду с образованием H_2 и H_3BO_3.

Галогениды. $Ga_2Г_4$ и $In_2Г_4$ имеют строение $Э^+[Э^{+3}Г_4]$; Ga_2Cl_4 — т. пл. 176 °С, т. кип. 535 °С, расплав электропроводен; Ga_2Br_4 — т. пл. 153 °С (α-форма) и 165 °С (β-форма); Ga_2I_4 — желтый; т. пл. 221 °С, т. кип. 580 °С; In_2Cl_4 — т. пл. 240 °С, т. кип. 655 °С; In_2Br_4 — т. пл. 198 °С, т. кип. 638 °С; In_2I_4 — т. пл. 225 °С.

$w = +3$

Галогениды. BF_3, т. пл. —127 °С, т. кип. —100 °С; BCl_3, т. пл. —107 °С, т. кип. 13 °С; BBr_3, т. пл. —46 °С, т. кип. 90 °С; BI_3, т. пл. 50 °С, т. кип. 210 °С с разл. В молекулах $BГ_2$ в газовой фазе: $d(B—F) = 130$ пм, $d(B—Cl) = 173$ пм, $d(B—Br) = 187$ пм, $d(B—I) = 210$ пм; $BF_3 \cdot NH_3$ — т. пл. 162 °С.

AlF_3 — т. пл. 1040 °С, т. кип. 1279 °С, мало р. в H_2O, образует кристаллогидраты с 1; 3 и $5H_2O$, другие $AlГ_3$ хорошо р. в H_2O; $AlCl_3$ — т. пл. 193 °С, т. кип. 180 °С (возг.); $AlBr_3$ — т. пл. 98 °С, т. кип. 255 °С; AlI_3 — т. пл. 191 °С, т. кип. 386 °С; $AlГ_3$ образуют аддукты с донорами электронных пар ($POCl_3$, R_2O Ру, R_3N, SO_2, H_2S, NO и др.).

GaF_3 — т. пл. >1000 °С, т. кип. 950 °С, возг.; $GaCl_3$ — т. пл. 78 °С, т. кип. 215 °С; $GaBr_3$ — т. пл. 122 °С, т. кип. 279 °С; GaI_3 — желтый, т. пл. 212 °С, т. кип. 346 °С; $GaГ_3$ образуют аддукты с донорами электронных пар.

InF_3 — т. пл. 1172 °С, т. кип. >1200 °С; $InCl_3$ — т. пл. 586 °С, т. кип. 546 °С, возг., $InCl_3 \cdot 4H_2O$ (к); $InBr_3$ — т. пл. 436 °С, т. кип. 372 °С; InI_3 — красный, т. пл. 210 °С, при 40 °С медленно переходит в желтую форму. В газовой фазе $GaГ_3$ и $InГ_3$ содержатся димеры, аналогичные $Al_2Г_6$, а при высоких температурах — плоские — треугольные молекулы $ЭГ_3$.

TlF_3 — т. пл. 550 °С (разл.), р. в H_2O; $TlCl_3$ (к) — разл. при 40 °С, р. в H_2O, $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ (к); $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ (к); TlI_3 (к) — черный, мало р. в H_2O, в растворе равновесие $Tl^{3+} + 3I^- \rightleftarrows Tl^+ + I_3^-$.

Оксиды. Ga_2O_3 — т. пл. 1795 °С; In_2O_3 — желтый, т. пл. 1910 °С, возг., при нагревании становится коричневым; Tl_2O_3 — т. пл. 716 °С, т. кип. 1169 °С, при 500 °С разл. с выделением O_2.

Сульфиды. B_2S_3 — т. пл. 310 °С, легко возг. в токе H_2S; Al_2S_3 — т. пл. 1120 °С; Ga_2S_3 — желтый, т. пл. 1250 °С, полностью гидролизуется; In_2S_3 — желтый, т. пл. 1050 °С, не р. в H_2O; Tl_2S_3 — черный, т. пл. 260 °С, не р. в H_2O.

Нитрид BN — графитоподобный, т. пл. 3000 °С (под давлением N_2), возг. с разл. при 1000 °С. $d(B—N) = 145$ пм (в слоях атомов); BN — алмазоподобный, разл. при 2000 °С, $d(B—N) = 157$ пм.

Хорошо растворимые в воде соли: $Al(ClO_4)_3 \cdot 15H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$, $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$; $In(ClO_4)_3 \cdot 8H_2O$, $In_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $In(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$.

«Алмазоподобные» полупроводники (реш. сфалерита). GaP — т. пл. 1467 °С; GaAs — т. пл. 1245 °С; GaSb — т. пл. 712 °С; InP — т. пл. 1058 °С, InAs — т. пл. 942 °С; InSb — т. пл. 525 °С.

7.4. ПОДГРУППА IVA (УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ, ОЛОВО, СВИНЕЦ)

7.4.1. Углерод

Соединения углерода изучаются в курсе органической химии. Только немногие из них считают неорганическими веществами. Такое разделение условно и опирается больше на традиции, чем на особенности строения и свойства соединений. Есть довольно много веществ, которые можно отнести как к органическим, так и неорганическим: CS_2, CCl_4, HCN, C_2N_2 и др.

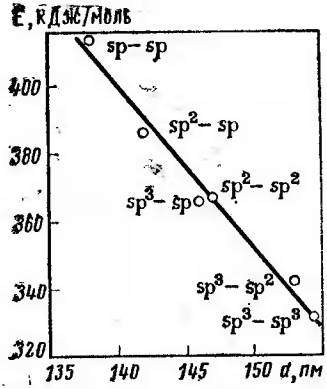
1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. В большинстве неорганических соединений углерод имеет степень окисления +4, в оксиде углерода CO и карбонилах металлов степень окисления углерода равна +2, в дициане C_2N_2 и галогенцианах +3 (по ряду химических свойств галогенцианы напоминают молекулы галогенов, поэтому степень окисления галогенов в галогенцианах целесообразно считать равной 0).

Важнейшие неорганические соединения углерода: монооксид углерода CO и карбонилы металлов; диоксид углерода CO_2 и соли H_2CO_3 — карбонаты; синильная кислота HCN и ее соли — цианиды, комплексы, содержащие CN^-; соли HNCS — роданиды; сероуглерод CS_2; фосген $COCl_2$; четыреххлористый углерод CCl_4; карбиды CaC_2, Fe_3C, WC, MoC и некоторые др.

2. Природные ресурсы. Содержание углерода в земной коре составляет 0,14%. Большая часть его входит в состав карбонатов ($CaCO_3$, $MgCO_3$), нефти, каменного и бурого угля, сланцев, природного газа. Хотя содержание CO_2 в атмосфере невелико (~0,03%), но его общая масса составляет около 600 млн. т. Углерод входит в состав тканей всех живых организмов. Встречается углерод и в свободном состоянии в виде графита и алмаза.

3. Свойства и получение. Атом углерода в валентном состоянии $1s^22sp_xp_yp_z$ имеет четыре неспаренных электрона и во внешнем электронном слое отсутствуют как свободные квантовые ячейки, так и неподеленные электронные пары (только для одного элемента, кроме углерода,— водорода характерно состояние атома, имеющее эти особенности). Такое электронное строение атома и расположение углерода посередине шкалы электроотрицательностей обусловливают уникальные свойства данного элемента, благодаря которым существует огромное многообразие органических соединений.

Промежуточное значение электроотрицательности приводит к тому, что углерод образует ковалентные связи со всеми реакционноспособными элементами периодической системы, стоящими от него слева (в том числе H), справа (O, N, галогены) и снизу (Si, Ge, Sn, Pb). Невозможность донорно-акцепторного взаимодействия обусловливает примерно одинаковую прочность связей (одинарных) с водородом, у которого нет неподеленных электронных пар и с другими атомами, имеющими неподеленные пары электронов, а также связей C—C (если бы связи резко отличались по прочности, то какие-то соединения были значительно более устойчивыми и все прочие легко превращались в них). Четырехвалентность углерода предоставляет широкие возможности для разветвлений цепей углеродных атомов и образования циклических структур. Формирование цепей ••• —C—C—C— ••• энергетически значительно выгоднее, чем молекул C_2, в которых углерод двухвалентен (см. разд. 2.5) и образует менее прочную π-связь, чем σ-связь в цепях ••• —C—C—C— •••.



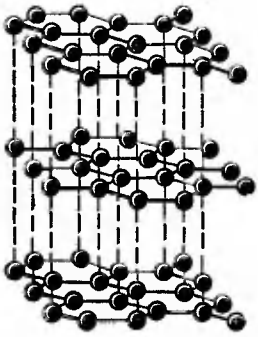


Рис. 3.21. Зависимость энергии одинарной связи С—С от ее длины.

Рис. 3.22. Кристаллическая решетка графита.

Ковалентный характер связей в органических молекулах и отсутствие донорно-акцепторного взаимодействия препятствуют образованию прочных кристаллических решеток, обусловливают значительную подвижность органических молекул и способность органических веществ растворяться друг в друге. Благодаря этому можно очень тонко варьировать оказываемые на них химические воздействия и добиваться строго определенных, локальных изменений структуры (а не полного разрушения вещества).

В подавляющем большинстве соединений углерод четырехвалентен (исключения CO и существующие в плазме C_2, $\cdot CN$, $\cdot CH_3$, $:CH_2$, $:CH$). Координационное число атома С может равняться 4 (sp^3-гибридизация, окружение тетраэдрическое, например в CCl_4), 3 (sp^2-гибридизация и π-связь, плоское треугольное строение, например $COCl_2$) и 2 (sp-гибридизация и две π-связи, линейная структура, например CO_2).

Если для *s*-элементов некоторое упрочнение связи Э—Э обусловлено тем, что к перекрыванию *s*-орбиталей прибавляется некоторый вклад *p*-орбиталей, то для *p*-элементов связи укорачиваются (а потому и упрочняются) в результате вклада *s*-состояний в основную *p*-связь. Это наиболее отчетливо проявляется для углерода. Зависимость роста прочности одинарной связи С—С от ее укорочения близка к линейной (рис. 3.21).

Координационные числа выше 4 для углерода нехарактерны, так как его атом не имеет *d*-орбиталей в валентном слое. В некоторых карбидах у атома С к. ч. = 6. Образование ионов метония CH_5^+ (при действии электрического разряда на CH_4) можно объяснить с помощью метода молекулярных орбиталей — три протона связаны с углеродом двухцентровыми связями, а два — трехцентровыми.

Известно несколько аллотропных форм углерода. Наиболее распространенной формой является графит. Его кристаллическая решетка (рис. 3.22) состоит из плоских слоев атомов, которые

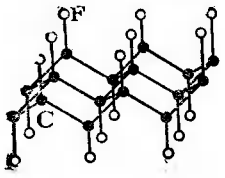
находятся на расстоянии 334 пм и слабо связаны между собою. Поэтому графит легко разделяется на чешуйки (он используется как твердая смазка). Химическая связь между атомами в слоях аналогична связям в бензоле — здесь имеются делокализованные π-связи и σ-связи, образованные sp^2-гибридными орбиталями. Расстояния C — C в бензоле и графите почти одинаковы (соответственно 140 и 141 пм).

Графит имеет малую плотность ($\rho = 2{,}22$ г/см^3), электропроводен, обладает высокой теплопроводностью, в этом отношении он похож на металлы. Это самое тугоплавкое из простых веществ, т. пл. 3800 °C (под давлением 10 МПа; при атмосферном давлении углерод возгоняется при $\sim$3700 °C, не плавясь).

Природный графит встречается редко и находит ограниченное применение. В больших количествах используют искусственный графит, получаемый нагреванием в электропечи при 2200—2800 °C углей или нефтяного кокса (продукт пиролиза нефтяного пека). Различные формы графита получают также пиролизом (сильное нагревание без доступа воздуха) ряда органических соединений, в том числе полимеров. Содержание примесей в полученном углероде, его структура, механическая прочность и другие свойства очень сильно зависят от исходного вещества и технологии термической обработки. Продукты пиролиза, представляющие по составу почти чистый углерод, но полученные в разных условиях, сильно отличаются друг от друга — это различные углеграфитовые материалы.

Представленная на рис. 3.22 кристаллическая решетка графита отвечает идеальному кристаллу; в зависимости от условий получения образуются углеграфитовые материалы с более или менее искаженной структурой. В частности, получены и широко используются стекловидная форма графита (стеклографит), пирографит — материал с сильно выраженной анизотропией тепло- и электропроводности (значения этих свойств различаются в зависимости от направления в образце почти на 2 порядка), тончайшее и очень прочное графитовое волокно (из него изготовляют ткань, выдерживающую в отсутствии окислителей температуру $\sim$2000 °C).

Благодаря тому, что слои атомов в графите находятся далеко друг от друга, в его кристаллическую решетку могут внедряться различные атомы и молекулы: B, F, Na, K, H_2SO_4, $FeCl_3$, FeS_2 и др. При этом решетка графита обычно деформируется. Так образуются соединения графита; их известно много. Это соединения включения. Их состав непостоянен, но содержание внедрившихся частиц не может превышать определенного (для каждого вещества) предела. Таким предельным соотношением отвечают соединения C_8K, $C_{64}Na$, C_9AlCl_3 и др. Часто включенное вещество химически взаимодействует с атомами углерода в графите. Так, известен продукт состава CF_x ($x \leqslant 1{,}12$) — белый и неэлектропроводный «фторид графита»; его структура состоит из «гофрированных» слоев C и плоских слоев F (рис. 3.23), d(C — C) = 154 пм, d(C —



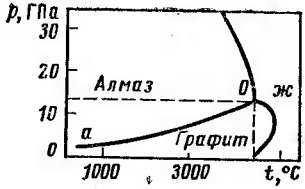


Рис. 3.23. Структура фторида графита.

Рис. 3.24. Диаграмма состояния углерода.

— F) = 141 пм, ∠CCC = 111°. Другие соединения графита хорошо проводят ток (некоторые лучше, чем чистый графит).

Разновидностями графита следует считать также сажу и древесный уголь. Как показывает рентгеноструктурное исследование, эти вещества состоят из мельчайших беспорядочно расположенных частиц графита.

Высокодисперсный углерод обладает значительной адсорбционной способностью. Одним из широко применяемых адсорбентов является активный уголь. Его получают обработкой древесного угля перегретым водяным паром, который удаляет смолистые вещества, заполняющие поры угля, повторяющие капиллярное строение древесины. В качестве адсорбентов применяют также угли, получаемые из других животных и растительных тканей — кости, крови, фруктовых косточек.

Явление адсорбции было открыто и изучено именно на древесном угле. Поглощение газов углем было замечено в 1773 г. Шееле (Швеция) и в 1777 г. Фонтана (Франция). В 1785 г. академик Т. Е. Ловиц (Россия) открыл адсорбцию углем растворенных веществ, обстоятельно исследовал это явление и предложил применять его для очистки органических веществ. Академик Н. Д. Зелинский в 1915 г. разработал противогаз, действие которого основано на адсорбции отравляющих веществ активным углем.

Пиролизом определенных сортов каменного угля (коксующиеся угли) получают кокс, представляющий собою углерод (графит), содержащий значительное количество примесей (зола).

Другой аллотропной формой углерода является алмаз. Его плотность (3,51 г/см^3) выше, чем графита.

В кристаллической решетке алмаза (см. разд. 3.2) каждый атом образует 4 ковалентных связи со своими соседями [sp^3-гибридизация, d(C — C) = 154 пм]. Известны кристаллы алмаза кубической и гексагональной сингоний. Гексагональный алмаз встречается в природе исключительно редко. Кристаллы кубической сингонии обычно имеют форму октаэдров. Изредка находят алмазы, окрашенные примесями в различные цвета, они особенно ценятся. Значительная часть природных кристаллов темные, они ценятся меньше, чем прозрачные ювелирные алмазы и используются в основном для технических целей.

Алмаз — самый дорогой из драгоценных камней. Массу алмазов выражают в каратах, 1 карат соответствует 0,2 г. Стоимость алмаза зависит от размера

образца, она возрастает приблизительно пропорционально квадрату его массы. Самый большой из найденных алмазов весил около 600 г.

Начиная с конца XVIII века, когда установили, что алмаз является разновидностью углерода, было предпринято много попыток получения искусственных алмазов. Они не могли привести к успеху до тех пор, пока не была разработана теория процесса превращения графита в алмаз и техника, позволяющая поддерживать в течение длительного времени очень высокие давления и температуру. Термодинамический расчет равновесия графит — алмаз был впервые опубликован О. И. Лейпунским в 1939 г. (СССР). Первые искусственные алмазы были получены в Швеции (Э. Луидблад с сотр., 1953 г.). В СССР создана мощная промышленность искусственных алмазов. Организатором этих работ был академик Л. Ф. Верещагин.

Диаграмма состояния углерода представлена на рис. 3.24. Линия *aO*, соответствующая превращению графита в алмаз, лежит в области высоких давлений и идет вверх при повышении температуры.

Таким образом, исходя из условий равновесия, для получения алмаза нужно высокое давление, причем необходимое давление увеличивается при повышении температуры. Однако при низкой температуре процесс превращения графита в алмаз идет с ничтожно малой скоростью. Синтез алмаза ведут при $t \sim 1800\,^{\circ}C$ и ≈ 6 ГПа, применяя катализаторы (расплавленные FeS, Ta, Ni и др.), процесс длится несколько минут. Получаются небольшие (обычно до 0,5 мм) темные кристаллы алмазов, содержащие примеси (катализатор). Искусственные ювелирные алмазы получены, но пока они дороже природных.

Путем каталитического окисления ацетилена в 1963 г. удалось получить (В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин) новую модификацию углерода, состоящую из ацетиленовых фрагментов (полиин); ее назвали α-карбином:

$$\cdots—C{\equiv}C—C{\equiv}C—\cdots$$

Позднее она была обнаружена в природе. Это цепи (*sp*-гибридизация), между которыми осуществляется слабое взаимодействие. Таким образом, если алмаз является трехмерным полимером, состоящим из атомов углерода, а графит можно рассматривать как двумерную модификацию, то карбин является линейным полимером углерода, представляющим собой его одномерную модификацию. Это черный мелкокристаллический порошок, обладающий полупроводниковыми свойствами: под действием света его электропроводность сильно возрастает. Карбин — наиболее стабильная форма углерода. Для процесса C (карбин) = C (графит) $\Delta G_T^\circ = 39{,}9 - 0{,}00532T$ (кДж/моль). Теплота сгорания карбина (—360 кДж/моль) меньше, чем у графита (—393 кДж/моль) — сказывается эффект сопряжения π-связей. Расстояние между цепями у карбина меньше (295 пм), чем между слоями графита.

Получен также другой линейный полимер углерода (поликумулен, или β-карбин):

$$\cdots{=}C{=}C{=}C{=}C{=}\cdots$$

Его отличие от α-карбина доказано как физическими методами (в частности, спектральными), так и химическими (озонирование превращает α-карбин в щавелевую кислоту, β-карбин — в угольную кислоту).

4. Соединения. Водородные соединения углерода — углеводороды являются объектом изучения в органической химии. Поэтому кратко отметим лишь некоторые свойства простейшего из них — метана CH_4.

Метан образуется при взаимодействии углерода с водородом:

$$C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$$

При низких температурах данная реакция идет медленно, а при высоких ее равновесие смещено влево. В лабораторных условиях CH_4 получают нагреванием безводного ацетата натрия со щелочью:

$$CH_3COONa + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

Основным промышленным источником метана является природный газ, содержащий ~94% CH_4.

Метан — горючий газ без цвета, вкуса и запаха, т. кип. —161°С, т. пл. —184 °С, малорастворим в воде и не реагирует с ней при комнатной температуре.

В технологии неорганических веществ большое значение имеет конверсия метана, лежащая в основе процесса промышленного получения водорода. При температуре около 0° С и более низкой CH_4 образует гидрат со льдом, являющийся клатратом. Содержание CH_4 в нем близко к $CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O$ $[(CH_4)_8(H_2O)_{46}]$. Возможность образования данного соединения следует учитывать при эксплуатации газопроводов — если газ содержит влагу, то при низкой температуре происходит закупорка газопровода гидратом.

Известно несколько кислородных соединений углерода — CO, CO_2, C_3O_2, C_5O_2, C_6O_9 и циклические соединения (эфиры) $C_{12}O_{12}$ и $(C_4O_3)_n$. К неорганическим соединениям относят CO и CO_2, которые являются наиболее распространенными из указанных оксидов.

Монооксид углерода CO — бесцветный, малорастворимый в воде газ, без запаха. Очень ядовит («угарный газ»), гемоглобин крови, связанный с CO, утрачивает способность соединяться с O_2 и быть его переносчиком. Предельно допустимая концентрация CO в воздухе 0,02 мг/л. CO горит, образуя CO_2.

Некоторое количество CO содержится в автомобильных выхлопных газах, что сильно загрязняет атмосферу в больших городах. Актуальной проблемой является создание «чистого автомобиля». В настоящее время преобладают два направления решения данной задачи — создание электрического автомобиля с химическими источниками тока и оборудование обычных автомобилей каталитическими приставками, «дожигающими» CO в выхлопных газах. Такие приставки разработаны (Д. В. Сокольский с сотр.) и используются, но пока несколько дороги, так как в состав контактной массы входит палладий.

При рассмотрении электронного строения молекулы CO (см. разд. 2.5) отмечалось сходство изоэлектронных частиц CO

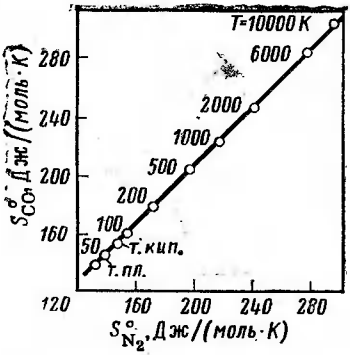


Рис. 3.25. Взаимосвязь между энтропиями N_2 и CO при одинаковых температурах.

и N_2. Это иллюстрирует также рис. 3.25, показывающий, что энтропии обоих веществ в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях при одной и той же температуре почти не отличаются. Изоэлектронными молекуле CO являются также существующие в вакууме частицы BF, NO^+, BeF^-, CN^- и BO^-. Поэтому у них близкие энергии связи.

В лабораторных условиях CO получают, действуя на муравьиную кислоту водоотнимающими веществами (H_2SO_4 или P_2O_5):

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

Однако нельзя считать CO ангидридом HCOOH. Химическая связь в этих соединениях различная — в CO углерод трехвалентен, в HCOOH — четырехвалентен. Растворимость CO в воде и растворах щелочей незначительна и химическое взаимодействие с H_2O не происходит, так как для процесса

$$CO\,(г) + H_2O\,(ж) = HCOOH\,(ж)$$

$\Delta G^\circ = +17$ кДж. Таким образом, CO — несолеобразующий оксид.

Монооксид углерода образуется при горении угля при недостатке кислорода или при очень высоких температурах, когда CO_2 неустойчив. В промышленности CO получают, пропуская воздух через слой раскаленного угля, при этом происходят реакции:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO$$

В результате получают смесь CO с азотом воздуха — генераторный газ. Если пропускать через нагретый уголь водяной пар, то образуется смесь CO с H_2 — водяной газ:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Эта реакция эндотермична, поэтому уголь охлаждается. Для поддержания его в раскаленном состоянии можно чередовать процессы получения водяного и генераторного газов.

Равновесие

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

при высоких температурах ($>1000\,^\circ C$) смещено вправо, при низких — влево (в данной реакции $\Delta H^\circ = 172$ кДж, $\Delta S^\circ = 176$ Дж/К). При комнатной температуре скорость реакции разложения CO на углерод и CO_2 ничтожно мала. Заметное раз-

ложение наступает при 500—700 °С, с чем приходится считаться на практике. Если газ, содержащий CO, идет через нагретый трубопровод, то может произойти его «заграфичивание».

CO — сильный восстановитель. Однако ввиду прочной связи в данной молекуле окислительно-восстановительные процессы с участием CO протекают быстро, как правило, при высокой температуре. Восстановление оксидов с помощью CO имеет большое значение в металлургических процессах.

Другое характерное свойство моноксида углерода — склонность к реакциям присоединения, что обусловлено валентной ненасыщенностью углерода в данном соединении. CO реагирует с хлором с образованием оксохлорида углерода (техническое название фосген):

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{t} COCl_2$$

Реакцию ускоряет действие света и катализаторов. Фосген — бурый газ, т. кип. 8 °С, т. пл. —118 °С, очень ядовит. Медленно гидролизуется:

$$COCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2HCl + H_2CO_3$$

Таким образом, фосген — хлорангидрид угольной кислоты.

При нагревании CO реагирует с серой с образованием сульфооксида углерода:

$$CO + S \longrightarrow COS$$

Сульфооксид углерода — бесцветный газ.

При нагревании под давлением с водородом CO образует метанол:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Повышение давления сдвигает равновесие данной реакции вправо в соответствии с принципом Ле Шателье. Синтез метанола из CO и H_2 — одно из важнейших химических производств.

В отличие от большинства других соединений углерода в молекуле CO имеется неподеленная электронная пара у атома C. Поэтому известны комплексы, в которых CO является лигандом. Хлориды $OsCl_2$ и $PtCl_2$ легко присоединяют CO, образуя $OsCl_2 \cdot CO$ и $PtCl_2 \cdot CO$. Для поглощения CO используют концентрированный водный раствор, содержащий CuCl и HCl; в растворе образуется $CuCl \cdot CO$. Особенно многочисленны продукты присоединения CO к атомам металлов — карбонилы. Их известно около 1000 (включая карбонилы, содержащие, кроме CO, другие лиганды). Химическая связь в карбонилах рассмотрена в разд. 2.7, об их свойствах сказано в главах, посвященных соответствующим металлам. Термическим разложением карбонилов получают порошкообразные металлы высокой чистоты. Карбонилы широко используют в различных синтезах (металлорганических соединений, комплексов и др.). Это удобный реагент в препаративной химии, так как, являясь

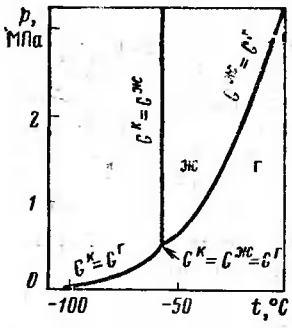
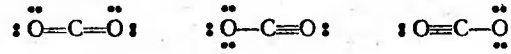


Рис. 3.26. Диаграмма состояния диоксида углерода.

неполярными (или малополярными), карбонилы легко растворяются в различных неводных растворителях, выбором которых можно влиять на ход реакции. Все карбонилы сильно ядовиты.

Диоксид углерода CO_2 в отличие от ранее рассмотренных оксидов элементов второго периода Li_2O, BeO, B_2O_3, а также от SiO_2, является газом. Такое различие обусловлено ковалентным характером связей в молекулах CO_2 и невозможностью донорно-акцепторного взаимодействия между ними. Химическая связь и строение CO_2 описаны в разд. 2.5. В молекуле CO_2 расстояние C — O (116 пм) немного меньше, чем в формальдегиде H_2CO (122 пм). Укорочение, по-видимому, обусловлено наличием некоторой доли тройной связи, т. е. резонансом структур



Твердый диоксид углерода испаряется при —78 °C, не плавясь, так как его тройная точка лежит при $p > 101$ кПа (511 кПа, см. рис. 3.26). Диоксид углерода тяжелее воздуха. 10%-ное содержание CO_2 в воздухе смертельно (вызывает остановку дыхания).

В промышленности CO_2 получают обжигом известняка:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

В лаборатории — в аппарате Киппа по реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Диоксид углерода растворим в воде (0,9 об. ч. CO_2 на 1 об. ч. H_2O при 20 °C), в растворе происходит реакция:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие смещено влево, поэтому большая часть растворенного диоксида углерода находится в виде CO_2, а не H_2CO_3.

Угольная кислота H_2CO_3 — слабая, $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$. Это кажущиеся константы диссоциации, они отнесены к общему количеству растворенного CO_2, а не к истинной концентрации H_2CO_3, которая точно не известна. Но так как молекул H_2CO_3 в растворе мало, то истинные константы диссоциации гораздо больше указанных. Так, по-видимому, истинное значение $K_1 \approx 10^{-4}$. Равновесие между CO_2 и H_2CO_3 устанавливается не мгновенно. Молекулы H_2CO_3 существуют только в растворе.

Ион CO_3^{2-} имеет плоское треугольное строение (sp^2-гибридизация и делокализованная π-связь), d(C — O) = 129 пм.

Соли угольной кислоты — карбонаты обычно мало растворимы в воде. Хорошо растворяются в воде карбонаты Na, K, Rb, Cs, Tl^{+1} и карбонат аммония. При нагревании карбонаты разлагаются, образуя оксид металла и CO_2. Чем сильнее выражены металлические свойства элемента, тем более устойчив карбонат. Так, Na_2CO_3 плавится без разложения, $CaCO_3$ разлагается при 825 °С, а Ag_2CO_3 при 100 °С.

Для щелочных металлов известны кислые карбонаты (гидрокарбонаты) $MHCO_3$. При слабом нагревании они легко разлагаются:

$$2MHCO_3 \longrightarrow M_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Стабильность гидрокарбонатов растет при переходе от $NaHCO_3$ к $CsHCO_3$. Структура гидрокарбонатов такова, что ионы HCO объединяются в цепи водородными связями.

Осадки нерастворимых карбонатов получают по обменным реакциям соответствующих солей с Na_2CO_3 или с другими растворимыми карбонатами. При действии растворимых карбонатов гидролизующиеся катионы (Be^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} и др.) образуют основные карбонаты, а сильно гидролизующиеся (Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} и др.) дают осадки гидроксидов.

Известны также соли неустойчивых пероксодиугольной $H_2C_2O_6$ и пероксомоноугольной H_2CO_4 кислот — пероксокарбонаты. Они являются пероксидными соединениями. Соли M_2CO_4 и $MHCO_4$ получаются при взаимодействии карбонатов в концентрированных растворах с H_2O_2, соли $M_2C_2O_6$ — при окислении на аноде карбонатов в охлажденных концентрированных растворах.

При взаимодействии CO_2 с аммиаком образуется карбамат аммония:

$$CO_2 + 2NH_3 \longrightarrow OC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$$

Это соль карбаминовой (амидоугольной) кислоты, которую можно рассматривать как азотсодержащий аналог угольной кислоты (одна группа OH заменена на NH_2).

При нагревании (180 °С) под давлением (20 МПа) карбамат аммония переходит в карбамид (мочевину):

$$OC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown ONH_4\end{matrix} \longrightarrow OC\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Известен также полный азотный аналог H_2CO_3 — гуанидин $HN = C(NH_2)_2$. Указанные азотсодержащие соединения с одинаковым правом могут быть отнесены как к органическим, так и к неорганическим соединениям.

При нагревании (750—1000 °С) углерод реагирует с серой:

$$C + 2S \rightleftarrows CS_2$$

Быстрым охлаждением газовой фазы (закалка равновесия) получают сероуглерод CS_2. Его синтезируют также из метана (природный газ) и паров серы при 500—700 °С с применением силикагеля в качестве катализатора:

$$CH_4 + 4S \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$$

Образующийся при этом сероводород утилизируют, окисляя до элементной серы. Сероуглерод CS_2 — жидкость, т. кип. 46 °С, т. пл. —108 °С, с высоким показателем преломления. Чистый сероуглерод имеет слабый приятный запах, но при контакте с воздухом быстро приобретает отвратительный запах продуктов его окисления. Хорошо растворяет вещества с молекулярной кристаллической решеткой. Сероуглерод очень легко воспламеняется (температура вспышки ниже 100 °С), сильно ядовит, работа с ним требует большой осторожности. В отличие от CO_2 при 25 °С сероуглерод термодинамически неустойчив ($\Delta G^\circ_{f298} = 64$ кДж/моль).

CS_2 используют для получения CCl_4:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$
$$2S_2Cl_2 + CS_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S$$

С сульфидами металлов CS_2 образует соли тиоугольной кислоты — тиокарбонаты:

$$Na_2S + CS_2 \longrightarrow Na_2CS_3$$

Эта реакция аналогична процессу:

$$Na_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3$$

Тиокарбонаты — желтые кристаллические вещества. При действии на них кислот выделяется свободная тиоугольная кислота:

$$K_2CS_3 + 2HCl \longrightarrow 2KCl + H_2CS_3$$

Она более стабильна, чем H_2CO_3 и при низкой температуре выделяется из раствора в виде желтой маслянистой жидкости, легко разлагающейся на H_2S и CS_2.

Углерод образует много соединений с галогенами, простейшие имеют формулу $CГ_4$. Только CF_4 получается при непосредственном взаимодействии углерода и фтора, с другими галогенами углерод не реагирует. Об этом свидетельствуют значения ΔG°_{f298} галогенидов углерода (кДж/моль):

CF_4 (г)	CCl_4 (г)	CBr_4 (г)	CI_4 (г)
—888	—61	69	261

Хотя реакция

$$C\ (\text{графит}) + 2Cl_2\ (г) \rightleftarrows CCl_4\ (г)$$

термодинамически возможна при низких температурах, но скорость ее мала и CCl_4 не удается обнаружить. При высоких температурах равновесие сдвинуто влево, поскольку для данной реакции $\Delta S < 0$ (уменьшается число молей газообразных веществ).

Практическое применение имеют CF_4 и CCl_4, другие галогениды углерода $CГ_4$ используют редко. Тетрафторид углерода CF_4 — газ, т. кип. —128 °С, т. пл. —184 °С. Это очень инертное вещество. Его, как и другие фторсодержащие соединения углерода, в частности, CF_2Cl_2 используют в качестве фреонов — рабочих веществ холодильных машин. Фреоны должны иметь значительную теплоту испарения при низкой температуре кипения, не вызывать коррозию металлов, быть малотоксичными. Этими свойствами обладают CF_4 и CF_2Cl_2.

Тетрахлорид углерода CCl_4 — негорючая жидкость, т. кип. 77 °С, т. пл. —23 °С. Как и другие $CГ_4$, при комнатной температуре CCl_4 не взаимодействует с водой.

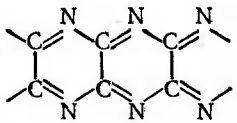
Если для образования CS_2 требуется нагревание примерно до 800 °С, то для получения соединения углерода с азотом C_2N_2 — дициана необходима еще более высокая температура (электрическая дуга). Дициан удобнее получать по реакциям:

$$2AgCN \xrightarrow{350\ °C} 2Ag + C_2N_2\uparrow$$

$$2CuSO_4 + 4KCN \longrightarrow 2CuCN\downarrow + C_2N_2\uparrow + 2K_2SO_4$$

Дициан C_2N_2 — газ, т. пл. —28 °С, т. кип. —21 °С. Ядовит. Хотя для него $\Delta G_f^\circ = 298$ кДж/моль, он не распадается (сказывается большая энергия активации процесса распада). Так как значение $\Delta G^{f\circ}$ для дициана положительно, а для CO_2 ΔG_f^2 отрицательно, дициан легко воспламеняется (его смесь с кислородом при горении дает температуру около 4500 °С).

Молекула дициана имеет линейное строение $:N \equiv C - C \equiv N:$, межатомные расстояния $d(C - C) = 137$ пм, $d(C - N) = 113$ пм. При нагревании до 500 °С дициан полимеризуется, образуя темно-коричневую нерастворимую массу — парацианн, имеющий строение



При нагревании без доступа воздуха до 860 °С парацианн снова превращается в дициан.

Дициан очень реакционноспособен. Многие реакции дициана по стехиометрическим соотношениям и составам образующихся веществ аналогичны реакциям галогенов:

$$H_2 + C_2N_2 \longrightarrow 2HCN$$

$$C_2N_2 + 2KOH \longrightarrow \underset{\text{цианид калия}}{KCN} + \underset{\text{цианат калия}}{KCNO} + H_2O$$

$$C_2N_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый циан}}{2ClCN}$$

Цианистый водород HCN (техническое название синильная кислота) — летучая жидкость, т. кип. 26 °С, т. пл. —13 °С, с запахом миндаля. Это один из сильнейших ядов. В водном растворе HCN является слабой кислотой, $K = 2{,}1 \cdot 10^{-9}$. Молекула HCN сильно полярна ($\mu = 0{,}96 \cdot 10^{-29}$ Кл·м).

Жидкий безводный HCN — сильно ионизирующий растворитель, растворенные в нем электролиты хорошо диссоциируют на ионы. Его относительная диэлектрическая проницаемость при 25 °С равна 107, она выше, чем у воды. Это обусловлено линейной ассоциацией полярных молекул HCN за счет образования водородных связей.

Синильная кислота состоит из молекул двух видов, находящихся в таутомерном равновесии, которое при комнатной температуре смещено влево:

$$H{-}C{\equiv}N: \rightleftarrows H{-}N{\equiv}C:$$

Бо́льшая стабильность первой структуры обусловлена меньшими значениями эффективных зарядов атомов:

$$\overset{0{,}04\ \ 0{,}17\ -0{,}21}{H{-}C{\equiv}N:} \qquad \overset{0{,}04\ \ 0{,}75\ -0{,}79}{H{-}N{\equiv}C}$$

Для цианида водорода $\Delta H_f^\circ = 95$ кДж/моль, а для изоцианида водорода HNC $\Delta H_f^\circ = 157$ кДж/моль.

В промышленности HCN получают по каталитическим реакциям:

$$CO + NH_3 \xrightarrow{CeO_2,\ 600\ ^\circ C} HCN + H_2O$$

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow{1000\ ^\circ C,\ Pt} 2HCN + 6H_2O$$

Соли HCN — цианиды подвержены сильному гидролизу. Ион CN^- (изоэлектронный молекуле CO) входит как лиганд в большое число комплексов *d*-элементов. Комплексные цианиды в растворах очень стабильны. В этих соединениях образуется дативная связь, аналогичная связи в карбонилах (см. разд. 2.7), причем, в отличие от карбонилов, в комплексных цианидах связь упрочняется в результате электростатического взаимодействия ионов металла и CN^-.

Цианид натрия получают по реакциям:

$$NaNH_2 + C \xrightarrow{t} NaCN + H_2$$

$$C + 2NH_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t} 2NaCN + 3H_2O$$

Известны таутомерные циановая и изоциановая кислоты:

$$H{-}O{-}C{\equiv}N \rightleftarrows H{-}N{=}C{=}O$$

Это равновесие при комнатной температуре смещено вправо. Изомером данных кислот является гремучая кислота $H-C\equiv N\rightarrow O$ (ее ртутная соль — гремучая ртуть используется в качестве детонатора).

При действии серы на цианиды щелочных металлов, образуются роданиды — соли роданистоводородной кислоты **HNCS:**

$$KCN + S \xrightarrow{t} KNCS$$

Роданид аммония синтезируют, нагревая в автоклаве водный раствор NH_3 с CS_2 в присутствии $Ca(OH)_2$:

$$2NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow NH_4NCS + CaS + 2H_2O$$

В кристаллических роданидах NaNCS, $Ba(NCS)_2 \cdot 2H_2O$ и других ион металла находится около атома азота, в AgSCN, $Hg(SCN)_2$ и др.— около атома серы.

Безводный роданистый водород получают при нагревании роданида свинца (или ртути) в токе H_2S:

$$Pb(SNC)_2 + H_2S \longrightarrow PbS + 2HNCS$$

Роданистый водород — бесцветная маслянистая легко летучая жидкость с резким запахом, легко разлагается. Хорошо растворяется в воде, в водном растворе HNCS — сильная кислота ($K = 0{,}14$), поэтому роданиды щелочных металлов не подвергаются гидролизу.

Большое практическое значение имеют карбиды — соединения, образованные углеродом с элементами, обладающими меньшей, чем он, электроотрицательностью. В большинстве случаев их получают сильным нагреванием соответствующих элементных веществ или их оксидов с углеродом. Иногда применяют и другие методы синтеза, в частности, взаимодействие металлов с углеводородами. При пропускании ацетилена через растворы солей некоторых металлов (Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{+2}) образуются ацетилениды. Часто один элемент дает несколько карбидов.

Карбиды делят на три группы: солеподобные, карбиды внедрения и ковалентные карбиды.

К первым относятся соединения активиых и некоторых других металлов (Be_2C, Mg_2C_3, CaC_2, Al_4C_3, Mn_3C и др.). В этих соединениях связь промежуточная между ионной и ковалентной. При их взаимодействии с H_2O получаются гидроксиды и соответствующие углеводороды (иногда в смеси с H_2):

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$2LaC_2 + 6H_2O \longrightarrow 2La(OH)_3 + C_2H_2 + C_2H_4$$

$$Mn_3C + 6H_2O \longrightarrow 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

Ацетилениды Cu_2C_2, Ag_2C_2, Au_2C_2 и HgC_2 легко разлагаются (со взрывом). При действии воды на карбид урана U_2C_3 выделяется смесь различных углеводородов (газообразных и жидких).

В карбидах внедрения (металлоподобные карбиды) атомы C занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованных струк-

турах металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo и др.). Такие соединения отличаются очень большой твердостью и высокими температурами плавления, так т. пл. NbC, TaC и HfC равны соответственно 3500, 3900 и 3890 °С. Это наиболее тугоплавкие из известных веществ. Они обладают также большой химической стойкостью, не реагируют с водой и кислотами, даже с царской водкой, растворяются только в смеси HF с HNO_3. Карбиды *d*-элементов часто имеют переменный состав. Так, состав карбидов титана и ванадия выражают формулы $TiC_{0,6-1,0}$ и $VC_{0,58-1,0}$.

Ковалентными карбидами являются SiC и B_4C. Химическая связь в них приближается к чисто ковалентной, так как B и Si, являясь соседями углерода в периодической системе элементов, близки к нему по размеру атомов и электроотрицательности.

5. Применение. Каменный уголь, нефть, природный газ используют как топливо. Их добыча в СССР (суммарная) превышает миллиард тонн в год. Кроме того, на продуктах их переработки в значительной мере базируется технология органических и неорганических веществ. Миллионы тонн кокса ежегодно требует металлургия. Углерод входит в состав многих металлических сплавов, важнейшим из которых является сталь.

Большое применение имеют углеграфитовые материалы. Графитовые электроды применяют в больших количествах в электрометаллургии и электрохимических производствах. Графит используют также для изготовления плавильных тиглей, в металлургии, облицовки ванн для получения алюминия, в ядерных реакторах (замедлитель нейтронов), в электротехнике (электрощетки в моторах и др.). Современная техника широко использует и другие углеграфитовые материалы. Графитовое волокно, соединенное полимером, образует композиционный материал * малой плотности ($\rho \approx 2$ г/см^3), по прочности значительно превосходящий сталь. Из этих материалов делают детали самолетов и ракет.

Активный уголь в больших количествах используют в качестве адсорбента. Сажа служит наполнителем в резиновых изделиях.

Алмазы необходимы при бурении горных пород и обработке твердых материалов. Для изготовления алмазного инструмента теперь обычно применяют искусственные алмазы.

Радиоактивный изотоп ^{14}C используют в качестве «археологических часов». В атмосфере под действием нейтронов космических лучей происходит ядерная реакция:

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

В результате находящийся в атмосфере CO_2 всегда имеет неболь-

* Композиционными материалами (сокращенно «композиты») называют материалы, полученные соединением мелких частиц разнородных веществ. Научились прочно сращивать в единый монолит частицы (и нитевидные кристаллы) таких веществ, как, например, Al_2O_3 и металл или несколько металлов, не сплавляющихся друг с другом. Композиционный материал обладает комплексом ценных свойств, которых не имеют индивидуальные вещества.

шую примесь β-радиоактивного изотопа ^{14}C. Вместе с поглощенным CO_2 этот изотоп переходит в растения (а из них с пищей в организмы животных и человека). Измеряя радиоактивность CO_2, полученного сжиганием исследуемого образца органического происхождения (дерево, древесный уголь, ткань и т. д.), определяют содержание в нем ^{14}C. Отсюда, зная период полураспада ^{14}C (5569 лет) и его содержание в атмосферном CO_2, вычисляют возраст находки.

Об использовании карбонатов (Na_2CO_3, $CaCO_3$) указывалось при рассмотрении подгрупп IA и IIA. Твердый диоксид CO_2 («сухой лед») применяют для охлаждения пищевых продуктов. Удобство этого хладоагента обусловлено тем, что он испаряется не плавясь и не ядовит. В лабораторной практике для охлаждения часто используют эвтектическую смесь твердого CO_2 с ацетоном, которая имеет температуру —78 °С.

Диоксид углерода CO_2 применяют для тушения огня, так как этот оксид препятствует горению. Пламя гаснет, когда в воздухе содержится 3% CO.

Мочевина $CO(NH_2)_2$ является лучшим азотным удобрением, она содержит очень много азота (45,5%), прекрасно усваивается растениями, ее применение, в отличие от ряда других азотных удобрений, не приводит к понижению pH почвы, ухудшающему развитие растений.

Сероуглерод CS_2 и тетрахлорид углерода CCl_4 — растворители многих веществ, их используют также для получения ряда органических соединений; CS_2 расходуется в больших количествах в производстве вискозы.

Цианиды применяют для извлечения золота из руд (метод П. Р. Багратиона), в электролитах для гальванических покрытий металлами, во многих органических синтезах.

Карбид кальция CaC_2 используют для получения ацетилена (ацетилен получают также переработкой природного газа).

Из карбида кремния SiC (техническое название карборунд) изготовляют нагревательные элементы для высокотемпературных электропечей («силитовые» стержни), SiC применяют также как абразив. В металлургической промышленности и других областях широко используют различные карборундовые материалы, получаемые из порошка или нитевидных кристаллов SiC. Из карбидов NbC, TaC, HfC и других методом спекания порошка под давлением изготовляют различные высокоогнеупорные изделия. Карбиды WC и MoC являются твердой составляющей металлорежущего инструмента.

7.4.2. Кремний

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для кремния характерна степень окисления +4. Важнейшие соединения кремния: SiO_2, Na_2SiO_3 и другие соли кремневых кислот, кото-

рые обычно не используются как индивидуальные вещества, а входят в состав различных силикатных материалов — стекла, керамики, фарфора, цемента, кирпича, ситаллов и других; $SiCl_4$, SiC.

2. Природные ресурсы. Содержание кремния в земной коре составляет 27,6%. Это второй по распространенности (после кислорода) элемент. В свободном состоянии не встречается. Входит в состав очень многих силикатных и алюмосиликатных минералов, из которых в основном состоит земная кора. Широко распространен кварц SiO_2, который обычно бывает в виде песка. Иногда встречаются кристаллы кварца — горный хрусталь (находят отдельные кристаллы, весящие десятки тонн). Своеобразной природной формой SiO_2 является кизельгур (инфузорная земля), образовавшийся из остатков панцирей микроскопических организмов — диатомовых водорослей. Он обладает огромной внутренней поверхностью и исключительной способностью впитывать различные жидкости. Большое количество SiO_2 находится в граните, представляющем конгломерат кристаллов кварца, полевого шпата и слюды.

3. Получение. В лаборатории кремний получают восстановлением SiO_2 магнием:

$$SiO_2 + 2Mg \longrightarrow Si + 2MgO$$

Реакцию вызывают поджиганием реакционной смеси горящей лентой магния. Взаимодействие сильно экзотермично и сопровождается раскаливанием реакционной массы. Образовавшийся оксид MgO удаляют растворением в HCl.

В промышленности SiO_2 восстанавливают углеродом в электрической печи:

$$SiO_2 + 2C \longrightarrow Si + 2CO$$

Часто восстановлению подвергают железную руду, представляющую собой смесь оксидов железа с SiO_2, при этом получают сплав Si с железом — ферросилиций. Ферросилиций образуется легче, чем чистый кремний и во многих процессах вполне его заменяет.

Кремний высокой (полупроводниковой) чистоты готовят восстановлением водородом соединений $SiCl_4$ или $SiHCl_3$, а также разложением силана:

$$SiH_4 \xrightarrow{t} Si + 2H_2$$

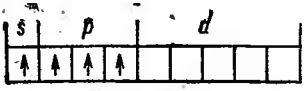
Окончательная очистка полупроводникового кремния происходит при вытягивании монокристаллов Si из его расплава.

4. Свойства. Обычной формой кремния является «алмазоподобная» модификация — темно-серое, почти черное твердое вещество с металлическим блеском. Это типичный полупроводник. Так называемый аморфный кремний представляет собой кристаллическую форму в высокодисперсном состоянии. Кремний тугоплавок, т. пл. 1423 °С, обладает большой твердостью, химически стоек, при

комнатной температуре взаимодействует только с F_2, Cl_2 и растворенной щелочью:

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

При высоких давлениях получена металлоподобная модификация кремния. Конфигурация внешних электронных оболочек атома кремния в нормальном состоянии $3s^2p^2$, а в возбужденном валентном состоянии $3sp_xp_yp_z$:



Энергия перехода в валентное состояние равна 402 кДж/моль. Координационное число кремния в соединениях обычно равно 4 (sp^3-гибридизация), но, в отличие от углерода, может быть и 6 (sp^3d^2-гибридизация). Наличие свободных d-орбиталей в атоме Si делает возможным донорно-акцепторное взаимодействие с атомами, имеющими неподеленные электронные пары с энергией, близкой к энергии электронов в атоме кремния. Донорно-акцепторное взаимодействие значительно упрочняет связь с такими элементами и приводит к образованию пространственных структур — кристаллических решеток, состоящих из атомов, прочно связанных полярными ковалентными связями. Сказанное можно подтвердить, сопоставив теплоты образования (кДж/моль) водородных и кислородных соединений углерода и кремния (водород, в отличие от кислорода, не имеет неподеленных электронных пар):

CH_4 (г)	SiH_4 (г)	CO_2 (г)	SiO_2 (к)
—75	—31	—394	—912

Если для водородных соединений ΔH_f° различаются не сильно, то при переходе от CO_2 в SiO_2 наблюдается значительное увеличение ΔH_f°. Поэтому все водородные соединения кремния имеют тенденцию к превращению в кислородные. Этому благоприятствует и то обстоятельство, что в отличие от углерода, кремний может иметь координационное число больше 4. Следовательно, при столкновении молекул кремневодородов с молекулами кислорода и других веществ легко образуются активные комплексы, обеспечивающие быстрое течение реакций. Видимо, по этой причине кремневодороды, в отличие от углеводородов, самовоспламеняются на воздухе, а $SiГ_4$, в отличие от $CГ_4$, быстро гидролизуются.

Наиболее наглядное свидетельство возможности донорно-акцепторного взаимодействия в соединениях кремния дают структура и свойства трисилиламина $N(SiH_3)_3$. По аналогии с аммиаком NH_3 и триметиламином $N(CH_3)_3$ можно было бы предположить, что молекула $N(SiH_3)_3$ имеет пирамидальное строение и является основанием Льюиса. Однако в действительности наблюдается иное: три связи N—Si лежат в одной плоскости под углом 120° друг к другу и $N(SiH_3)_3$ не взаимодействует с кислотами Льюиса

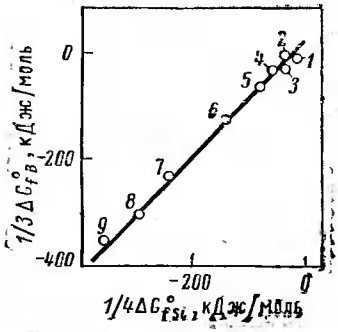


Рис. 3.27. Взаимосвязь между изменениями стандартной энергии Гиббса образования аналогичных соединений кремния и бора:
1—SiC и B_4C; *2*—SiI_4 и BI_3; *3*—SiS_2 и B_2S_3; *4*—Si_3N_4 и BN; *5*—$SiBr_4$ (к) и BBr_3 (ж); *6*—$SiCl_4$ (ж) и BCl_3 (ж); *7*—SiO_2 и B_2O_3; *8*—H_4SiO_4 и H_3BO_3; *9*—SiF_4 и BF_3 (г).

(BF_3 и др.). Это объясняется образованием делокализованных донорно-акцепторных π-связей за счет неподеленной пары атома N и свободных *d*-орбиталей атома Si. Поэтому трисилиламин не проявляет тех свойств, которые характерны для NH_3 и его производных и обусловлены наличием у атома азота неподеленной пары электронов.

Кремний по многим свойствам похож на бор (диагональное сходство в периодической системе). Оба элемента в виде простых веществ — неметаллы, имеют высокие температуры плавления, образуют кислотные оксиды, ковалентные гидриды, полимерные оксоанионы. Наиболее отчетливо диагональное сходство кремния с бором видно из зависимости, представленной на рис. 3.27, свидетельствующей о близости значений ΔG_f° (в расчете на 1 эквивалент) сходных соединений этих элементов (прямая на этом рисунке отвечает одинаковому химическому сродству соединений-аналогов).

5. Соединения. Кремний не реагирует с водородом. Аналогично бороводородам кремневодороды (силаны) получают косвенными методами. При действии на силициды металлов растворенных кислот, образуется смесь Si_nH_{2n+2}, где n 1 ÷ 6, в которой преобладает моносилан (~ 40%):

$$Mg_2Si + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiH_4 + 2MgSO_4$$

Этот метод дает небольшой выход силанов (~25%) вследствие их взаимодействия с водой. С высоким выходом идет аналогичная реакция в среде жидкого аммиака:

$$Mg_2Si + 4NH_4Br \longrightarrow SiH_4 + 2MgBr_2 + 4NH_3$$

Моносилан получают также действием алюмогидрида лития на хлорид кремния:

$$SiCl_4 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{в эфире}} LiCl + AlCl_3 + SiH_4$$

Силаны — легколетучие ядовитые вещества. На воздухе они самовоспламеняются. Так как связи Si—Si (E = 226 кДж) и Si—H (E=323 кДж) менее прочны, чем связи C—C (E=356 кДж) и C—H (E = 416 кДж), то силаны менее многочисленны, чем углеводороды. Силаны весьма реакционноспособны и являются сильными восстановителями. В отличие от углеводородов они реагируют с водой при комнатной температуре:

$$SiH_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + H_2$$

Взаимодействие происходит быстрее в щелочной среде:

$$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2$$

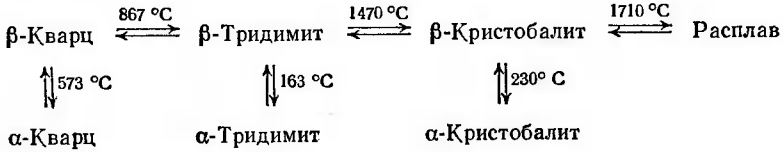
С галогенами силаны реагируют бурно (со взрывом), образуя $SiГ_4$.

При сильном нагревании кремний энергично взаимодействует с кислородом, образуя диоксид кремния SiO_2. Образующийся при высоких температурах монооксид кремния SiO при комнатной температуре термодинамически неустойчив. Он может быть получен в метастабильном состоянии «закалкой» равновесия:

$$Si + SiO_2 \overset{t}{\rightleftharpoons} 2SiO$$

Это коричневое твердое вещество.

Диоксид кремния SiO_2 существует в виде нескольких модификаций; их взаимные превращения при 101 кПа происходят по схеме:



Обычной формой SiO_2 является α-кварц.

При высоком давлении получен ряд других модификаций SiO_2. Зависимость, представленная на рис. 3.28, показывает, что уплотнение структуры SiO_2 приводит к уменьшению его энтропии.

Кристаллическая решетка SiO_2 (и силикатов) состоит из атомов кремния, окруженных 4 атомами кислорода — кремнекислородных тетраэдров. Они могут соединяться друг с другом общими вершинами (но не общим ребром), что обусловливает существование огромного многообразия структур силикатов.

При охлаждении расплава SiO_2 образуется стекловидная форма — плавленый кварц, или кварцевое стекло. Особое чистое кварцевое стекло (содержание примесей около 10^{-6} %) получают высокотемпературным окислением $SiCl_4$ или его взаимодействием с H_2O в газовой фазе и последующим сплавлением образовавшихся частиц SiO_2.

Диоксид кремния SiO_2 практически нерастворим в воде при комнатной температуре. В воде, нагретой под давлением выше

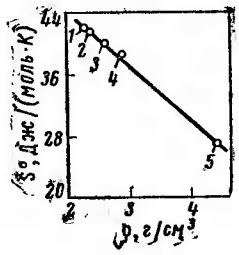


Рис. 3.28. Взаимосвязь между плотностью и энтропией различных модификаций SiO_2:

1 — α-тридимит; *2* — α-кристобалит; *3* — α-кварц; *4* — коэсит; *5* — стишовит (две последние формы получают при высоком давлении).

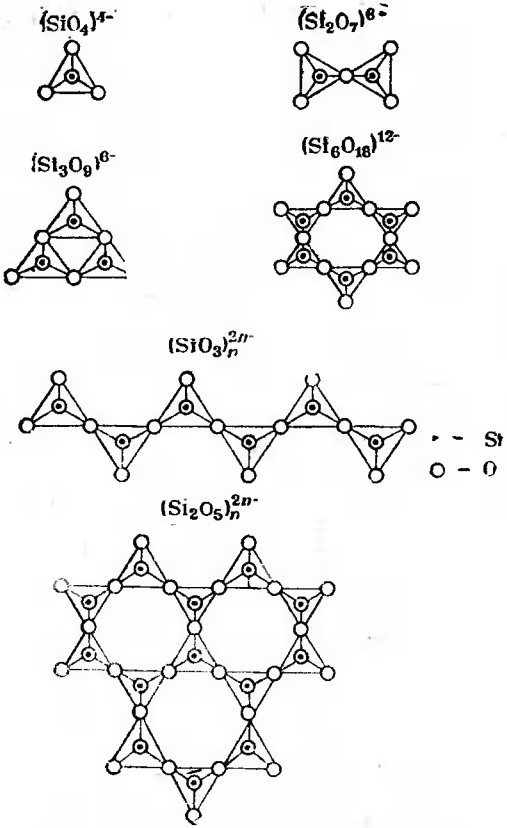


Рис. 3.29. Строение анионов кремневых кислот.

100 °С, кварц заметно растворяется, и этим пользуются для выращивания больших (30 см и более) монокристаллов искусственного кварца. На кварц не действуют никакие кислоты, кроме фтористоводородной:

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2[SiF_6]$$

Со щелочами кварц при комнатной температуре реагирует медленно, нагревание ускоряет процесс

$$SiO_2 + 2NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

Формула Na_2SiO_3 условна, так как образующиеся силикаты натрия имеют различный состав и строение в зависимости от условий проведения реакции.

Будучи нелетучим кислотным оксидом, SiO_2 при сильном нагревании вытесняет из солей оксиды с более высоким давлением пара, например:

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

При сплавлении SiO_2 с оксидами металлов образуются соли различных кремниевых кислот — силикаты.

Как уже отмечалось, решетки силикатов состоят из кремнекислородных тетраэдров. На рис. 3.29 схематически (в плане) изображено строение различных кремнекислородных анионов (тетраэдр в плане представляет треугольник). Простейшим является тетраэдрический анион ортокремневой кислоты $(SiO_4)^{4-}$. Два соединенных через кислородный мостик тетраэдра образуют анион дикремневой кислоты $H_6Si_2O_7$.

Известны как циклические, так и цепные полианионы. К первым относятся ионы $(Si_3O_9)^{6-}$ и $(Si_6O_{18})^{12-}$. Общая формула подобных анионов $(SiO_3)_n^{2n-}$; анион метакремневой кислоты H_2SiO_3 можно рассматривать как простейший ($n = 1$). Однако запись типа

$M^{2+}SiO_3$ условна, так как в структурах метасиликатов находятся либо циклические, либо цепные полианионы, образующие пироксеновые * цепи. Известны также амфиболовые ** цепи, состоящие из звеньев $(Si_4O_{11})_n^{6n-}$, а также полианионы состава $(Si_2O_5)_n^{2n-}$ в виде плоских сетчатых слоев.

В воде хорошо растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия, получаемый сплавлением соды с SiO_2 в виде стекловидной массы, называют растворимым стеклом, а его раствор — «жидким стеклом». От соотношения содержаний SiO_2/Na_2O — модуля растворимого стекла сильно зависят свойства данного продукта. При добавлении кислоты к раствору силиката натрия образуется студенистый осадок — гель кремневой кислоты неопределенного состава:

$$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + Na_2SO_4$$

Если этот осадок отмыть от образовавшейся соли и высушить при повышенной температуре, то получается диоксид кремния SiO_2 в виде прозрачных крупинок; его называют силикагелем. Он обладает высокой пористостью и имеет огромную удельную поверхность. Силикагель — один из широко используемых адсорбентов и носителей катализаторов.

Кремневые кислоты слабее угольной, они выпадают в осадок при действии CO_2 на растворы силикатов. Соли кремневых кислот сильно гидролизуются. Это одна из причин разрушения силикатов в природе.

В решетках силикатов имеются тетраэдры SiO_4, которые могут, как было указано выше, находиться либо в виде отдельных групп, либо быть связанными атомами кислорода с образованием небольших фрагментов (в частности, циклических), либо в виде цепей и слоев. Поэтому различают ортосиликаты, например, оливин Mg_2SiO_4, диортосиликаты, в частности, тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$, силикаты, содержащие как циклические, например, бенитоит $BaTiSi_3O_9$, берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, так и цепные полианионы, в частности, пироксены, например, сподумен $LiAl(SiO_3)_2$ и амфиболы, например, тремолит $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$, а также силикаты, состоящие из бесконечных слоев, где пироксеноподобные цепи сшиты в двумерные сетки $(Si_2O_5)_n^{2n-}$, между которыми расположены катионы. Легкая расщепляемость асбеста объясняется сравнительно слабой межцепочечной связью в амфиболах. Аналогичной особенностью характеризуются различные виды слюды, принадлежащие к силикатам с плоскими сетчатыми полианионами. Формулы силикатов часто записывают, представляя эти вещества как соединения оксидов — оливин $2MgO \cdot SiO_2$, тортвейтит $Sc_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и т. д.

---

* Пироксены — группа минералов, в основном, метасиликаты железа и магния.

** Амфиболы — группа породообразующих минералов, например, роговые обманки.

Трехмерные структуры образуют так называемые каркасные минералы. К ним относятся алюмосиликаты. По структуре алюмосиликаты можно рассматривать как силикаты, в которых атомы Si частично замещены на атомы Al, причем атом Al, так же как атом Si окружен четырьмя атомами кислорода. Так, замена в структуре аниона полиметакремневой кислоты каждого четвертого атома Si на Al отвечает ортоклазу $K(AlO_2)(SiO_2)_3$, т. е. $KAlSi_3O_8$. Цеолиты — алюмосиликаты состава $M^{+n}_{k/n}(AlO_2)_k(SiO_2)_l \cdot mH_2O$ (m, k, l, n — целые числа), где обычно M — ион щелочного или щелочноземельного металла. Примером может служить $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$, который обезвоживается при температуре около 350 °C. Обезвоженные цеолиты имеют ажурную структуру, содержащую каналы одинакового размера, разного для различных цеолитов и варьирующего от 100 до тысяч пм. Это широко используемые адсорбенты. В частности, с помощью цеолитов можно «сортировать» молекулы по размеру, поэтому цеолиты иногда называют «молекулярные сита».

Кремний в обычных условиях не реагирует с водой, но при высоких температурах происходит реакция:

$$Si + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2H_2$$

Аналогично при сильном нагревании кремний вытесняет из соединений некоторые металлы.

Кислоты на кремний не действуют, за исключением смеси HF с HNO_3:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \longrightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO + 8H_2O$$

Этот процесс идет благодаря образованию прочного комплексного иона $[SiF_6]^{2-}$. В растворах щелочей кремний растворяется с выделением водорода:

$$Si + 2NaOH + H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Кремний легко реагирует с галогенами, образуя галогениды $SiГ_4$. Наибольшее практическое значение имеют SiF_4 и $SiCl_4$; их получают по реакциям:

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow SiF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 2CO$$

SiF_4 — газ, т. кип. —95 °C, т. пл. —77 °C; $SiCl_4$ — жидкость, т. кип. 57 °C, т. пл. —68 °C. Молекулы $SiГ_4$ имеют тетраэдрическое строение (sp^3-гибридизация). В отличие от кислородных соединений кремния галогениды не образуют полимеры. Это, по-видимому, обусловлено значительным различием энергий валентных орбиталей атомов Si и галогенов, что препятствует образованию прочной донорно-акцепторной связи $Si \leftarrow Г$, а также пространственными затруднениями. Известны соединения $Si_nГ_{2n+2}$, содержащие цепи из атомов кремния (для фтора, брома и иода максимальное известное значение $n = 2$, для хлора — 6).

Галогениды кремния являются кислотами Льюиса и образуют аддукты с донорами электронных пар.

Галогениды $SiГ_4$ быстро гидролизуются:

$$SiCl_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + HCl$$

Для SiF_4 гидролиз сопровождается комплексообразованием:

$$SiF_4 + H_2O \longrightarrow SiO_2 \cdot xH_2O + HF$$
$$2HF + SiF_4 \longrightarrow H_2[SiF_6]$$

В свободном состоянии фторокремневая кислота $H_2[SiF_6]$ в значительной степени распадается на HF и SiF_4, в водном растворе устойчива; $H_2[SiF_6]$ — сильная кислота. В отличие от HF она не действует на кварц и стекло. Известны многие соли $H_2[SiF_6]$ — фторосиликаты. Анион $[SiF_3]^{2-}$ имеет октаэдрическое строение (sp^3d^2-гибридизация). Большинство фторосиликатов хорошо растворимо в воде, малорастворимы фторосиликаты натрия, калия, рубидия, цезия и бария.

При нагревании кремния с серой получается сульфид SiS_2. Это твердое вещество. Структура его образована цепями из тетраэдров $[SiS_4]$, связанных с общими ребрами. SiS_2 гидролизуется при комнатной температуре.

Нитрид Si_3N_4 образуется при высокой температуре (>1300 °C) при взаимодействии Si и N_2. Это твердое устойчивое соединение; он медленно реагирует с расплавом NaOH и с HF в горячем концентрированном растворе:

$$Si_3N_4 + 12NaOH \longrightarrow 3Na_4SiO_4 + 4NH_3$$
$$Si_3N_4 + 16HF \longrightarrow 2(NH_4)_2SiF_6 + SiF_4$$

Карбид кремния (карборунд) SiC в больших количествах получают в электрических печах при ~2300 °C по реакции:

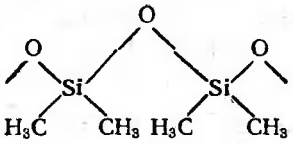
$$3C + SiO_2 \longrightarrow 2CO + SiC$$

SiC — твердое, тугоплавкое вещество. Его кристаллическая решетка аналогична решетке алмаза. Так как связь Si—C слабее, чем C — C, то карборунд менее тверд, чем алмаз. Он является полупроводником. Карборунд интенсивно реагирует с расплавленными щелочами (в присутствии кислорода), выше 600 °C взаимодействует с хлором, выше 1300 °C подвергается высокотемпературному гидролизу:

$$SiC + 4NaOH + 2O_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$$
$$SiC + 2Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + C$$
$$SiC + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + CH_4$$

Поскольку энергия связи Si—O больше энергии связи C—O и, наоборот, энергия связи Si—H меньше энергии связи C—H, то сочетание в одной молекуле Si—O— и C—H-связей обеспечивает прочность кремнийорганических соединений, в частности, алкилза-

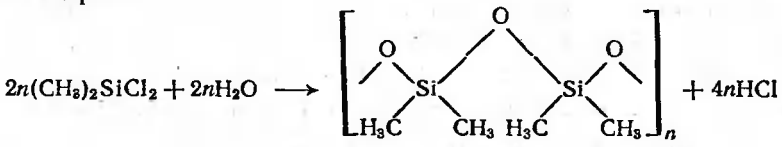
мещенных силоксанов, или силиконов,— высокомолекулярных веществ, содержащих звенья



Процесс получения таких кремнийорганических соединений проводят в две стадии: сначала каталитический синтез

$$Si + 2CH_3Cl \xrightarrow[Cu]{t} (CH_3)_2SiCl_2$$

затем гидролиз



Молекулярная масса продукта (полидиметилсилоксана) доходит до 2 800 000. При небольшой степени полимеризации получаются жидкости, при большой — твердые смолы. Эти соединения обладают более высокой химической и термической устойчивостью, чем углеводороды.

Известно много других кремнийорганических соединений (их изучают в курсе органической химии).

Со многими металлами кремний образует силициды (Mg_2Si, FeSi, Cr_3Si, Mn_5Si_3 и др.). Это твердые тугоплавкие вещества. Большинство силицидов похожи на интерметаллические соединения: они электропроводны и имеют составы, не отвечающие обычным степеням окисления элементов.

6. Применение. Элементный кремний в больших количествах используется для получения различных сплавов. Добавка к стали 2—4% Si сильно увеличивает ее магнитную проницаемость, получаются динамная и трансформаториая стали, которые применяются для изготовления трансформаторов, электромоторов и генераторов. Чугун, содержащий 15—17% Si, кислотоупорен (образование защитной пленки SiO_2), его широко применяют в химическом машиностроении. Кремний (в виде ферросилиция) часто добавляют в сталь при ее выплавке, чтобы удалить содержащийся в металле кислород (образуется SiO_2, который уходит в шлак).

Особо чистый кремний применяют для изготовления рабочих элементов полупроводниковых устройств (интегральные схемы ЭВМ, солнечные батареи и др.). Разработана технология изготовления интегральных схем, позволяющая размещать на 1 см^2 поверхности пластинки, вырезанной из монокристалла кремния, десятки тысяч транзисторов и сопротивлений, связанных друг с другом в единую схему.

Ценными свойствами обладает кварц. Изделия из кварцевого стекла выдерживают нагревание до 1200 °С и пропускают ультрафиолетовое излучение. Благодаря ничтожно малому коэффициенту термического расширения кварца изделия не растрескиваются даже если их нагреть до красного каления и затем опустить в холодную воду. Кварцевая аппаратура теперь обычна в лабораториях и на производстве. Сверхчистый кварц применяют для изготовления волоконной оптики и устройств для глубокой очистки веществ.

Большое применение находит и кристаллический кварц, обладающий пьезоэлектрическими свойствами. Широко используют кварцевые ультразвуковые вибраторы и эталоны частоты.

Огромное применение имеет стекло. М. В. Ломоносов не ошибся, написав оду об исключительном значении этого материала. Состав обычного стекла близок к $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Его получают при ~ 1500 °С по реакциям:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + 2CO_2$$

$$Na_2SO_4 + C + CaCO_3 + 6SiO_2 \longrightarrow Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 + CO_2 + CO + SO_2$$

По второй реакции получается менее чистый продукт, поскольку применяемый для восстановления Na_2SO_4 технический углерод содержит примеси (золу).

Состав стекла может изменяться в широких пределах, в зависимости от этого получаются сорта стекла с самыми разнообразными свойствами. Отметим лишь некоторые. Замена CaO на PbO дает стекло с большой плотностью и высоким показателем преломления. Это флинтглас (бытовое название — хрусталь). Частичной заменой CaO на BaO и SiO_2 на B_2O_3 получают химически стойкое стекло. Тугоплавкое стекло пирекс имеет повышенное содержание SiO_2 и B_2O_3.

Большое применение имеют стекловолокно и изготовляемая из него стеклоткань. В последние годы стали получать ткань и другие материалы из кварцевого волокна. Они выдерживают температуру выше 1000 °С в окислительной атмосфере, сохраняя при этом прочность и эластичность.

Во второй половине нынешнего века появились уникальные по свойствам материалы — ситаллы. Это частично закристаллизованные силикатные стекловидные фазы (кристаллы имеют микроскопические размеры; название «ситалл» является объединением слов «стекло» и «кристалл»). Ситаллы обладают исключительно высокой механической прочностью и химической стойкостью. В СССР разработано (И. И. Китайгородский, Н. М. Павлушкин) и осуществлено в большом масштабе производство ситалла из металлургического шлака, который раньше был отходом.

Ежегодно в СССР производят несколько сот миллионов тонн других силикатных материалов и изделий из них — цемента, керамики, огнеупоров, кирпича, фаянса, фарфора, асбоцементных изделий.

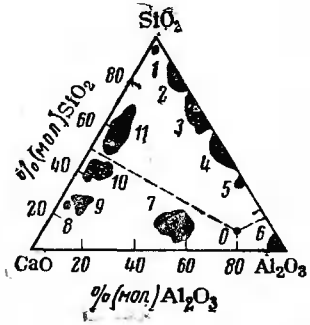


Рис. 3.30. Состав материалов, получаемых в силикатной промышленности:

1 — динас; *2* — полукислые огнеупоры; *3* — шамот; *4* — высокоглиноземистые огнеупоры; *5* — плавленый муллит; *6* — корунд; *7* — глиноземистый цемент; *8* — известковые огнеупоры; *9* — портландцемент; *10* — основные шлаки; *11* — кислые шлаки.

При производстве различных видов керамики алюмосиликаты подвергаются сложным превращениям, приводящим к образованию из пластичного сырья высокопрочных термостойких изделий желаемой формы. Например, главнейшей реакцией получения фарфора, фаянса и многих огнеупоров является муллитизация каолинита:

$$3\,(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) \xrightarrow{t} \underset{\text{муллит}}{3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow$$

Муллит — единственное соединение в системе Al_2O_3—SiO_2, устойчивое при высокой температуре. Состав некоторых материалов, получаемых в силикатной промышленности, показан на рис. 3.30.*

Силикат натрия применяют для огнезащитного покрытия древесины, в производстве некоторых силикатных материалов. Фторокремневую кислоту часто используют в качестве дезинфицирующего средства.

Большое применение имеют цеолиты. Их используют в качестве селективных адсорбентов при глубокой осушке и очистке газов (в том числе природного газа) и различных органических жидкостей, для разделения газовых смесей (углеводороды и др.). Эффективность использования цеолитов обусловлена избирательностью их действия и легкостью регенерации (нагреванием). Цеолиты применяют и в качестве ионообменных веществ, в частности, в водоочистке.

$SiCl_4$ и SiH_4 используют в качестве исходных веществ для синтеза кремнийорганических соединений, которые получают все большее применение. Из кремнийорганических соединений, характеризующихся наличием связи Si—C, получают различные каучукоподобные полимеры, выдерживающие длительное нагревание до +250 °C и сохраняющие эластичность даже при —60 °C, высокопрочные клеи, огнеупорные лаки и эмали, водоотталкивающие вещества для пропитки тканей, электроизоляционные материалы,

* Диаграмма построена по правилам, принятым в физико-химическом анализе при рассмотрении тройных систем. Вершины равностороннего треугольника отвечают данному оксиду, стороны — двойным системам, пространство внутри треугольника — тройным системам. Соотношения содержаний CaO, SiO_2 и Al_2O_3 в системе определяются отрезками перпендикуляров, опущенных из данной точки на стороны треугольника [высота треугольника принята за 100% (мол.)]. Так, в точке O будет 8% (мол.) SiO_2, 15% CaO и 77% Al_2O_3.

морозостойкие и жаростойкие силиконовые смазки, пластмассы разнообразного ассортимента, в частности, пригодные для изготовления протезов, работающих внутри человеческого организма. Искусственное сердце, созданием которого занимаются сейчас в ряде стран, возможно, будет иметь кремнийорганические детали. Созданы и успешно применяются искусственные сердечные клапаны — это каркас из титана, на котором закреплен сам клапан из силиконовой резины.

Силициды $MoSi_2$, WSi_2 и другие применяют для изготовления высокоогнеупорных изделий.

7.4.3. Германий, олово, свинец

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Как и в других главных подгруппах периодической системы, в подгруппе IVA при переходе сверху вниз становится более устойчивой низкая степень окисления (+2) элементов. Если углерод образует очень мало неорганических соединений, содержащих C^{+2}, то для германия устойчивых соединений Ge^{+2} известно много (хотя характерен Ge^{+4}), а для свинца, наоборот, малочисленны соединения, содержание Pb^{+4}, характерная степень окисления свинца +2. Для олова в одинаковой степени характерны Sn^{+2} и Sn^{+4}.

Германий применяют обычно в виде простого вещества; его соединения не нашли пока значительного использования. Часто применяют: безводный $SnCl_4$, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, SnO_2, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, $SnSO_4$, PbO, Pb_3O_4 — сурик, PbO_2, PbS, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(CH_3COO)_2$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Ge $\sim 10^{-4}$%, Sn $4 \cdot 10^{-3}$%, Pb $1{,}0 \cdot 10^{-4}$%. Это малораспространенные элементы. Германий, кроме того, еще сильно рассеян. Его открыли только в конце прошлого века, и он не так широко вошел в химическую практику, как олово и свинец, которые были известны задолго до новой эры. До открытия германия его свойства очень точно предсказал Д. И. Менделеев.

GeS_2 встречается как примесь к сульфидам Zn, Cu и Ag. Источником соединений германия служит также зола некоторых сортов каменных углей. Важнейшие минералы олова и свинца: SnO_2 — касситерит (оловянный камень) и PbS — галенит (свинцовый блеск).

3. Получение. Выделению элементного германия предшествует извлечение его соединений из природных образований. Германий получают по реакции:

$$GeO_2 + 2H_2 \longrightarrow Ge + 2H_2O$$

Для получения германия высокой чистоты пользуются зонной плавкой. Этот общий метод глубокой очистки веществ был разработан (1952 г., Пфанн, Германия) в связи с необходимостью получения особо чистого германия для полупроводниковой техники.

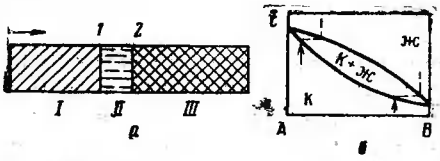


Рис. 331. Схема процесса зонной очистки (*а*) и диаграмма состояния системы с непрерывным рядом твердых растворов (*б*): *I*—перекристаллизованный материал; *II*—расплавленная зона; *III*—твердый (неочищенный) материал; *1*—фронт кристаллизации; *2*—фронт плавления.

Методом зонной плавки получают германий с содержанием примесей порядка 10^{-6}%.

Зонная плавка основана на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах — в твердой фазе она значительно меньше. Очищаемый образец находится в длинной узкой лодочке, помещаемой в вакуумированную камеру или в инертную атмосферу (рис. 3.31). Лодочку размещают внутри кольцевого электрического нагревателя, под действием которого плавится только короткий участок образца (зона *1—2*). Нагреватель медленно, со скоростью порядка 1 см/ч автоматически передвигают вдоль образца, вместе с нагревателем смещается расплавленная зона. Поскольку растворимость примеси в жидкой фазе выше, примесь собирается в расплавленной зоне и вместе с ней перемещается к концу образца. Проход зоны можно повторять несколько раз, добиваясь все большей очистки. Конец слитка, содержащий загрязнения, отрезают.

Иногда проводят бестигельную зонную плавку тугоплавких веществ. Ее применяют, если нельзя подобрать материал для лодочки не реагирующий с расплавом. В данном методе пруток очищаемого материала располагают вертикально в вакуумированной камере и создают расплавленную зону с помощью электронного луча. Жидкость удерживает от стекания поверхностное натяжение расплава.

Мировое производство германия составляет несколько сотен тонн в год.

Выделению олова и свинца предшествует обогащение руды, проводимое обычно методом флотации. Олово получают по реакции:

$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO$$

Для получения свинца сначала подвергают обжигу сульфид свинца:

$$2PbS + 3O_2 \longrightarrow 2PbO + 2SO_2$$

Затем восстанавливают PbO оксидом углерода, образующимся при взаимодействии кислорода с коксом, добавляемым в шихту:

$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

Полученный восстановлением свинец всегда содержит значительное количество примесей. Его очищают переплавкой с частичным окислением (удаление As, Sb, Sn). Окисление проводят с помощью расплава, содержащего $NaNO_3$, NaOH, NaCl. Медь удаляют, добавляя серу, с которой медь образует не растворимый в жидком свинце сульфид (о выделении Ag и Au см. разд. 8.8). Извлеченные из свинца примеси разделяют, так как они имеют ценность, не меньшую, чем Pb. Для очистки свинца используют также электролитическое рафинирование (электролит — водный раствор $Pb[SiF_6]$ с добавками).

Большое количество олова извлекают вторично обработкой использованных консервных банок хлором, который очень легко реагирует с оловом при комнатной температуре, образующийся летучий $SnCl_4$ (т. кип. 114 °С) отгоняют и затем получают из него олово. Железо при комнатной температуре с хлором почти не взаимодействует.

4. Свойства. Германий — хрупкое с металлическим блеском вещество. Олово и свинец — мягкие легкоплавкие металлы; свинец имеет голубоватый оттенок. Некоторые свойства Ge, Sn, Pb указаны в табл. 3.4.

Кроме обычной металлической формы олова — белого олова (β-Sn) известна другая его модификация, имеющая алмазоподобную структуру и являющаяся полупроводником — серое олово (α-Sn). Оно устойчиво ниже 13,2 °С. В отличие от белого, серое олово твердое и хрупкое. При низкой температуре переход β-Sn → α-Sn обычно не происходит и белое олово находится в метастабильном состоянии. Но иногда превращение осуществляется, и тогда компактный металл превращается в серый порошок (плотности белого и серого олова сильно различаются, для α-Sn $\rho = 5{,}75$ г/см^3). Переходу способствует наличие затравки — кристаллика серого олова. В старину, когда посуду делали из олова, данное превращение называли «оловянной чумой». Третья форма олова — γ-Sn устойчива выше 161 °С. Переход γ-Sn → β-Sn легко заметить, наблюдая за остыванием расплавленного олова; образовавшаяся после затвердевания гладкая поверхность металла при дальнейшем охлаждении в определенный момент сразу становится матовой.

В ряду Ge — Pb наблюдается усиление металлических свойств и уменьшение доли ковалентной связи в соединениях. Поэтому уменьшается устойчивость ковалентных гидридов $ЭH_4$.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: Ge $3d^{10}4s^2p^2$, Sn $4d^{10}5s^2p^2$, Pb $4f^{14}5d^{10}6s^2p^2$. Проявляемая данными элементами высшая степень окисления +4 отвечает участию в образовании связей всех электронов внешнего слоя. Основной характер оксидов и гидроксидов усиливается с ростом радиусов ионов $Э^{2+}$; из оксидов данных элементов наиболее кислотный GeO_2, а наиболее основной PbO. Соединения $ЭГ_4$ похожи на галогениды неметаллов, а $ЭГ_2$, особенно $PbГ_2$, — соли.

Таблица 3.4. Некоторые свойства германия, олова и свинца

Вещество	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см^3	Электродный потенциал, В
Ge	937,2	2852	5,32	$\varphi^\circ(Ge^{2+}/Ge) \approx 0$
Sn	231,9	2270	7,30	$\varphi^\circ(Sn^{2+}/Sn) = -0{,}136$
Pb	327,4	1740	11,34	$\varphi^\circ(Pb^{2+}/Pb) = -0{,}126$

Увеличение стабильности степени окисления +2 с ростом порядкового номера элемента подтверждают следующие данные:

$$Ge\,(к) + GeO_2\,(к) = 2GeO\,(к); \qquad \Delta G^\circ = 83\ кДж$$
$$Sn\,(к) + SnO_2\,(к) = 2SnO\,(к); \qquad \Delta G^\circ = 8\ кДж$$
$$Pb\,(к) + PbO_2\,(к) = 2PbO\,(к); \qquad \Delta G^\circ = -159\ кДж$$

Если Ge^{+2} — сильный восстановитель, то Pb^{+4} — очень энергичный окислитель. Поэтому, например, сосуществование I^- (восстановитель) и Pb^{+4} исключено; не существуют как PbI_4, так и $PbBr_4$, а $PbCl_4$ — очень неустойчивое соединение. Невозможно получить PbS_2.

Окислительная активность Pb^{+4} проявляется в реакции, происходящей при разряде свинцового аккумулятора:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

Свинец является анодом ($Pb^0 - 2e^- + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H^+$), а диоксид свинца — катодом ($PbO_2 + 2e^- + H_2SO_4 + 2H^+ \rightarrow \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$). При заряде аккумулятора идет противоположный процесс.

Рассматриваемые элементы отличаются от углерода (и отчасти от кремния) тем, что для них становится характерной sp^3d^2-гибридизация, в частности, образование октаэдрических комплексов (в отличие от углерода; для кремния известен только $[SiF_6]^{2-}$); примерами таких комплексов являются $[Ge(OH)_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PbCl_6]^{2-}$.

Отличие Pb от Ge и Sn проявляется в реакции взанмодействия их с концентрированной азотной кислотой:

$$Ge + 4HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{германиевая кислота}}{H_2GeO_3} + 4NO_2 + H_2O$$

$$Sn + 4HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{β-оловянная кислота}}{H_2SnO_3} + 4NO_2 + H_2O$$

(получающиеся кислоты фактически имеют состав $ЭO_2 \cdot xH_2O$)

$$Pb + 4HNO_3 \longrightarrow Pb(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

При взаимодействии олова с разбавленной азотной кислотой образуется $Sn(NO_3)_2$ и продукты восстановления HNO_3 (NH_4NO_3 и др.).

С кислотами, не являющимися окислителями, германий не взаимодействует, а олово и свинец реагируют с выделением водорода:

$$Sn + 2HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$$

В данном случае образуется $SnCl_2$, а не $SnCl_4$, так как свободный от оксидов металл и водород в момент выделения являются активными восстановителями. Если металлы реагируют с кислотами с выделением водорода, то, как правило, образуются соединения

низших степеней окисления. Протеканию реакции свинца с H_2SO_4 и холодной HCl препятствует образование на поверхности металла малорастворимых $PbSO_4$ и $PbCl_2$.

С растворами щелочей Ge, Sn, Pb при комнатной температуре практически не взаимодействуют в отсутствие окислителей, но растворяются при добавлении H_2O_2:

$$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 \longrightarrow K_2[Ge(OH)_6]$$

Олово и свинец образуют $K_2[Sn(OH)_6]$ и $K_2[Pb(OH)_4]$.

5. Соединения. С водородом Ge, Sn и Pb не взаимодействуют. Германоводород или герман получают аналогично силану:

$$Mg_2Ge + 4HCl \longrightarrow GeH_4 + 2MgCl_2$$

При этом образуются также Ge_2H_6 и Ge_3H_8. Более высокий выход продукта дает реакция:

$$GeCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow GeH_4 + LiCl + AlCl_3$$

GeH_4 — газ, т. кип. —90 °С, т. пл. —165 °С, Ge_2H_6 и Ge_3H_8 — жидкости. Известны полимерные гидриды германия GeH и GeH_2, более точно их состав отражают формулы $(GeH)_n$ и $(GeH_2)_n$.

Гидрид олова SnH_4 (газ) мало устойчив. Еще менее устойчив PbH_4 (газ), который, в отличие от SnH_4, нельзя выделить в виде индивидуального вещества; можно лишь доказать, что PbH_4 образуется в некоторых реакциях.

При нагревании Ge и Sn в присутствии кислорода получаются диоксиды GeO_2 и SnO_2. Диоксид свинца PbO_2 в чистом виде таким путем приготовить нельзя. При нагревании свинца на воздухе образуются желтый монооксид PbO и ярко-красный Pb_3O_4 (сурик), который можно рассматривать как соль $Pb_2^{+2}(Pb^{+4}O_4)$ ортосвинцовой кислоты. При действии на сурик азотной кислоты образуется PbO_2:

$$Pb_3O_4 + 4HNO_3 \longrightarrow PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

В лаборатории PbO_2 обычно получают окислением ацетата свинца белильной известью:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O \longrightarrow PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Диоксид свинца PbO_2 — темно-коричневый порошок. Это сильнейший окислитель. Струя H_2S из аппарата Киппа, направленная на сухой PbO_2, загорается, PbO_2 при этом превращается в смесь PbS и $PbSO_4$.

При действии хлористоводородной кислоты на PbO_2 образуется $PbCl_4$, который легко разлагается на $PbCl_2$ и Cl_2, так что суммарно уравнение процесса можно записать так:

$$PbO_2 + 4HCl \longrightarrow PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$PbCl_4$ — желтая тяжелая жидкость. При низкой температуре $PbCl_4$ может быть выделен из раствора.

При кипячении сурика с безводной уксусной кислотой образуются тетраацетат и диацетат свинца:

$$Pb_3O_4 + 8CH_3COOH \longrightarrow Pb(CH_3COO)_4 + 2Pb(CH_3COO)_2 + 4H_2O$$

При охлаждении из раствора выделяются бесцветные кристаллы тетраацетата свинца. В воде $PbCl_4$ и $Pb(CH_3COO)_4$ практически полностью гидролизуются, образуя $PbO_2 \cdot xH_2O$.

Оксиды $ЭO_2$ реагируют со щелочами, образуя соответственно гидроксогерманаты, гидроксостаннаты и гидроксоплюмбаты:

$$ЭO_2 + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow K_2[Э(OH)_6]$$

Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от GeO_2 к PbO_2. Плюмбаты — сильные окислители.

Метапроизводные $M_2^+(Э^{+4}O_3)$ получают сплавлением $ЭO_2$ со щелочами или удалением воды при нагревании гидроксосоединений.

Оксидам $ЭO_2$ отвечают очень слабые кислоты — германиевая, оловянная и свинцовая. Выпадающие в осадок из водного раствора $ЭO_2$ при их получении всегда содержат некоторое количество связаниой воды и их формулу можно записать $ЭO_2 \cdot xH_2O$. Гидратированные оксиды и названные кислоты — одно и то же. Обычно $GeO_2 \cdot xH_2O$ называют германиевой кислотой, а $PbO_2 \cdot xH_2O$ — диоксидом свинца.

Для $SnO_2 \cdot xH_2O$ известны две формы — α и β. Первая выпадает из растворов солей Sn^{+4} при действии оснований; удобно пользоваться NH_4OH, так как его избыток не вызывает растворенння осадка:

$$SnCl_4 + NH_4OH \longrightarrow SnO_2 \cdot xH_2O + NH_4Cl$$

α-Оловянная кислота растворима в кислотах и растворах щелочей; β-оловянная кислота, получаемая действием концентрированной HNO_3 на металлическое олово в них не растворяется. Такое различие связано с размером частиц — β-форма имеет более крупные частицы. С течением времени осадок α-оловянной кислоты постепенно превращается в β-форму, происходит агрегация частиц (старение осадка).

Оксиды GeO и SnO получают, нагревая $Э(OH)_2$ в токе азота, PbO — по реакции:

$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

Моноксиды $Э^{+2}O$ быстро растворяются в кислотах, в воде практически нерастворимы. GeO и SnO — сильные восстановители. GeO и SnO — черные, PbO — желтый. Гидроксиды $Э(OH)_2$ выпадают в осадок при действии щелочей или NH_4OH на соли $Э^{+2}$. Соединения ЭО и $Э(OH)_2$ амфотерны; у $Ge(OH)_2$ преобладают кислотные свойства, у $Pb(OH)_2$ — основные, он растворяется только в концентрированных растворах щелочей. При действии растворов щелочей на ЭО и $Э(OH)_2$ образуются германаты $M_2^+GeO_2$, существу-

ющие только в растворе (формула условна), станнаты $M^+[Sn(OH)_3]$ и плюмбаты $M_2^+[Pb(OH)_4]$; при сплавлении оксидов или гидроксидов со щелочами можно получить $M_2^+SnO_2$ и $M_2^+PbO_2$. В воде эти соли почти полностью гидролизуются, так как $Э(OH)_2$ очень слабые кислоты. При действии окислителей, в том числе и O_2, германаты(II) и станнаты(II) в щелочной среде превращаются в германаты(IV) и станнаты(IV).

Галогениды $GeГ_4$ и $SnГ_4$ получают непосредственным взаимодействием простых веществ, $GeCl_4$ образуется также при действии концентрированной HCl на GeO_2 при нагревании. $GeCl_4$ и $SnCl_4$ — жидкости. В водной среде они сильно гидролизуются. При гидролизе $SnCl_4$ образуются полиядерные гидроксокомплексы, остающиеся в растворе. Безводный $SnCl_4$ дымит на воздухе вследствие испарения и образования кристаллогидрата $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Так как атом Sn имеет свободные *d*-орбитали, то $SnCl_4$ является активной кислотой Льюиса, образующей аддукты с донорами электронных пар. Реагируя с HCl, $SnCl_4$ дает гексахлорооловянную кислоту $H_2[SnCl_6]$, для которой известны многие соли, в частности, в качестве протравы при крашении тканей используют $(NH_4)_2[SnCl_6]$.

Безводный $SnCl_4$ нельзя получить нагреванием кристаллогидрата, так как при этом происходит гидролиз:

$$SnCl_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow{t} SnO_2 + 4HCl + 3H_2O$$

Дихлорид германия $GeCl_2$ получают по реакции:

$$Ge + GeCl_4\,(г) \xrightarrow{t} 2GeCl_2$$

Хлориды $SnCl_2$ и $PbCl_2$ получают, растворяя металлы или оксиды ЭО в концентрированной HCl (при получении $PbCl_2$ необходимо нагревание, так как в холодной воде он малорастворим). Хлориды $ЭCl_2$ — кристаллические вещества; $SnCl_2$ образует кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

При растворении $SnCl_2$ в воде раствор получается мутным вследствие образования основной соли:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl$$

Чтобы сделать его прозрачным, обычно добавляют немного хлористоводородной кислоты, это сдвигает равновесие влево и осадок Sn(OH)Cl растворяется.

$SnCl_2$ — один из широко используемых в неорганической и органической химии восстановителей. В растворе $SnCl_2$ постепенно окисляется кислородом воздуха. Ниже даны примеры реакций, протекающих в водной среде с участием $SnCl_2$:

$$3SnCl_2 + 2AuCl_3 \longrightarrow 2Au\downarrow + 3SnCl_4$$

$$SnCl_2 + H_2O_2 + 2HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2H_2O$$

$$SnCl_2 + NaH_2AsO_4 + 2HCl \longrightarrow NaH_2AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

Гидролизуемость $ЭГ_2$ уменьшается при переходе от Ge к Pb. При высоких концентрациях галогенид-ионов образуются ацидокомплексы:

$$SnCl_2 + 2NaCl \longrightarrow Na_2[SnCl_4]$$

$PbГ_2$ малорастворимы. Растворимость ярко-желтого PbI_2 сильно возрастает с повышением температуры. При медленном охлаждении нагретого раствора PbI_2 выделяется в виде ярко блестящих золотистых кристаллов, которые долго удерживаются во взвешенном состоянии — это вещество легко отличить от всех других.

Белый GeS_2 и желтый SnS_2 получают нагреванием смеси простых веществ или по реакции:

$$H_2[ЭCl_6] + 2H_2S \longrightarrow ЭS_2\downarrow + 6HCl$$

Нагреванием смеси порошкообразных олова (или его амальгамы), серы и NH_4Cl (для удаления с поверхности олова препятствующей реакции пленки оксида) получают SnS_2 в виде золотистых металлически блестящих чешуек (сусальное золото). Его используют для приготовления «бронзовой» краски.

Дисульфид олова SnS_2 реагирует с растворенным $(NH_4)_2S$, образуя растворимый тиостаннат аммония

$$SnS_2 + (NH_4)_2S \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Эту реакцию применяют в аналитической химии для отделения Sn^{4+} от других катионов. При действии кислот тиостаннаты разлагаются, образуя SnS_2 и H_2S. Сульфид SnS_2 растворяется также в растворах щелочей:

$$3SnS_2 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_2SnS_3 + Na_2[Sn(OH)_6]$$

Темно-коричневый моносульфид SnS выпадает в осадок при действии H_2S на растворы, содержащие Sn^{2+}. Осадок SnS не растворяется в разбавленных кислотах, но растворим в концентрированной HCl и в кислотах-окислителях. SnS не реагирует с сульфидом аммония, но растворяется в растворе дисульфида аммония:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

Черный, не растворимый в воде PbS получают нагреванием смеси простых веществ или осаждением H_2S из растворов, содержащих Pb^{2+}. В растворах $(NH_4)_2S$ он не растворяется. Сульфид свинца реагирует с H_2O_2 с образованием белого сульфата свинца:

$$PbS + 4H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Данную реакцию используют при реставрации старинных картин, создатели которых употребляли свинцовые белила, содержащие основной карбонат свинца $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$, реагирующий с находящимися в небольшом количестве в воздухе сернистыми соединениями с образованием черного PbS.

Известно много других солей Ge^{2+}, Sn^{2+} и особенно Pb^{2+}. Часто используют $SnSO_4$. Это растворимое соединение (в противополож-

ность $PbSO_4$). Если необходимо иметь раствор, содержащий ионы Pb^{2+}, то обычно пользуются $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$. Их получают, действуя соответствующими кислотами на свинец. Все соединения свинца очень ядовиты.

6. Применение. Германий широко используется как полупроводник.

Приблизительно половина добываемого олова идет на изготовление жести, главным потребителем которой является производство консервов. Значительное количество олова расходуется на получение сплавов — бронзы (Cu + 10 ÷ 20% Sn), подшипниковых сплавов, припоя. Соединения Sn^{+2} используют в качестве восстановителя в органических синтезах и в процессах крашения тканей. Соединения Sn^{+4} применяют в качестве протрав при крашении, SnO_2 — как добавку к стеклу и эмалям, придающую им белую окраску.

Свинец используется для изготовления оболочек электрических кабелей, как кислотоупорное покрытие для химических аппаратов, для защиты от ионизирующих излучений, в типографском сплаве (Pb с добавкой Sn и Sb), в свинцовых аккумуляторах. Многие соединения свинца являются пигментами (наполнителями масляной краски): ярко-красный сурик Pb_3O_4, хромовый желтый $PbCrO_4$ и др. Оксид PbO входит в состав оптического стекла и хрусталя. Тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ — антидетонатор, повышающий октановое число бензина.

7. Некоторые закономерности изменения свойств элементов в подгруппе IVA. Различие свойств элементов в подгруппе IVA по сравнению с подгруппой IIIA больше. Разница в свойствах между алюминием и таллием значительно меньше, чем между соседними с ними (по периодам) элементами подгруппы IVA — кремнием и свинцом. Однако имеются и черты сходства между всеми элементами подгруппы углерода.

Закономерное изменение параметров кристаллической решетки в рядах простых веществ C — Pb и изоэлектронных им соединений подгруппы IIIA приводит к справедливому в пределах каждого периода приближенному равенству

$$2S^\circ(\text{ЭIV}) \approx S^\circ(\text{ЭIII ЭV})$$

Это подтверждает рис. 3.32. Проведенная на нем через точки 1—6 пря-

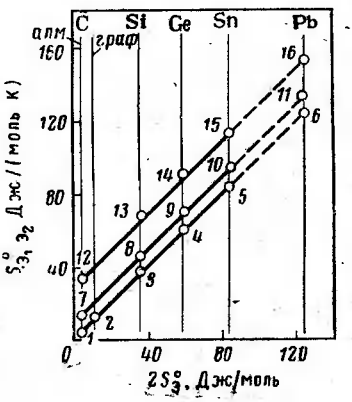


Рис. 3.32. Взаимосвязь между стандартными энтропиями изоэлектронных бинарных соединений $Э_1Э_2$ и элементных веществ Э подгруппы IVA:

1—кубический BN; *2*—графитоподобный BN; *3*—AlP; *4*—GaAs; *5*—TlSb; *6*—TiBi; *7*—BeO; *8*—MgS; *9*—CaSe; *10*—SrTe; *11*—BaPo; *12*—LiF; *13*—NaCl; *14*—KBr; *15*—RbI; *16*—CsAt.

Суммарное число электронов во внешних слоях атомов $Э_1$ и $Э_2$ равно 8.

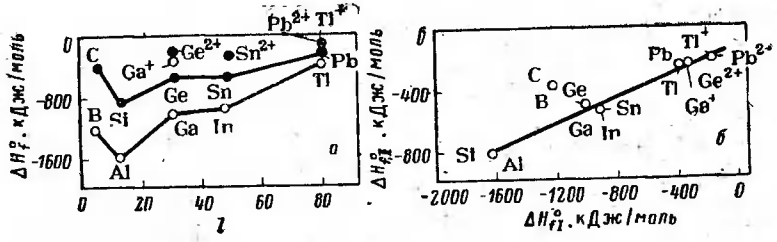


Рис. 3.33. Зависимость стандартных теплот образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA от порядкового номера элемента (*а*) и взаимосвязь между стандартными теплотами образования оксидов элементов подгрупп IIIA и IVA (*б*).

мая практически совпадает с биссектрисой координатного угла. Точки 1 и 2 отвечают алмазу, графиту и формам BN аналогичного строения. В ряду BN — AlP — GaAs — InSb — TlBi четыре вещества имеют структуру сфалерита; лишь у TlBi решетка типа CsCl.

Близость стандартных энтропий наблюдается и у изоэлектронных и изоструктурных серому олову соединений элементов 5 периода:

Вещество	2α-Sn	InSb	CdTe	AgI
S, Дж/(моль·К) . .	$2 \cdot 27{,}2 = 54{,}4$	51,5	—	56,9

Из этих данных следует, что для CdTe $S^\circ \approx 54$ Дж/(моль·К).

Наблюдается параллелизм в увеличении значений S° с ростом молекулярной массы в рядах $CГ_4 — SnГ_4$.

Отметим также черты сходства в рядах соединений — аналогов элементов подгрупп IVA и IIIA. Это проявляется, в частности, в одинаковом характере зависимости теплот образования сходных веществ от порядкового номера элемента. На рис. 3.33а приведены такие зависимости для оксидов $Э_2O_3$ и $ЭO_2$. На нем нанесены также значения ΔH°_f для изученных $Э_2O$ и ЭО. Определенную закономерность выявляет рис. 3.33б, на котором сравниваются эти величины для оксидов элементов подгрупп бора (ось абсцисс) и углерода (ось ординат). Значительное отклонение от прямой точки для пары $B_2O_3 — CO_2$ обусловлено газообразным состоянием CO_2. С помощью рис. 3.33б можно оценить неизвестное значение ΔH°_f для In_2O (к).

Дополнение

Углерод

$w = 0$

Карбиды. Солеподобные, т. пл. (°С): 2150 (Be_2C), >2800 (Al_4C_3), 2655 (ThC_2), 2350 (UC_2), 2300 (CaC_2), >1780 (BaC_2) при действии H_2O образуют различные углеводороды. Металлоподобные, т. пл. (°С): 1900 (Cr_3C_2), 1680 (Cr_7C_3), 1650 (Fe_3C), 1520 (CrC), 3250 (TiC), 3735 (ZrC), 3890 (HfC), 2830 (VC), 3500 (NbC), 3900 (TaC), 2660 (WC), 2700 (W_2C), 2690 (Mo_2C) (часто нестехиометрические) электропроводны, кислотоупорны, растворяются

обычно только в смеси $HF + HNO_3$ или в расплавах щелочей в присутствии кислорода.

$w = +2$

Цианиды. NaCN — реш. NaCl, т. пл. 564 °С, т. кип. 1197 °С, образует кристаллогидрат, $NaCN \cdot 2H_2O$, KCN — т. пл. 634 °С.

$w = +3$

Щавелевая к-та и оксалаты. $H_2C_2O_4$ (рис. 3.34) — т. пл. 189 °С (с разл.), возг. при 158 °С, р. в H_2O, $K_1 = 0{,}1$, $K_2 = 10^{-5}$; образует кристаллогидрат $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ с т. пл. 10 °С. Оксалаты щелочных металлов р. в H_2O; ион $C_2O_4^{2-}$ является бидентатным лигандом во многих комплексах.

Галогенцианы. FCN — $d(F-C) = 126$ пм, т. пл. —82 °С, т. кип. —46 °С, $\mu = 0{,}56 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; ClCN — $d(Cl-C) = 163$ пм, т. пл. —7 °С, т. кип. 13 °С; BrCN — $d(Br-C) = 179$ пм, т. пл. 51 °С, т. кип. 61 °С, $\mu = 0{,}97 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, ICN — $d(I-C) = 200$ пм, т. пл. 146 °С, т. кип. 140 °С, $\mu = 1{,}23 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

$w = +4$

Диоксид CO_2 — в гранецентрированной кубической структуре расположены молекулы CO_2, ориентированные в трех различных направлениях (рис. 3.35).

Карбонаты. Na_2CO_3 — т. пл. 854 °С; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$; K_2CO_3 — т. пл. 901 °С; $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$; $(NH_4)_2CO_3$ разл. при 58 °С.

Пероксокарбонаты $MHCO_4$, M_2CO_4 (M = Na—Rb) разл. при ~80 °С; $M_2C_2O_6$ (M = Na — Rb) гигроскопичны, более стойкие.

Карбамид $CO(NH_2)_2$ (рис. 3.36) — т. пл. 133 °С, р. в H_2O и других растворителях, слабое основание, $K_b = 10^{-14}$, с кислотами дает соли, содержащие ион $[CO(NH_2)(NH_3)]^+$, образует аддукты типа $MCl_2 \cdot 2(:NH_2)CO$ ($M = Pd^{+2}$, Pt^{+2} и др.) и типа $MCl_n \cdot 2[:OC(NH_2)_2]$ ($M = Zn^{+2}$, Cu^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2} и др.). Кристаллическая решетка имеет каналы диаметром около 500 пм, которые могут занимать различные другие молекулы — углеводороды, спирты, органические кислоты и др. Поэтому известно много клатратов карбамида. В каналах не могут размещаться молекулы, имеющие разветвленные цепи атомов, и с помощью клатратов карбамида можно отделять линейные изомеры от разветвленных.

Цианаты. $NaOCN$ — т. пл. 550 °С; $KOCN \xrightarrow{700\ °C} KCN + K_2CO_3 + N_2 + CO$; $NH_4OCN \xrightarrow{60\ °C} CO(NH_2)_2$ (на примере даиной реакции Велером в 1824 г. была открыта изомерия).

Цианамид NH_2CN (рис. 3.37) образуется при взаимодействии NH_3 и галогенцианов в эфирном растворе, т. пл. 46 °С, р. в H_2O и органических



Рис. 3.34. Строение молекулы щавелевой кислоты.

Рис. 3.35. Кристаллическая решетка твердого CO_2.

Рис. 3.36. Строение молекулы карбамида.

Рис. 3.37. Строение молекулы цианамида.

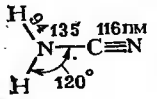
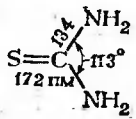


Рис. 3.38. Строение молекулы тиомочевины.



растворителях, гигроскопичен, $\mu = 1{,}41 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, при 150 °С превращается в меламин $(NH_2CN)_3$, который имеет плоское циклическое строение, является сильным основанием.

Гуанидин $(NH_2)_2CNH$ — т. пл. 50 °С (с разл.), сильное основание (протон присоединяет группа NH).

Сульфооксид углерода COS — молекула линейная, d(C—O) = 116 пм, d(C — S) = 156 пм, $\mu = 0{,}27 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. —138 °С, т. кип. —48 °С, воспламеняется на воздухе, р. в H_2O и органических растворителях.

Тиоугольная к-та H_2CS_3 — желтая маслянистая жидкость, т. пл. —27 °С, р. в H_2O (медленно разл. на CS_2 и H_2S), $K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-8}$. Тиокарбонаты Na и K желтые, гигроскопичные кристаллические вещества, растворы имеют красную окраску.

Селеноуглерод CSe_2 — желтый, т. пл. 44 °С, т. кип. 125 °С (с разл.), полимеризуется при 20 °С, молекула линейная, d(C — Se) = 170 пм.

Тиомочевина $CS(NH_2)_2$ (рис. 3.38) — т. пл. 172 °С, р. в H_2O, образует комплексы $[M(:SC(NH_2)_2)_4]\Gamma_n$ ($M = Pt^{+2}$, Pd^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} и др.).

Роданиды. Растворимые в H_2O: NaNCS — т. пл. 323 °С; KNCS — т. пл. 177 °С; NH_4NCS — т. пл. 150 °С; AgSCN мало р. в воде, ПР = 10^{-13}; осаждение этой соли используется для количественного определения Ag^+ (р) титрованием раствором KNCS с индикатором Fe^{3+}, дающим с избытком KNCS соединение ярко-красного цвета. В линейном ионе NCS^- d(N — C) = 124 пм, d(C—S) = = 158 пм, NCS^- является лигандом во многих комплексах d-элементов, причем может присоединяться к иону металла как атомом N (комплексы Co^{+2} и др.), так и атомом S (комплексы Hg^{+2}, Pt^{+2} и др.).

Кремний

$w = 0$

Si — реш. алмаза, d(Si — Si) = 235 пм; т. пл. 1423 °С, т. кип. 2680 °С, $\rho = 2{,}3$ г/см³, $\varphi^\circ\left(SiO_3^{2-}/Si\right) = -1{,}73$В.

Силаны. SiH_4*, т. пл. —185 °С, т. кип. —112 °С; Si_2H_6, т. пл. —132 °С, т. кип. —14 °С; Si_3H_8 — т. пл. —117 °С, т. кип. 53 °С; Si_4H_{10} — т. пл. —84° С, т. кип. 107 °С.

$w = +1$

Галогеиниды. $(SiГ)_n$ (к), Г = Cl — I — реш. BN.

$w = +2$

Дигалогенсиланы. SiH_2F_2, т. пл. —122 °С, т. кип. —78 °С; SiH_2Cl_2, т. пл. —122 °С, т. кип. 8 °С.

$(SiF_2)_n$ — каучукоподобная пирофорная масса. Известны галогениды кремния, в которых степень окисления кремния дробная, например, $Si_{10}Cl_{18}$ (рис. 3.39) вязкая жидкость.

* Поскольку электроотрицательности кремния и водорода близки, степень окисления атома H_2 соединенного с Si (а также с Ge и Sn) считаем нулевой.

$w = +3$

Полисилоксаны $(H_2Si_2O_3)_n$ (к), например (рис. 3.40).

Трифторсилан $SiHF_3$, т. пл. —110 °С, т. кип. —80 °С; трихлорсилан $SiHCl_3$ (силикохлороформ), т. пл. —128 °С, т. кип. 31,5 °С, образуется при действии HCl на Si при 380 °С.

$w = +4$

Галогениды. SiF_4 — $d(Si—F) = 155$ пм; $SiCl_4$ — $d(Si—Cl) = 201$ пм, $SiBr_4$ — $d(Si—Br) = 215$ пм, т. пл. 5 °С, т. кип. 153 °С; SiI_4 — т. пл. 122 °С, т. кип. 290 °С.

SiX_4 ($X = CH_3COO$, NCS, ClO_4 и др.), р. в органических растворителях; SiS_2 — т. пл. 1090 °С, т. кип. 1130 °С; Si_3N_4 — возг. при 1900 °С, полупроводник.

Германий, олово, свинец

$w = 0$

Элементные вещества. Ge — реш. алмаза, $d(Ge—Ge) = 245$ пм; Sn серое — реш. алмаза, $d(Sn—Sn) = 281$ пм; Pb — реш. Cu, $d(Pb—Pb) = 350$ пм.

Германы. GeH_4, т. пл. —166 °С, т. кип. —88 °С, разл. при 220 °С, Ge_2H_6, т. пл. —109 °С, т. кип. 31 °С, Ge_3H_8, т. пл. —106 °С, т. кип. 111 °С; Ge_4H_{10}, т. кип. 177 °С; Ge_5H_{12}, т. кип. 234 °С; в водородных соединениях германия $d(Ge—Ge) = 241$ пм, $d(Ge—H) = 153$ пм. Станнан SnH_4 — молекула тетраэдрическая, $d(Sn—H) = 170$ пм, т. пл. —146 °С, т. кип. —52 °С, разл. при 20 °С.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. SnO (к) — темно-синий, реш. α-PbO, т. пл. 1040 °С, т. кип. 1425 °С; α-PbO — красный, реш. состоит из слоев тетрагональных пирамид (рис. 3.41), $d(Pb—O) = 230$ пм, техническое название глет; β = PbO — желтый, уст. выше 489 °С, техническое название — массикот, т. пл. 886 °С, т. кип. 1580 °С; $Ge(OH)_2$ — белый амфотерный осадок: $PbO \cdot xH_2O$ — белый амфотерный осадок, $ПР = 10^{-20}$ $K_{a1} = 10^{-12}$, $K_{b1} = 10^{-3}$, $K_{b2} = 10^{-8}$.

Сульфиды. GeS (к) — серый с металлическим блеском, т. пл. 615 °С, возг. при 800 °С, не р. в H_2O; SnS — т. пл. 880 °С, т. кип. 1230 °С, $ПР = 10^{-28}$, PbS — реш. NaCl, черный с металлическим блеском, $ПР = 10^{-29}$, т. пл. 1120 °С, т. кип. 1281 °С, полупроводник.

Галогениды. GeF_2 — т. пл. 111 °С; $GeCl_2$ — белый порошок, при 75 °С разл. на Ge и $GeCl_4$; GeI_2 — желтый, т. пл. 460 °С.

SnF_2 — т. пл. 215 °С; $SnCl_2$ — т. пл. 247 °С, т. кип. 652 °С; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; $SnBr_2$ — т. пл. 232 °С, т. кип. 638 °С; SnI_2 — т. пл. 320 °С, т. кип. 720 °С. В молекулах $SnГ_2$, существующих в газовой фазе, $d(Sn—Г)$ (пм): 206 (F); 243 (Cl); 255 (Br), 278 (I).

PbF_2 — т. пл. 855 °С, т. кип. 1292 °С, $ПР = 10^{-8}$; $PbCl_2$ — т. пл. 501 °С, т. кип. 954 °С, $ПР = 10^{-5}$; $PbBr_2$ — т. пл. 373 °С, т. кип. 916 °С, $ПР = 10^{-6}$; PbI_2 — т. пл. 412 °С, т. кип. 954 °С, $ПР = 10^{-9}$. В молекулах $PbГ_2$, существующих в газовой фазе, $d(Pb—Г)$ (пм): 213 (F); 246 (Cl); 260 (Br), 281 (I).

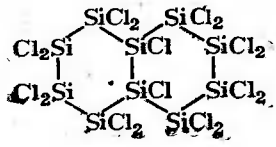


Рис. 3.39. Строение молекулы $Si_{10}Cl_{18}$.

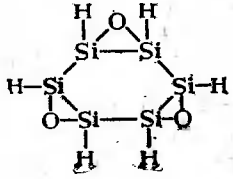


Рис. 3.40. Строение молекулы трисилоксана.

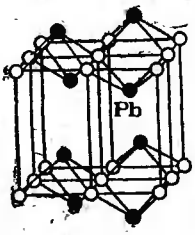


Рис. 3.41. Кристаллическая решетка PbO.

Нерастворимые соли свинца. $PbSO_4$ — т. пл. 1170 °С, ПР = 10^{-8}; $PbCrO_4$ — оранжевый; $Pb_3(PO_4)_2$ — т. пл. 1014 °С, $PbHAsO_4$; $PbSiO_3$; $Pb(CN)_2$ — р. в растворе KCN; PbS — т. пл. 1120 °С, т. кип. 1281 °С; PbSe — т. пл. 1065 °С, полупроводник, PbTe — т. пл. 924 °С, полупроводник.

$w = +4$

Оксиды. α-GeO_2 — реш. α-кварца, т. пл. 1116 °С, т. кип. 1200 °С, р. в H_2O (0,4% при 20 °С); β-GeO_2 — реш. рутила, т. пл. 1086 °С, при охлаждении расплава образуется стекловидная фаза; $GeO_2 \cdot xH_2O$ — белый амфотерный осадок, $K_{a1} = 10^{-9}$, $K_{a1} = 10^{-13}$; SnO_2 — реш. рутила, т. пл. 1630 °С, возг. при 1800 °С; PbO_2 — разл. при 300 °С.

Галогениды. GeF_4 — т. пл. —15 °С, т. кип. —37 °С; $GeCl_4$ — т. пл. —50 °С, т. кип. 86 °С; $GeBr_4$, т. пл. 26 °С, т. кип. 187 °С; GeI_4, т. пл. 146 °С, т. кип. 377 °С. В молекулах $GeГ_4$, находящихся в газовой фазе, d(Ge — Г) (пм): 167 (F); 211 (Cl); 229 (Br); 250 (I).

SnF_4 — возг. при 705 °С; $SnCl_4$ — т. пл. —30 °С, т. кип. 114 °С; $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ — т. пл. 56 °С; $SnBr_4$ — т. пл. 31 °С; т. кип. 205 °С; $SnBr_4 \cdot 4H_2O$; SnI_4 — желтый, т. кип. 344 °С, возг. при 145 °С. В молекулах $SnГ_4$, находящихся в газовой фазе, d(Sn — Г) (пм) : 231 (Cl), 244 (Br), 264 (I).

PbF_4 (к) — очень гигроскопичен, т. пл. 600 °С; $PbCl_4$ — желтая, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. —15 °С, взрывает при 105 °С.

7.5. ПОДГРУППА VA (АЗОТ, ФОСФОР, МЫШЬЯК, СУРЬМА, ВИСМУТ, ПОЛОНИЙ)

7.5.1. Азот

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для азота характерны следующие степени окисления: —3 (аммиак NH_3 и соли аммония, амид натрия $NaNH_2$; —2 (гидразин N_2H_4, гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$; +1 [оксид азота(I) N_2O]; +2 [оксид азота(II) NO]; +3 (соли азотистой кислоты HNO_2, особенно $NaNO_2$); +4 [оксид азота(IV) NO_2 диоксид]; +5 (азотная кислота HNO_3 и ее соли, особенно, $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3).

2. Природные ресурсы. Содержание азота в земной коре составляет 0,04%. Основная масса азота сосредоточена в атмосфере: воздух содержит 78,03% (об.) N_2, 20,99% (об.) O_2, 0,94% (об.) Ar, кроме того, в нем есть CO_2, благородные газы, водяной пар. Имеется только одно значительное месторождение соединений азота — залежи нитрата натрия $NaNO_3$ в Чили. Азот содержится во всех живых организмах, развитие жизни без него невозможно, поскольку белки — азотсодержащие соединения.

Наибольшая часть азота (~99,8% или $4 \cdot 10^{15}$ т) находится в атмосфере, потому что молекула N_2 очень прочна, энергия связи в ней равна 941 кДж/моль (молекула N_2 единственная среди молекул $Э_2$ элементов второго периода, где связь тройная, это одна из наиболее прочных молекул и самая прочная из молекул вида $Э_2$). Поэтому природные процессы, в основном, имеют тенденцию переводить азот из связанного состояния в различных соединениях в молекулярный атмосферный азот.

Только два естественных процесса вызывают пополнение запасов связанного азота — образование NO в плазме грозовых разрядов и деятельность некоторых видов живущих в почве микроорганизмов, способных связывать молекулярный азот. В экологическом равновесии эти процессы компенсируют убыль связанного азота, но при интенсивном ведении хозяйства расход превышает приход, поэтому существует проблема связанного азота, имеющая огромное народнохозяйственное значение. В настоящее время ее решают путем производства синтетического аммиака, из которого затем получают все другие соединения азота. В будущем, возможно, появятся иные промышленные способы связывания азота, в частности, возродится в ином аппаратурном оформлении плазменный синтез NO, который в начале нашего века некоторое время использовали в промышленности. Кроме того, разрабатываются методы получения соединений азота, использующие активирование N_2 при связывании его в комплексы некоторых *d*-элементов.

3. Получение. В промышленности азот получают ректификацией жидкого воздуха. Т. кип. жидких O_2 и N_2 соответственно равны $-183\,^{\circ}C$ и $-196\,^{\circ}C$. В результате ректификации получают газообразный азот и в нижней части ректификационной колонны (кубе) остается жидкий кислород (содержащий $\sim 3\%$ Ar, т. кип. которого близка к т. кип. O_2).

Воздух нельзя превратить в жидкость при атмосферном давлении, так как критические температуры N_2 и O_2 соответственно равны -147 и $-119\,^{\circ}C$, поэтому для сжижения требуется сильное охлаждение. Его достигают, заставляя сжатый воздух совершать работу в адиабатических условиях (без теплообмена с окружающей средой) и, в заключительном этапе, дросселированием — расширением при выходе из узкого отверстия. При дросселировании происходит охлаждение в результате работы против действия межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил. Для сжижения воздуха применяют различные установки, действие которых основано на указанных принципах. Используют и турбодетандер П. Л. Капицы — машину, которая работает при сравнительно небольших давлениях и отличается высоким к. п. д.

Жидкий воздух используют в основном как источник кислорода, потребность в котором больше, чем в азоте. Азот, направляемый в огромных количествах на синтез аммиака, берется в виде азото-водородной смеси, получаемой из воздуха и природного газа.

В лабораториях обычно пользуются азотом, доставляемым с производства в стальных баллонах, или жидким азотом, хранящимся в сосудах Дьюара. Небольшие количества N_2 удобно получать смешением растворов NH_4Cl и $NaNO_2$ при нагревании:

$$NH_4Cl + NaNO_2 \longrightarrow NH_4NO_2 + NaCl$$

$$NH_4NO_2 \xrightarrow{t} N_2 + 2H_2O$$

Особо чистый азот получают термическим разложением азида натрия:

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

Азот образуется в реакциях:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t} N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

$$2N_2O \xrightarrow{t} 2N_2 + O_2$$

$$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{t} N_2 + 3Cu + 3H_2O$$

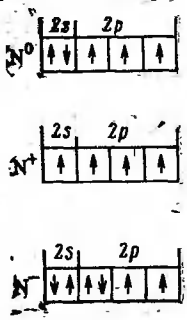
Известно много других реакций, в которых происходит выделение азота.

4. Свойства. Азот — бесцветный газ, не имеющий вкуса и запаха, т. пл. —210 °С, т. кип. —196 °С. При комнатной температуре он реагирует только с литием и образует комплексы с некоторыми *d*-элементами (см. дополнение). При высоких температурах N_2 интенсивно взаимодействует с многими металлами. Атомный азот, получаемый при действии на N_2 электрического разряда (в приборе типа озонатора) активен даже при комнатной температуре, он реагирует с металлами и неметаллами (S, P, Hg и др.).

Конфигурация внешних электронных оболочек нейтрального атома азота $2s^2p^3$. Атом имеет три неспаренных электрона (рис. 3.42) и может образовать три ковалентные связи. В результате донорно-акцепторного взаимодействия атом азота может приобретать положительный или отрицательный заряд. В ионе N^+ имеется четыре неспаренных электрона; в этом состоянии азот четырехвалентен. Ион N^- имеет два неспаренных электрона и может образовать только две ковалентные связи. Указанные состояния различаются также числом неподеленных электронных пар: у N^0 одна, у N^+ их нет, а N^- имеет две.

При образовании максимального числа σ-связей (и отсутствии π-связей) для всех указанных состояний азота характерна sp^3-гибридизация атомных орбиталей, причем каждая неподеленная пара занимает одну гибридную орбиталь. Формирование наряду с σ-связями π-связей обусловливает другие типы гибридизации — sp^2-(одна π-связь) или sp (две π-связи). В валентном электронном слое атома азота нет *d*-орбиталей, поэтому атом азота не может образовать более четырех ковалентных связей.

Электронное строение молекулы N_2 было рассмотрено в разд. 2.5. π-Связи между атомами азота (в отличие от углерода) прочнее σ-связей (на рис. 3.43 линия зависимости E от кратности связи для связей углерод—углерод загибается вниз, а для связей азот—азот—вверх, что обусловлено большим, чем у углерода, зарядом ядра атома N. При образовании только одной σ-связи ядра



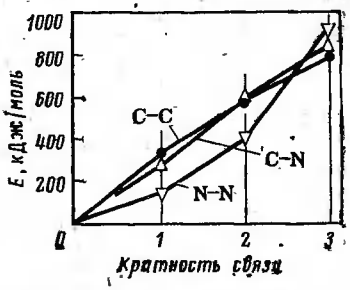
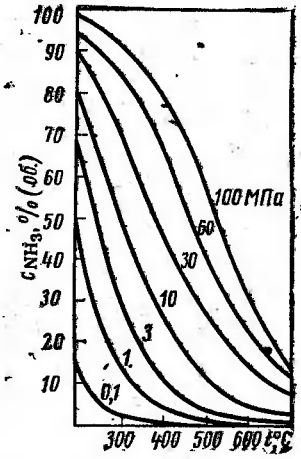


Рис. 3.42. Распределение электронов по квантовым ячейкам в атоме азота и образованных из него ионах.

Рис. 3.43. Зависимость энергии некоторых связей от их кратности.

Рис. 3.44. Зависимость равновесного выхода аммиака от температуры и давления.



атомов азота отталкиваются друг от друга сильнее чем ядра атомов углерода и связь N — N менее прочна. Когда же образуются одновременно σ- и π-связи, то электронные облака экранируют заряды ядер N и ядра сильно притягиваются к зонам повышенной электронной плотности — образуется более прочная связь N ≡ N, чем C ≡ C. Цепи ···—N—N··· неустойчивы, стремятся превратиться в N_2.

По электроотрицательности азот уступает лишь кислороду и фтору, поэтому только в связях с атомами O и F атом N поляризован положительно. Соединения с хлором, бромом и некоторыми другими элементами близки к ковалентным неполярным. В сочетании с остальными элементами азот поляризован отрицательно.

5. Соединения. Азот может реагировать с водородом с образованием аммиака NH_3:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

В отсутствие катализатора реакция идет очень медленно. Влияние условий на равновесие было рассмотрено ранее (см. разд. 4.8). Зависимость равновесного содержания NH_3 в реакционной смеси от температуры при различных давлениях представлена на рис. 3.44.

В промышленности синтез аммиака ведут в стальных колоннах обычно при ≈30 МПа и ≈450 °C. Катализатором является губчатое железо с активирующими добавками (Al_2O_3, K_2O и др.). Необходимую для реакции азото-водородную смесь получают конверсией природного газа (см. разд. 7.7).

Некоторое количество NH_3 образуется в коксохимическом производстве при пиролизе каменных углей, всегда содержащих соединения азота. Выделяемый NH_3 поглощают раствором H_2SO_4 и получают $(NH_4)_2SO_4$.

В лаборатории обычно используют 25%-ный раствор NH_3 или жидкий аммиак, поступающий с производства в стальных баллонах. Небольшие количества NH_3 можно получить нагреванием его концентрированного раствора или взаимодействием щелочи с солью аммония:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t} 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Для осушки аммиака используют CaO; применять $CaCl_2$ нельзя, так как образуется $CaCl_2 \cdot 8NH_3$. Глубокую осушку аммиака

проводят растворением в жидком NH_3 металлического калия, который активно реагирует с H_2O. Из раствора отгоняют NH_3, не содержащий влаги.

NH_3 — газ с резким запахом, т. пл. —78 °С, т. кип. —33 °С. Строение молекулы NH_3 рассмотрено в разд.

В жидком аммиаке молекулы NH_3 ассоциированы за счет водородных связей. Жидкий NH_3 как растворитель обладает уникальными свойствами (некоторые особенности растворов в жидком NH_3 были рассмотрены в разд. 6.6). В нем растворяется ряд активных металлов — щелочные, щелочноземельные, Mg, Al, а также Eu и Yb. Растворимость щелочных металлов в жидком NH_3 составляет десятки процентов. В жидком аммиаке растворяются также некоторые интерметаллиды, содержащие щелочные металлы, например, Na_4Pb_9.

Разбавленные растворы металлов в NH_3 имеют синюю окраску, концентрированные растворы обладают металлическим блеском и похожи по окраске на бронзу. При испарении NH_3 щелочные металлы выделяются снова в чистом виде, а щелочноземельные — в виде комплексов $[Э(NH_3)_6]^0$, по внешнему виду похожих на бронзу и обладающих металлической проводимостью; при слабом нагревании эти комплексы разлагаются на металл и NH_3.

Растворенный в NH_3 металл постепенно реагирует с образованием амида:

$$2Na + 2NH_3 \longrightarrow 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$

Скорость реакции возрастает в ряду Li — Cs; такое взаимодействие сильно ускоряет даже небольшая примесь H_2O в жидком NH_3. Раствор натрия в тщательно высушенном жидком NH_3 можно хранить без значительного разложения около недели.

Металлоаммиачные растворы обладают металлической электропроводностью, в них происходит распад атомов металла на положительные ионы и электроны, причем и те, и другие сольватированы молекулами NH_3. Часть атомов остается в недиссоциированном состоянии; кроме указанных, имеются и другие частицы. Процессы, происходящие в растворе Na в жидком NH_3, в основном, описывают уравнения:

$$Na \rightleftarrows Na^+ + e^- \qquad K_1 = 9{,}9 \cdot 10^{-3}$$

$$Na^- \rightleftarrows Na + e^- \qquad K_2 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$$

$$Na_2 \rightleftarrows 2Na \qquad K_3 = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$$

Электрон, находящийся в жидком NH_3, являясь согласно соотношению неопределенностей нелокализуемой частицей, образует вокруг себя полость радиусом ~330 пм. Этот факт установлен несколькими независимыми методами (измерение плотности растворов, ЭПР).

Металлоаммиачные растворы, в которых «плавают» несвязанные с атомами электроны, являются сильнейшими восстановителями.

Аналогично аммиаку те же металлы растворяются и в некоторых других жидких веществах — триметиламине $N(CH_3)_3$, тетрагидрофуране C_4H_8O и т. д. Но растворимость металлов в них очень мала, составляет доли процента. Растворение металлов в неметаллических средах не редкость при высоких температурах. Мы уже упоминали растворы Na в жидком NaCl, аналогично растворим Bi в расплавленном $BiCl_3$, есть много других объектов такого рода.

NH_3 очень хорошо растворим в воде (34% при 20 °С). В растворе имеют место равновесия:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O$$

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Вторая реакция — образование NH_4OH идет в небольшой степени, основная масса NH_3 в растворе находится в виде гидрата аммиака $NH_3 \cdot H_2O$. Поэтому хотя NH_4OH диссоциирует почти нацело, его условно считают слабым основанием ($K = 2 \cdot 10^{-5}$, при вычислении K принято, что весь растворенный NH_3 превращается в NH_4OH).

Поскольку азот в NH_3 имеет низшую степень окисления -3, аммиак является восстановителем в ряде реакций. В кислороде он горит:

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

На воздухе зажечь струю NH_3 невозможно, однако каталитическое окисление аммиака кислородом воздуха происходит и используется в производстве HNO_3, в этом случае реакция идет иначе:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O$$

Аммиак взаимодействует с хлором:

$$2NH_3 + 3Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6HCl$$

(при избытке NH_3 образуется не HCl, а NH_4Cl).

NH_3 имеет производные, в которых атомы водорода заменены на металл, галоген или группу OH.

Известны амиды, имиды и нитриды; они содержат соответственно NH_2^-, NH^{-2} и N^{-3}. Амиды щелочных металлов получают, действуя на них аммиаком. Ион NH_2^- имеет угловое строение. Амиды, имиды и нитриды ряда металлов образуются в результате некоторых реакций в среде жидкого аммиака (см. разд. 6.6). Многие нитриды получают нагреванием металлов в атмосфере азота. Это твердые вещества, обычно реагирующие с водой с образованием NH_3 и гидроксидов металлов:

$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3$$
$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

При комнатной температуре гидролизу подвергаются только те нитриды, которые образованы активными металлами (в этих соединениях имеется значительная доля ионной связи). Существуют также нитриды, в которых связь близка к ковалентной (BN, Si_3N_4 и др.). Они устойчивы к действию воды и кислот при комнатной температуре. *d*- и *f*-Элементы образуют нитриды (TiN и др.), сходные с карбидами. Обычно они обладают металлической проводимостью. Это очень твердые, тугоплавкие и химически инертные вещества.

Соединения азота с галогенами $NГ_3$, за исключением NF_3, нестойкие, разлагаются со взрывом на N_2 и $Г_2$. Фторид азота получают электролизом расплава NH_4HF_2 или по реакции:

$$4NH_3 + 3F_2 \longrightarrow 3NH_4F + NF_3$$

Это бесцветный газ, т. пл. —209 °С, т. кип. —129 °С. С водой не реагирует при комнатной температуре, при нагревании бурно взаимодействует с водородом:

$$2NF_3 + 3H_2 \longrightarrow 6HF + N_2$$

Хлорид азота NCl_3 образуется при действии хлора на раствор NH_4Cl:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow 4HCl + NCl_3$$

NCl_3 — желтая, маслянистая, очень легко взрывающаяся жидкость, т. пл. —27 °С, т. кип. 71 °С. При внесении кристаллов иода в раствор NH_3 образуется черный осадок $NI_3 \cdot NH_3$, взрывающийся в сухом состоянии от малейшего прикосновения. Молекулы NF_3 имеют форму пирамиды с атомом N в вершине.

Производное NH_3, в котором один атом водорода заменен группой OH,— гидроксиламин NH_2OH получают электрохимическим восстановлением HNO_3 со свинцовым катодом. На катоде происходят процессы, суммарно выражаемые уравнением:

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow NH_2OH + 2H_2O$$

Проводят также восстановление нитрита $NaNO_2$ с помощью SO_2 (метод Рашига):

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HON(SO_3Na)_2$$

$$HON(SO_3Na)_2 + 2KCl \longrightarrow HON(SO_3K)_2\downarrow + 2NaCl$$

$$2HON(SO_3K)_2 + 4H_2O \longrightarrow (HONH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$$

Первая реакция идет при охлаждении льдом, третья — при кипячении. Гидроксиламин — кристаллическое вещество, т. пл. —33 °С, ядовит. Его молекула имеет строение, показанное на рис. 3.45.

Атом N расположен в вершине пирамиды, в основании которой находятся атомы H и O.

Гидроксиламин — восстановитель, при действии на него окислителей выделяются N_2 или N_2O, например:

$$2NH_2OH + I_2 + 2KOH \longrightarrow N_2 + 2KI + 4H_2O$$

В некоторых реакциях NH_2OH бывает окислителем, тогда он восстанавливается до NH_3 или NH_4^+, например:

$$2NH_2OH + 4FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Подобно NH_3, гидроксиламин реагирует с кислотами, образуя соли гидроксиламмония, например:

$$NH_2OH + HCl \longrightarrow [NH_3OH]Cl$$

Иногда формулу хлорида гидроксиламмония записывают как $NH_2OH \cdot HCl$ и называют это вещество хлористоводородным гидроксиламином (аналогично для других солей гидроксиламмония).

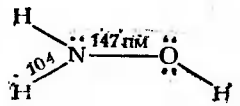


Рис. 3.45. Строение молекулы гидроксиламина.

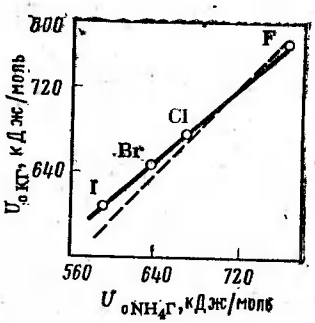


Рис. 3.46. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки U_0 галогенидов аммония и калия. Пунктир отвечает равенству значений U_0.

Большинство солей гидроксиламмония растворимо в воде. На практике обычно используют не NH_2OH, который нестабилен и взрывчат, а соли гидроксиламмония. Свободный NH_2OH может быть получен из солей гидроксиламмония при действии щелочей.

Как и $[NH_4]^+$, ион $[NH_3OH]^+$ имеет тетраэдрическое строение.

Для аммиака весьма характерны донорно-акцепторные взаимодействия. Аммиак, а также органические соединения, содержащие аминный азот, например триметиламин $N(CH_3)_3$, пиридин $:NC_5H_5$ — активные основания Льюиса.

С кислотами NH_3 образует соли аммония, содержащие ион NH_4^+. Это кристаллические вещества. Большинство их, подобно солям щелочных металлов, хорошо растворимо в воде. Многие из них изоморфны этим солям. Сходство данных соединений на одном примере иллюстрирует рис. 3.46; оно в значительной степени обусловлено близостью радиусов ионов; для NH_4^+ $r = 143$ пм, а для K^+ $r = 133$ пм. Однако проявляется своеобразие катиона NH_4^+ — его вытесняет любой щелочной металл (по шкале $\varphi°$ нейтральный аммоний NH_4^0 расположен между марганцем и алюминием), при этом происходит разложение аммония NH_4^0 на NH_3 и H_2 (однако растворенный в ртути NH_4^0 некоторое время может существовать в виде амальгамы при низкой температуре). Соли аммония термически неустойчивы, а также подвергаются гидролизу по катиону.

Прочность солей аммония сильно различается. Реакцию NH_3 с кислотой HX (X^- — общее обозначение аниона) можно записать

$$NH_3 + H^+X^- \rightleftarrows [NH_4]^+X^-$$

Чем сильнее анион удерживает ион H^+ тем труднее осуществим прямой процесс и легче — обратный. Поэтому, чем меньше константа диссоциации кислоты, тем менее устойчива ее аммонийная соль. Так, соль сильной кислоты HCl — хлорид аммония NH_4Cl вполне стабилен при комнатной температуре, соль слабой угольной кислоты ($K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$) в этих условиях заметно разлагается, а NH_4OH, который можно рассматривать как соль H_2O ($K = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$) не может быть выделен в виде индивидуального вещества.

Аммонийные соли летучих кислот при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты, которые при охлаждении вновь дают соль:

$$NH_4Cl \overset{t}{\rightleftarrows} NH_3 + HCl$$

Если соль образована нелетучей кислотой, то нагреванием можно удалить NH_3 и в остатке будет кислота:

$$NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{t} H_3PO_4 + NH_3$$

Если анион аммонийной соли содержит атом-окислитель, то при ее нагревании происходит реакция внутримолекулярного окисления — восстановления, например:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$
$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$
$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

Восстановительную активность солей аммония можно показать также на примере реакции:

$$4CuO\,(к) + 2NH_4Cl\,(к) = 4H_2O\,(г) + N_2\,(г) + CuCl_2\,(к) + 3Cu\,(к)$$

Повышение температуры благоприятствует этому процессу, так как его протекание сопровождается значительным увеличением объема и для этой реакции $\Delta S^\circ \gg 0$. Аналогичные реакции происходят с оксидами других металлов. Поэтому NH_4Cl применяют при пайке металлов для удаления с их поверхности оксидов.

Электронно-донорные свойства NH_3 проявляются и в том, что он в качестве лиганда входит во многие комплексные соединения.

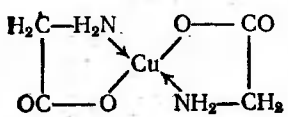
При добавлении в избытке NH_3 к растворам солей d-элементов, как правило, образуются их амминокомплексы, например:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4$$
$$Ni(NO_3)_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$$

Комплексообразование обычно сопровождается изменением окраски, так в первой реакции голубой цвет ($CuSO_4$) переходит в темно-синий (окраска комплекса), во второй реакции наблюдается изменение окраски от зеленой в светло-фиолетовую. Наиболее прочные комплексы с NH_3 образуют Cr^{+3} и Co^{+3}. Это объясняется тем, что в комплексах данных ионов, имеющих, соответственно, конфигурацию d^3 и d^6, d-электроны заполняют слабо экранирующие ядро орбитали t_{2g} с низкой энергией (см. разд. 2.7).

Многие соединения s- и p-элементов также образуют амминокомплексы, например, $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, но они менее устойчивы, чем аквакомплексы, и в водном растворе превращаются в последние.

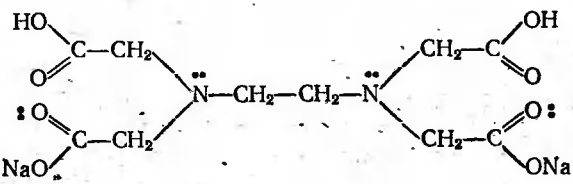
Особенно прочны так называемые *хелаты*. Это комплексы, содержащие полидентатные лиганды. Например, медная соль аминоуксусной кислоты $Cu(CH_2NH_2COO)_2$ практически не диссоциирует в водном растворе на ионы, так как каждый анион соли в результате комплексообразования «привязан с двух сторон» к катиону меди:



Термином *хелатный эффект* отмечают увеличение устойчивости комплексов с полидентатными лигандами по сравнению с комплексами, содержащими монодентатные лиганды. Хелатный эффект обусловлен не энтальпийной, а энтропийной составляющей энергии Гиббса образования комплекса (см. разд. 6.5).

Устойчивость хелатов зависит и от размера цикла, включающего атом комплексообразователя. В приведенном примере аминоацетата меди ион Cu^{2+} входит в состав двух пятичленных циклов. Наиболее устойчивы обычно пяти- и шестичленные циклы, так как в этом случае углы между связями соответствуют расположению гибридных орбиталей атомов, входящих в цикл, и он получается ненапряженным. Трехчленные циклы, как правило, малоустойчивы, такие хелаты образуются редко.

Хелатообразование имеет большое практическое применение. В качестве примера можно указать на использование комплексонов — соединений, дающих прочные комплексы практически со всеми двухзарядными ионами металлов, в том числе Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}. Наиболее известным комплексоном является двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na-ЭДТА)



В приведенной формуле точками отмечены только те электроны, которые дают донорно-акцепторные связи с комплексообразователем. При образовании комплекса происходит замена двух ионов H^+ на ион металла M^{2+} и хелатообразование. Дентатность Na-ЭДТА равна 6, вокруг иона металла образуется пять пятичленных циклов.

Na-ЭДТА используют в химическом анализе для титриметрического определения ионов M^{2+}. При титровании эта соль реагирует до тех пор, пока все ионы M^{2+} не окажутся связанными. Индикаторами служат соединения, дающие с M^{2+} окрашенные комплексы, менее прочные, чем комплексы с Na-ЭДТА. Есть и другие способы регистрации точки эквивалентности.

Как интересный факт можно отметить, что многие практически нерастворимые в воде соли, например, $BaSO_4$, легко растворяются в растворе Na-ЭДТА. Его можно использовать для удаления накипи и в других целях.

Кроме NH_3, известны два других водородных соединения азота — гидразин N_2H_4 и азотистоводородная кислота HN_3 (есть еще несколько соединений азота с водородом, но они малоустойчивы и практически не используются).

Гидразин получают окислением аммиака в водном растворе гипохлоритом натрия (метод Рашига):

$$2NH_3 + NaOCl \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

Гидразин — жидкость, т. пл. 2 °С, т. кип. 114 °С с запахом, напоминающим запах NH_3. Ядовит, взрывчат. Часто используют не безводный гидразин, а гидразин-гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$, т. пл. —52 °С, т. кип. 119 °С. Молекула N_2H_4 состоит из двух групп NH_2,

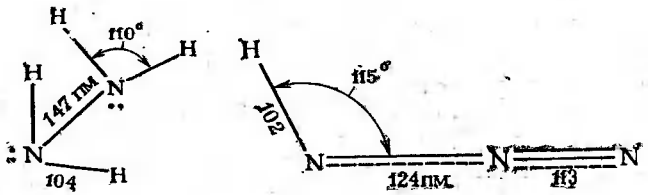


Рис. 3.47. Строение молекулы гидразина.

Рис. 3.48. Строение молекулы HN_3.

повернутых друг относительно друга (рис. 3.47). Такая структура обусловливает полярность молекулы N_2H_4, $\mu = 0{,}62 \cdot 10^{-29}$ Кл·м.

Благодаря наличию двух неподеленных пар у атомов N гидразин способен к присоединению ионов водорода; легко образуются соединения гидразония: гидроксид N_2H_5OH, хлорид N_2H_5Cl, гидросульфат $N_2H_5HSO_4$ и т. д. Иногда их формулы записывают $N_2H_4 \cdot H_2O$, $N_2H_4 \cdot HCl$, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и т. д. и называют гидразин-гидрат, хлористоводородный гидразин, сернокислый гидразин и т. д. Большинство солей гидразония растворимо в воде.

Сравним силу оснований, образуемых в водном растворе NH_3, NH_2OH и N_2H_4. Определив $\Delta G°$ для реакций

$$NH_3\,(р) + H_2O\,(ж) \overset{K_1}{\rightleftharpoons} NH_4^+\,(р) + OH^-\,(р)$$

$$N_2H_4\,(р) + H_2O\,(ж) \overset{K_2}{\rightleftharpoons} N_2H_5^+\,(р) + OH^-\,(р)$$

$$NH_2OH\,(р) + H_2O\,(ж) \overset{K_3}{\rightleftharpoons} NH_3OH^+\,(р) + OH^-\,(р)$$

в соответствии с уравнением $\Delta G° = -RT \ln K$, находим $K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 6{,}6 \cdot 10^{-9}$. Таким образом, из указанных веществ наиболее сильным основанием в водном растворе является аммиак.

По устойчивости N_2H_4 значительно уступает NH_3, так как связь N—N не очень прочна. Гидразин горит на воздухе:

$$N_2H_4\,(ж) + O_2\,(г) = N_2\,(г) + 2H_2O\,(г); \qquad \Delta G° = -607 \text{ кДж}.$$

В растворах гидразин обычно также окисляется до N_2. Восстановить гидразин (до NH_3) можно только сильными восстановителями, например, Sn^{2+}, Ti^{3+}, Zn:

$$N_2H_4 + Zn + 4HCl \longrightarrow 2NH_4Cl + ZnCl_2$$

Азотистоводородную кислоту HN_3 получают действием H_2SO_4 на азид натрия NaN_3, который синтезируют по реакции:

$$2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{t} NaN_3 + NaOH + NH_3$$

HN_3 — жидкость, т. пл. —80 °С, т. кип. 37 °С, с резким запахом. Очень легко взрывает с огромной силой, ее разбавленные водные растворы не взрывчаты. Молекула HN_3 имеет строение, показанное на рис. 3.48.

Одна связывающая π-МО локализована между атомами *2* и *3*, другая является делокализованной трехцентровой и связывает все три атома N. Можно также представить строение HN_3 наложением валентных схем



HN_3 — слабая кислота ($K = 10^{-5}$). Соли HN_3 — азиды обычно сильно взрывчаты (не взрывчаты только азиды щелочных металлов, за исключением LiN_3).

Рассмотрим кислородные соединения азота.

Известно 6 оксидов азота — N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4 и N_2O_5. За исключением N_2O, все они чрезвычайно ядовиты. Опасность этих веществ усугубляется тем, что признаки отравления (в том числе и смертельного) появляются обычно не сразу, а спустя несколько часов (иногда и более) после вдыхания оксидов азота.

Оксид азота(I) N_2O (закись азота) получают нагреванием нитрата аммония:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250\ ^\circ C} N_2O + 2H_2O$$

N_2O — бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом, т. пл. −91 °С, т. кип. −88 °С. Вдыхание небольших количеств N_2O вызывает состояние, сходное с опьянением, отсюда его название «веселящий газ». Большие количества его вызывают наркоз; N_2O менее вреден, чем другие вещества, применяемые для общего наркоза ($CHCl_3$, диэтиловый эфир) и часто используется для этого в медицине.

Молекула N_2O имеет линейное строение [$d(N-N) = 113$ пм, $d(N-O) = 118$ пм]. Химическая связь в N_2O может быть описана наложением валентных схем.



с преобладанием первой из них.

При нагревании выше 500 °С N_2O разлагается на N_2 и O_2. Кроме кислорода N_2O — единственный газ, в котором вспыхивает тлеющая лучинка. При комнатной температуре реакционная способность N_2O невелика. Он мало растворяется в воде и не реагирует с ней; это несолеобразующий оксид. Раствор H_2SO_3 восстанавливает N_2O до N_2, Sn^{2+} — до NH_2OH, Ti^{3+} — до NH_3.

Оксид азота(II) NO (окись азота) получают в больших количествах в производстве HNO_3 каталитическим окислением аммиака:

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

Реакция идет при пропускании смеси NH_3 и O_2 через сетку из тонкой платино-родиевой (5—10% Rh) проволоки, которая является катализатором (чистую платину использовать в качестве

катализатора нецелесообразно, так как ее механическая прочность невелика и сетка быстро разрушается).

При высоких температурах (3000—4000 °С) в равновесной смеси

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO; \qquad \Delta H^\circ = 180 \text{ кДж}$$

содержится значительное количество NO. Закалка равновесия предотвращает распад NO при более низкой температуре. Поэтому NO образуется при грозовых разрядах в атмосфере. Соединения азота, образующиеся из NO, (HNO_3, NH_4NO_3) в небольшом количестве содержатся в дождевой воде и с ней попадают в почву. Немного NO образуется при высокой температуре из азота и кислорода в цилиндрах двигателей автомашин, что наряду с CO делает вредными автомобильные выхлопные газы.

При температуре интенсивного образования NO идет также распад O_2 и N_2 на атомы; равновесная смесь при $= 101$ кПа содержит [% (мол.)]:

	NO	O_2	N_2	O	N
3000K	4,2	42,3	45,7	7,7	0,1
4000K	4,4	10,2	32,7	49,3	3,4

Повышение температуры от 3000 до 4000 К незначительно увеличивает равновесное содержание NO, потому что образование NO из атомов O и N (концентрация которых при нагревании возрастает) экзотермично (в противоположность получению NO из молекул O_2 и N_2).

В лаборатории NO получают, действуя 30%-ной HNO_3 на медь:

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Образующийся при этом в небольшом количестве NO_2 удаляют, пропуская газ через воду, в которой NO_2, в отличие от NO, хорошо растворим. Для получения NO можно также использовать реакцию:

$$NaNO_2 + FeCl_2 + 2HCl \longrightarrow FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$$

NO — бесцветный газ, т. пл. —164 °С, т. кип. —151 °С. В присутствии кислорода окисляется до NO_2. Хотя NO — термодинамически неустойчивое соединение ($\Delta G_f^\circ = 81$ кДж/моль), однако оно практически не разлагается на N_2 и O_2 даже при нагревании до 1000 °С (вследствие большой энергии активации реакции разложения, ~170 кДж/моль). Выше 700 °С реакцию разложения NO интенсивно катализируют Na_2O и BaO.

Электронное строение молекулы NO было рассмотрено ранее (см. разд. 2.5). Это одна из немногих молекул, содержащих нечетное число электронов. Наличие неспаренного электрона (на разрыхляющей орбитали) обусловливает некоторую склонность NO к образованию димера ON—NO. Этот димер непрочный, ΔH° димеризации составляет всего 17 кДж. Жидкий оксид азота (II),

содержит 25% молекул N_2O_2, а твердый оксид целиком состоит из них.

При образовании димера N_2O_2 разрыхляющие орбитали, на которых находятся неспаренные электроны в молекулах NO, могут перекрываться только по π-типу; на перекрывающиеся лепестки орбиталей приходится лишь половина электронной плотности (другая половина сосредоточена около атомов кислорода). Поскольку в димере возникает такая «половинная» связь, расстояние N—N велико (240 пм) и перекрывание указанных орбиталей незначительно. Все это обусловливает малую прочность димера N_2O_2.

Димеризация NO сказывается на протекании практически важного процесса его окисления:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

При комнатной температуре и атмосферном давлении окисление NO происходит мгновенно. В отличие от подавляющего большинства других реакций скорость данной реакции с повышением температуры не увеличивается, а уменьшается. Это обусловлено тем, что взаимодействуют с кислородом не молекулы NO, а димеры N_2O_2 (в приведенной реакции происходит взаимодействие двух молекул NO с одной молекулой O_2, при отсутствии димеров эта реакция идет с ничтожно малой скоростью, так как тройные столкновения молекул крайне редки). Образование NO_2 при столкновении одной молекулы NO с O_2 невозможно, поскольку для процесса

$$NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$$

$\Delta G \gg 0$, так как энергия образования NO_2 не компенсирует разрыв связи O—O. Содержание N_2O_2 в оксиде азота при нагревании уменьшается, поэтому окисление замедляется.

Для NO характерны также реакции присоединения галогенов с образованием нитрозилгалогенидов:

$$2NO + Г_2 \longrightarrow 2NOГ$$

Устойчивость этих соединений быстро уменьшается в ряду NOF — — NOI. Чаще приходится иметь дело с хлористым нитрозилом NOCl. Это ядовитый бурый газ, т. пл. —60 °С, т. кип. —6 °С. Он является хлорангидридом азотистой кислоты:

$$NOCl + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HCl$$

Молекула NOCl легко отщепляет атом хлора, поэтому NOCl можно использовать для хлорирования.

При нагревании NO окисляет многие вещества (C, P, S, SO_2, H_2, металлы), переходя при этом обычно в N_2. В воде NO мало растворим и с ней не реагирует — это несолеобразующий оксид.

В неводных средах можно получить содержащие NO^+ соли нитрония: $(NO)^+HSO_4$, $(NO)^+ClO_4^-$ и др. (см. разд. 6.6). В водном

растворе они гидролизуются:

$$NO^+ + H_2O \longrightarrow H^+ + HNO_2$$

Известно много комплексов, содержащих NO. Так, качественной реакцией на NO является образование бурого комплекса при взаимодействии с сульфатом железа(II) в растворе:

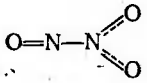
$$[Fe(H_2O)_6]SO_4 + NO \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5NO]SO_4 + H_2O$$

При нагревании раствора идет обратная реакция, и окраска исчезает. При действии NO на губчатое железо при высоком давлении образуется тетранитрил железа $Fe(NO)_4$ (черное кристаллическое вещество). Известны нитрилы Ru и Cr. Другие комплексные соединения, содержащие NO, рассмотрены в разделах, посвященных химии *d*-элементов.

Оксид азота(III) N_2O_3 (азотистый ангидрид) образуется по реакции:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

Равновесие реакции даже при 25 °С сдвинуто влево. Таким образом, N_2O_3 — малоустойчивое соединение. При 25 °С жидкость (зеленого цвета), полученная плавлением твердого N_2O_3, содержит только 10% N_2O_3 (N_2O_3 — синий, содержащиеся в равновесной смеси NO_2 — бурый, N_2O_4 и NO — бесцветны). При —102 °С N_2O_3 затвердевает в светло-синие кристаллы. Молекула N_2O_3 имеет строение



При растворении N_2O_3 в воде получается азотистая кислота HNO_2.

Красно-бурый оксид азота(IV) NO_2 (диоксид азота) образуется при окислении NO. В лаборатории его получают нагреванием $Pb(NO_3)_2$ (см. разд. 7.4.3) или действием H_2SO_4 на $NaNO_2$:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + NO + NO_2 + H_2O$$

и последующим окислением кислородом содержащегося в газовой смеси NO.

При 22 °С NO_2 превращается в жидкость, которая затвердевает при —11 °С. В газообразном и жидком NO_2 происходит димеризация:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4; \qquad \Delta H^\circ \approx -57 \text{ кДж}$$

В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается вправо при понижении температуры, поэтому жидкий диоксид азота состоит в основном из N_2O_4, а твердый является чистым N_2O_4. Изменение молекулярного состава проявляется в окраске: газообразный диоксид азота имеет красно-бурую окраску; жидкий — желтую, кристаллический — бесцветный. При >140 °С молекул N_2O_4 в газе практически нет.

Рис. 8.49. Строение молекулы N_2O_4



Структура молекулы NO_2 была рассмотрена ранее (см. разд. 2.5); димер N_2O_4 имеет строение, показанное на рис. 3.49.

При повышенной температуре NO_2 — один из наиболее энергичных окислителей (в нем горят C, S, P). При $t > 500\,^{\circ}C$ NO_2 разлагается на NO и O_2.

При растворении NO_2 в воде образуются две кислоты:

$$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$$

Аналогично протекает взаимодействие со щелочами:

$$2NO_2 + 2KOH \longrightarrow KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

Оксид азота(V) N_2O_5 (азотный ангидрид) получают дегидратацией азотной кислоты фосфорным ангидридом или по реакциям:

$$4AgNO_3 + 2Cl_2 \longrightarrow 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$$

$$N_2O_3 + 2O_3 \longrightarrow N_2O_5 + 2O_2$$

N_2O_5 — кристаллическое вещество, возгоняется при 32 °C. При комнатной температуре N_2O_5 постепенно разлагается на NO_2 и O_2. Строение N_2O_5 было рассмотрено ранее (см. разд. 2.5). N_2O_5 — сильный окислитель. При взаимодействии с водой образует азотную кислоту:

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$

Для всех оксидов азота $\Delta G_f^\circ > 0$ (рис. 3.50). Только образование NO из простых веществ сопровождается увеличением энтропии [и то незначительным, $\Delta S = 4$ Дж/(моль·К)], поэтому для NO значение ΔG_f° немного уменьшается с повышением температуры. Это единственный оксид азота, который можно получить взаимодействием простых веществ (при очень сильном нагревании). Рис. 3.50 количественно характеризует склонность кислородных соединений азота к разложению.

Большое значение в химии и технологии имеют кислородсодержащие кислоты азота — азотистая HNO_2 и азотная HNO_3 и их соли.

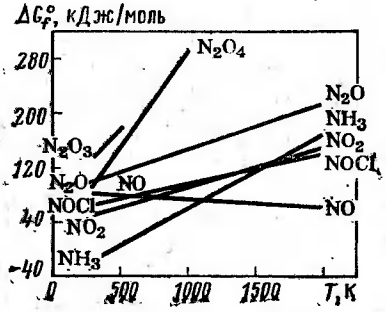
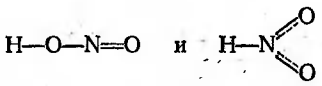


Рис. 3.50. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса образования некоторых соединений азота от температуры.

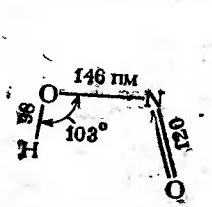
Азотистая кислота HNO_2 известна только в разбавленном водном растворе и в газовой фазе:

$$NO\,(г) + NO_2\,(г) + H_2O\,(г) \rightleftarrows 2HNO_2\,(г); \qquad K_{293} = 1{,}56$$

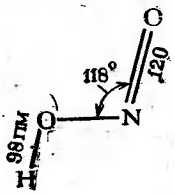
Молекула HNO_2 вероятно существует в двух таутомерных формах:



Для первой формы возможны две конфигурации:



цис



транс

Вторая структура несколько устойчивее. Действительно, если для *цис*-HNO_2 (г) $\Delta G_f^\circ = -42{,}59$ кДж/моль, то для *транс*-HNO_2 (г) $\Delta G_f^\circ = -44{,}65$ кД/жмоль. HNO_2 получают в растворе либо взаимодействием ее солей с кислотами, либо по реакции:

$$NO\,(г) + NO_2\,(г) + H_2O\,(ж) \rightleftarrows 2HNO_2\,(р)$$

HNO_2 — кислота средней силы ($K \approx 5 \cdot 10^{-4}$). Наряду с кислотной диссоциацией в незначительной степени происходит диссоциация ее с образованием ионов NO^+ и OH^-, усиливающаяся в очень кислых растворах. Подтверждением основной функции HNO_2 служит возможность образования производных нитрозила $(NO^+)X^-$, в частности, гидросульфата нитрозила $NOHSO_4$ (нитрозилсерная кислота).

Азотистая кислота, в которой азот имеет промежуточную степень окисления +3, может быть как восстановителем, так и окислителем. Сильные окислители переводят NO_2^- в NO_3^-:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Сильные восстановители обычно восстанавливают HNO_2 до NO:

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2NO + K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

Происходит также процесс диспропорционирования:

$$3HNO_2\,(р) \rightleftarrows HNO_3\,(р) + 2NO\,(г) + H_2O\,(ж)$$

Реакции способствует нагревание и действие сильных кислот.

Соли азотистой кислоты — нитриты можно получать действием N_2O_3 на гидроксиды металлов или восстановлением нитратов, например:

$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow PbO + NaNO_2$$

Реакция происходит при сплавлении нитрата и свинца. Из полученной смеси $NaNO_2$ извлекают растворением в воде. В промышленности для получения $NaNO_2$ используют реакцию:

$$NO_2 + NO + 2NaOH \longrightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

Нитриты устойчивее HNO_2 (в молекуле кислоты ничтожно малый ион H^+, внедряясь в электронную оболочку атома O, ослабляет связь N—O), но только нитриты щелочных металлов плавятся без разложения. При термическом разложении нитритов образуется оксид металла, NO и NO_2. Нитриты щелочных металлов разлагаются выше температуры их плавления, образуя оксиды или пероксиды металлов, NO и O_2 (так как при высоких температурах NO_2 распадается на NO и O_2). Нитриты, так же как и HNO_2, обладают окислительной и восстановительной активностью. В растворах они постепенно окисляются, переходя в нитраты.

Азотную кислоту HNO_3 получают в промышленности каталитическим окислением NH_3 до NO, затем NO окисляют кислородом воздуха до NO_2 и смесь NO_2 с избытком воздуха поглощают водой (или разбавленной азотной кислотой). Происходят реакции, суммарно выражаемые уравнением:

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4HNO_3$$

Так получают ~50%-ную азотную кислоту. Кислоту, содержащую 98% HNO_3, получают перегонкой 50%-ной HNO_3 с добавлением H_2SO_4 как водоотнимающего средства. В значительных количествах 98%-ную HNO_3 производят также путем взаимодействия жидкого оксида N_2O_4, воды и кислорода под давлением 5 МПа. Безводную (100%-ную) HNO_3 можно получить вымораживанием из 98%-ной кислоты.

Азотная кислота — бесцветная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. —41 °С, т. кип. 84 °С. Высококонцентрированная HNO_3 имеет обычно бурую окраску вследствие происходящего на свету процесса разложения:

$$4HNO_3 \longrightarrow 4NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Так же распадается HNO_3 и при нагревании. Азотную кислоту можно перегонять (без разложения) только при пониженном давлении (указанная выше т. кип. при атмосферном давлении найдена экстраполяцией). С водой HNO_3 образует азеотропную смесь *, содержащую 68,4% HNO_3 и кипящую при 121,9 °С (при 101 кПа).

Азотная кислота — очень опасное вещество. Ее пары сильно ядовиты и подобно оксидам азота имеют «замедленное действие».

* Азеотропными называют жидкие смеси, состав пара над которыми такой же, как состав жидкости (при определенном давлении пара). Азеотропную смесь нельзя разделить перегонкой — она перегоняется как индивидуальное вещество. Это свойство не сохраняется при изменении давления (а, следовательно, и температуры перегонки).

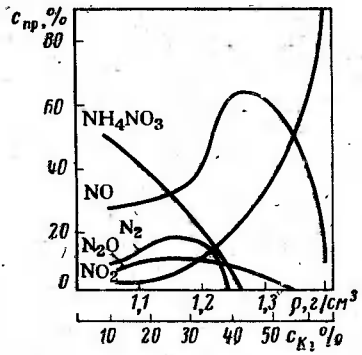


Рис 3.51. Зависимость содержания $c_{пр}$ различных продуктов восстановления железом HNO_3 от ее плотности ρ (концентрации $c_к$).

Попадание концентрированной HNO_3 на кожу приводит к тяжелым ожогам.

Строение молекулы HNO_3 было рассмотрено в разд. 2.5.

Концентрированная HNO_3 — сильный окислитель. Из металлов в ней устойчивы лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta; металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr (а также иержавеющие стали) она «пассивирует» (по-видимому, в результате образования малорастворимой оксидной пленки). При окислении веществ азотной кислотой как правило получается смесь продуктов ее восстановления. Они зависят от природы восстановителя, температуры и концентрации кислоты (рис. 3.51). Обычно среди продуктов восстановления преобладают NO и NO_2. Активные металлы (Mg, Zn и др.) восстанавливают разбавленную HNO_3 до NH_4NO_3. Запись уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием HNO_3 обычно условна — указывают только один продукт восстановления, который образуется в большем количестве.

Смесь концентрированных HNO_3 и HCl (1 : 3), называемая царской водкой, растворяет золото и платиновые металлы (Pd, Pt, Os, Ru). Реакцию с золотом обычно записывают так:

$$Au + HNO_3 + 3HCl \longrightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

Однако при этом протекают процессы:

$$AuCl_3 + HCl \longrightarrow H[AuCl_4]$$
$$6HCl + 2HNO_3 \longrightarrow 2NO + 3Cl_2 + 4H_2O$$
$$2NO + Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$
$$AuCl_3 + NOCl \longrightarrow (NO)[AuCl_4]$$

Растворение золота и платиновых металлов в царской водке становится термодинамически возможным благодаря комплексообразованию, а большая скорость реакции обеспечивается наличием в растворе хлора и хлористого нитрозила, активно взаимодействующих с этими металлами. Указанные металлы растворяются в концентрированной азотной кислоте и в присутствии других комплексообразователей, но процесс протекает очень медленно.

HNO_3 — сильная кислота. Ее соли — нитраты получают действием HNO_3 на металлы, оксиды, гидроксиды или карбонаты. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Их растворы обладают незначительными окислительными свойствами.

Цинк и алюминий в щелочном растворе восстанавливают нитраты и нитриты до NH_3:

$$KNO_2 + 2Al + KOH + 5H_2O \xrightarrow{t} NH_3 + 2K[Al(OH)_4]$$

$$3KNO_3 + 8Al + 5KOH + 18H_2O \xrightarrow{t} 3NH_3 + 8K[Al(OH)_4]$$

При нагревании нитраты разлагаются; нитраты щелочных металлов превращаются в нитриты:

$$2KNO_3 \xrightarrow{t} 2KNO_2 + O_2$$

Соли других металлов образуют оксиды:

$$2Cd(NO_3)_2 \xrightarrow{t} 2CdO + 4NO_2 + O_2$$

При разложении нитратов металлов, оксиды которых нестабильны, выделяется свободный металл:

$$2AgNO_3 \longrightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Иначе происходит разложение NH_4NO_3. При сравнительно невысоких температурах он разлагается на N_2O и H_2O, а при высокой температуре и при взрыве образуются N_2, O_2 и H_2O (в этих условиях N_2O неустойчива). Детонация вызывает взрыв NH_4NO_3, поскольку реакция

$$2NH_4NO_3\,(к) = 2N_2\,(г) + 4H_2O\,(г) + O_2\,(г)$$

сильно экзотермична ($\Delta H^\circ = -237$ кДж).

Окислительная активность нитратов проявляется при нагревании. Так, сплавлением низших оксидов ряда *d*-элементов (Cr, Mn, Fe и др.) с нитратами можно получить соединения высших степеней окисления этих элементов. (см. разд. 8.4 и 8.5).

6. Применение. Наибольшее количество азота идет на синтез аммиака, из которого затем получают HNO_3 и огромное количество других химических продуктов. Ежегодно в СССР производят миллионы тонн азотных удобрений (NH_4NO_3, мочевина, аммиачная вода и др.). Очень много NH_3 и HNO_3 расходуется на синтез различных органических веществ.

Почти все используемые взрывчатые вещества представляют собой азотсодержащие соединения или смеси. В качестве детонатора обычно применяют азид свинца $Pb(N_3)_2$.

Азот — самый дешевый химически инертный газ, его используют при проведении органических и неорганических синтезов, требующих отсутствия кислорода. Жидкий азот применяют для поддержания низкой температуры.

Велика роль азота в металлургических процессах. Обычно его присутствие ухудшает свойства металлов, поэтому стремятся предотвратить взаимодействие металла с азотом или удалить из металла содержащийся в нем азот. В частности, при получении высококачественных сталей азот удаляют добавкой титана (в виде

сплава с железом — ферротитана). Титан образует очень прочный нитрид, который переходит в шлак. Вместе с тем проводят азотирование поверхности стали. Образовавшиеся нитриды железа значительно увеличивают твердость поверхностного слоя изделий.

Большое применение имеют азотсодержащие неорганические соединения. Их используют, в частности, в ракетах как окислители (некоторые и как топливо). Нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$ — одно из важнейших веществ в технологии получения урана. Концентрированный раствор $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ растворяет целлюлозу. При выдавливании полученного раствора через тончайшие отверстия в воду целлюлоза выделяется вновь, образуя искусственное волокно, из которого изготовляют штапельные ткани. Растворение в царской водке — первый этап переработки самородной платины.

7.5.2. Фосфор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для фосфора характерны следующие степени окисления: −3 (фосфин PH_3), +1 (гипофосфит натрия NaH_2PO_2); +3 (трихлорид фосфора PCl_3, фосфористая кислота H_3PO_3); +5 (оксид фосфора(V) P_2O_5 или фосфорный ангидрид, фосфорная кислота H_3PO_4 и ее соли, особенно NaH_2PO_4, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $CaHPO_4$, соли полифосфорных кислот $nP_2O_5 \cdot mH_2O$ — полифосфаты, пентахлорид фосфора PCl_5, оксохлорид фосфора или хлорокись фосфора $POCl_3$).

2. Природные ресурсы. Содержание фосфора в земной коре составляет 0,04%. Основными минералами фосфора являются фосфорит $Ca_3(PO_4)_2$ и апатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$ (X = F, Cl, OH).

Фосфор — необходимый элемент в живых организмах. Кости человека состоят в основном из гидроксилапатита, эмаль зубов содержит гидроксилапатит с примесью фторапатита. Кроме того, фосфор входит в состав мышц, мозга и других тканей. Содержание фосфора в человеческом организме составляет около 1% от его массы.

3. Получение. Фосфор получают в электрических печах по реакции:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} P_4\uparrow + 6CaSiO_3 + 10CO$$

Пары фосфора конденсируют под водой, при этом образуется белый фосфор.

4. Свойства. Известно 11 аллотропных форм фосфора; наиболее изучены белый (желтый), красный и черный фосфор.

Пар фосфора состоит из молекул P_4; выше 800 °С они распадаются на P_2. При быстром охлаждении паров фосфора получается белый фосфор. Это белое со слабым желтым оттенком кристаллическое вещество, т. пл. 44 °С, т. кип. 280 °С. Благодаря летучести он имеет своеобразный запах. Очень мягкий (мягче, чем воск),



Рис. 3.52. Строение молекулы P_4.

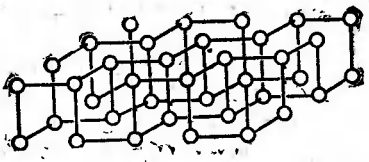


Рис. 3.53. Кристаллическая решетка черного фосфора.

Белый фосфор легко окисляется, и его хранят под водой и в темноте (на свету идет превращение в красный фосфор).

Белый фосфор — огнеопасное и чрезвычайно ядовитое вещество. Он легко загорается (возможно самовоспламенение), температура воспламенения ~40 °С. Его легко зажечь, дотронувшись до него пробиркой с горячей водой. Горение сопровождается разбрызгиванием, попадание брызг горящего фосфора на кожу приводит к исключительно тяжелым ожогам. Отравление белым фосфором может происходить и через кожу, так как фосфор растворим в жировой ткани. При постоянном воздействии малых количеств фосфора происходит хроническое отравление организма, сопровождающееся разрушением костей. Сильно ядовиты также соединения фосфора низких степеней окисления.

Белый фосфор имеет молекулярную кристаллическую решетку, состоящую из тетраэдрических молекул P_4 (рис. 3.52). Такая структура обусловливает легкоплавность, высокую летучесть и большую растворимость белого фосфора в неполярных растворителях (особенно CS_2). Высокая химическая активность объясняется значительной напряженностью связей (угол P—P—P очень мал).

Красный фосфор — темно-красное мелкокристаллическое малолетучее вещество. Нерастворим в органических растворителях. Это наиболее используемая форма фосфора. Его получают из белого фосфора длительным (~50 ч) нагреванием без доступа воздуха в закрытом сосуде при 280—340 °С. Превращение ускоряют малые количества иода. Хотя для процесса

$$P\ (белый) = P\ (красный)$$

$\Delta G^\circ = -12$ кДж, однако переход в более устойчивую красную модификацию при комнатной температуре происходит очень медленно. Красный фосфор не вполне однородный продукт, свойства которого немного зависят от условий получения. Он, по-видимому, состоит главным образом из очень мелких кристаллов фиолетового фосфора, который можно получить в чистом виде кристаллизацией из раствора фосфора в расплавленном свинце. При нагревании до 423 °С красный фосфор возгоняется, при охлаждении его пара образуется белый фосфор.

Красный фосфор почти не ядовит и менее огнеопасен, чем белый. Температура воспламенения ~240 °С. Самовозгорание красного фосфора не происходит, однако зажечь его легко, и горение протекает очень бурно. С окислителями образует сильно

взрывчатые смеси, поэтому работа с данным веществом требует большой осторожности.

Наиболее устойчивой формой фосфора является черный фосфор. Он образуется из белого при ~1,2 ГПа и 200 °С. Снижение давления до атмосферного не приводит к обратному переходу в белый фосфор. Черный фосфор по внешнему виду и свойствам напоминает графит, жирен на ощупь, легко разделяется на чешуйки. Полупроводник. При комнатной температуре он ни в чем не растворяется. Химически малоактивен. Неядовит, температура его воспламенения равна 490 °С. Кристаллическая решетка черного фосфора состоит из «ребристых» слоев атомов, расстояние между которыми 368 пм (рис. 3.53).

Конфигурация внешних электронных оболочек невозбужденного атома фосфора $3s^2p^3$, ей отвечает заполнение квантовых ячеек:



Хотя фосфор является электронным аналогом азота, но наличие в валентном электронном слое атома свободных *d*-орбиталей делает соединения фосфора не похожими на соединения азота.

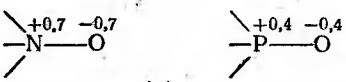
Различие между соединениями азота и фосфора аналогично наблюдаемому при переходе от углерода к кремнию и связано с образованием донорно-акцепторных π-связей между атомами фосфора и донорами электронных пар, особенно кислородом. Поэтому при переходе от N к P прочность связей Э—H вследствие увеличения размера атома снижается, однако связи Э—O значительно упрочняются.

Образование донорно-акцепторных связей фосфор — кислород подтверждают следующие данные:

d (N—H) = 100,8 пм d (N—O) ≈ 126 пм

d (P—H) = 142 пм d (P—O) ≈ 146 пм

Разность между длинами связей Э—O (20 пм) меньше, чем разность между длинами Э—H (41 пм) вследствие упрочнения связи P—O за счет донорно-акцепторного взаимодействия. При отсутствии такового одинарная связь P—O имела бы длину ~176 пм. К аналогичным выводам приводят данные об эффективных зарядах:



Если бы не было донорно-акцепторных π-связей, то соотношение δ_N и δ_P было бы обратным, так как азот более электроотрицателен, чем фосфор. Образование донорно-акцепторных связей объясняет интенсивное взаимодействие фосфора с кислородом, устойчивость и многообразие кислородсодержащих соединений фосфора.

Фосфор легко реагирует с галогенами, серой, многими металлами, растворяется в концентрированной HNO_3:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$

Медленное окисление белого фосфора на воздухе (но не в чистом кислороде) сопровождается свечением — хемилюминесценцией, то же наблюдается при окислении некоторых соединений фосфора (PH_3 и др.).

5. Соединения. В отличие от азота фосфор не реагирует с водородом. Фосфористый водород (фосфин) получают гидролизом фосфида кальция:

$$Ca_3P_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

или нагреванием белого фосфора с концентрированным раствором щелочи, при этом происходит реакция диспропорционирования:

$$P_4^0 + 3NaOH + 3H_2O \longrightarrow P^{-3}H_3 + 3NaH_2P^{+}O_2$$

гипофосфит натрия

Фосфин PH_3 — газ с неприятным запахом (гнилой рыбы), т. пл. —133 °С, т. кип. —88 °С. Мало растворим в воде и в отличие от NH_3 не реагирует с ней. PH_3 очень ядовит.

С сильными кислотами PH_3 образует соли фосфония, аналогичные солям аммония, но значительно менее прочные. В воде они полностью гидролизуются. Параллелизм в изменении свойств $PH_4Г$ и $NH_4Г$ иллюстрирует рис. 3.54.

Фосфин — энергичный восстановитель. На воздухе он окисляется, образуя в конечном итоге H_3PO_4.

Дифосфин P_2H_4 (аналог гидразина) представляет собой жидкость, т. пл. —99 °С, т. кип. 63 °С. На воздухе он самовоспламеняется. В отличие от гидразина P_2H_4 не образует прочных аддуктов с кислотами Льюиса. Дифосфин образуется в качестве побочного продукта при получении PH_3 гидролизом фосфидов.

При недостатке воздуха или медленном окислении белого фосфора получают ядовитый фосфористый ангидрид P_4O_6, а при избытке воздуха (или в кислороде) — фосфорный ангидрид P_4O_{10}. Окисление P_4 кислородом протекает только в определенном интервале концентраций O_2, который зависит от ряда факторов (в частности, от температуры); это связано с цепным механизмом процесса. Оксид P_4O_{10} образуется также при нагревании других форм фосфора в избытке кислорода.

Строение молекул P_4O_6 и P_4O_{10} показано на рис. 3.55. В структуре этих оксидов сохраняется тетраэдри-

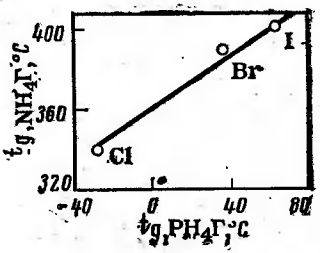
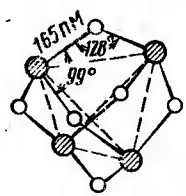
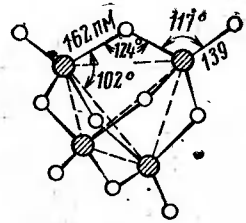
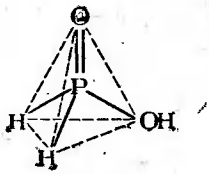


Рис. 3.54. Взаимосвязь между температурами диссоциации (при 101 кПа) галогенидов фосфония и аммония.







– P O – O

P_4O_6 P_4O_{10}.

Рис. 3.55. Строение молекул P_4O_6 и P_4O_{10}.

Рис. 3.56. Строение молекулы H_3PO_2.

ческое расположение атомов фосфора, характерное для P_4, вероятно поэтому белый фосфор очень легко окисляется. Структура P_4O_{10} аналогична структуре соединений Si^{+4} (см. разд. 7.4.2): вокруг каждого атома P расположены четыре атома O, и смежные тетраэдры смыкаются вершинами. Тетраэдрическое окружение атома фосфора другими атомами существует также в большинстве других кислородсодержащих соединений. В этом проявляется отличие фосфора от азота и сходство фосфора с кремнием.

Фосфористый ангидрид P_4O_6 — легкоплавок, т. пл. 24 °C, т. кип. 175 °C. При нагревании распадается:

$$P_4O_6 \xrightarrow{250\,^\circ C} (P_2O_4)_n + P\ (\text{красн.})\ n = 2 - 6$$

Фосфорный ангидрид — P_4O_{10} — белый порошок, очень гигроскопичен, превосходит по интенсивности осушающего действия все известные вещества. Известно несколько форм фосфорного ангидрида. α-Модификация состоит из отдельных молекул P_4O_{10}. Она возгоняется при 359 °C. При ее нагревании получается более плотная полимерная β-модификация, образованная слоями тетраэдров, содержащими циклы из 10 (PO_4). При длительном нагревании этой модификации получается еще более плотная γ-модификация, имеющая трехмерную структуру с циклами из 6 тетраэдров (PO_4). Формулу фосфорного ангидрида обычно условно записывают P_2O_6, поскольку невозможно кратко указать молекулярный состав разных форм и их содержание в образцах данного вещества.

Известно много кислородсодержащих кислот фосфора. Их можно разделить на две группы: не имеющие связи P—H и с такой связью. Кислоты второй группы менее устойчивы (энергия связи P—O больше энергии связи P—H), поэтому они легко окисляются кислородом.

Не имеющая ангидрида одноосновная фосфорноватистая кислота H_3PO_2 (рис. 3.56б) довольно сильная ($K = 8{,}5 \cdot 10^{-2}$). Ее получают по реакциям:

$$2P_4\ (\text{белый}) + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O \xrightarrow{t} 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2$$

Соли фосфорноватистой кислоты — гипофосфиты обычно хорошо растворимы в воде. Гипофосфиты и H_3PO_2 — энергичные восстановители (особенно в кислой среде). Их ценной особенностью является способность восстанавливать растворенные соли некоторых металлов (Ni, Cu и др.) до свободного металла:

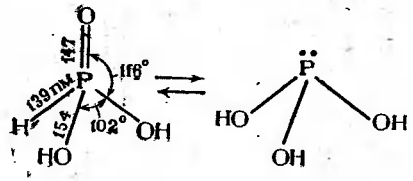
$$2Ni^{2+} + H_2PO_2^- + 2H_2O \longrightarrow 2Ni^0 + PO_4^{3-} + 6H^+$$

С помощью таких реакций можно получать прочные металлические покрытия. Для этого покрываемую поверхность сначала активируют обработкой растворами $PdCl_2$ и $SnCl_2$. Микроскопические частицы металлического палладия, выделившиеся в результате реакции

$$Pd^{2+} + Sn^{2+} \longrightarrow Pd^0 + Sn^{4+}$$

служат катализатором при восстановлении гипофосфитом, и металл осаждается на активированной поверхности в виде плотного блестящего слоя. Методом химического металлирования можно покрывать непроводящие вещества (стекло, керамика, пластмассы), для которых неприменимы электрохимические методы. При необходимости полученное покрытие можно усилить электроосаждением того же самого или другого металла.

Ортофосфористая кислота H_3PO_3 образуется при взаимодействии P_4O_6 с холодной водой * или же при гидролизе PCl_3. Это кристаллическое вещество, т. пл. 74 °С; кислота средней силы: $K = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{,}6 \cdot 10^{-7}$. Для H_3PO_3 возможно таутомерное равновесие:



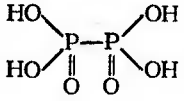
которое в водном растворе практически полностью сдвинуто влево. Для обоих форм получены органические производные.

Известны также пирофосфористая кислота $H_4P_2O_5$ и соли метафосфористой кислоты, содержащие полимерные анионы $(PO_2)_n^{n-}$.

Большинство солей фосфористых кислот — фосфитов мало растворимы в воде. Известны одно- и двузамещенные фосфиты. Фосфористые кислоты и их соли — сильные восстановители. Однако активные металлы в кислом растворе восстанавливают H_3PO_3 до PH_3. При нагревании H_3PO_3 диспропорционирует:

$$4H_3PO_3 \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$$

Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$



* С горячей водой образуется смесь P_4, PH_3 и H_3PO_4.

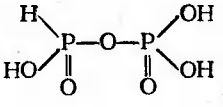
четырехосновная кислота средней силы ($K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$). Ангидрид ее не известен. (Известно соединение $P_2^{+4}O_4$, но оно при взаимодействии с водой дает $H_3P^{3+}O_3$ и $H_3P^{+5}O_4$, т. е. диспропорционирует подобно $N_2^{+4}O_4$).

Фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$ образуется (наряду с другими кислотами фосфора) при медленном окислении белого фосфора во влажном воздухе. Соль ее гипофосфат натрия $Na_2H_2P_2O_6$ получают действием концентрированного раствора NaOH, содержащего H_2O_2, на красный фосфор. Свободную кислоту выделяют в виде $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ (т. пл. 62 °С) действием H_2SO_4 на ее бариевую соль. При хранении $H_4P_2O_6$ постепенно разлагается. При нагревании ее растворов она диспропорционирует:

$$H_4P_2O_6 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$$

Восстановительные свойства $H_4P_2O_6$ выражены слабо, она окисляется (до H_3PO_4) лишь под действием очень сильных окислителей, например, $KMnO_4$.

Трехосновная фосфористофосфорная кислота $H_4P_2O_6$ имеет тот же состав что и фосфорноватая, но отличается от нее строением:



Эту изополикислоту получают по реакции:

$$PCl_3 + 2H_2O + H_3PO_4 \longrightarrow 3HCl + H_4P_2O_6$$

Фосфорноватая кислота при хранении постепенно превращается в фосфористо-фосфорную. Соли данной кислоты называют фосфито-фосфатами.

Из фосфорных кислот, которые содержат фосфор в высшей степени окисления +5, наибольшее практическое значение имеют ортофосфорная и полифосфорные кислоты. Общая формула фосфорной и полифосфорных кислот $nP_2O_5 \cdot mH_2O$. Этих кислот (и их солей — фосфатов) известно очень много. По структуре полифосфорные кислоты подразделяются на цепочечные и кольцевые.

Ортофосфорная кислота H_3PO_4 (ее часто называют просто фосфорной) имеет строение, показанное на рис. 3.57. Это твердое вещество, т. пл. 42 °С. Обычно применяют ~80%-ный раствор H_3PO_4 — вязкую жидкость. Фосфорную кислоту получают из фосфорита:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

или взаимодействием с водой P_2O_5, полученного сжиганием фосфора:

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

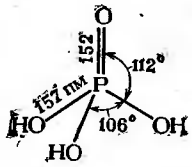


Рис. 3.57. Строение молекулы H_3PO_4.

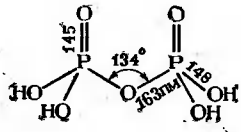


Рис. 3.58. Строение молекулы $H_4P_2O_7$.

Расплавленная H_3PO_4 и ее концентрированные растворы обладают большой вязкостью, что обусловлено образованием межмолекулярных водородных связей

$$P—O\cdots H—O—P \quad \text{и} \quad P—O\cdots H—OH$$

H_3PO_4 — кислота средней соли. При взаимодействии с очень сильной кислотой, например с $HClO_4$ H_3PO_4 проявляет признаки амфотерности — образуются соли фосфорила, например, $[P(OH)_4](ClO_4)$.

Фосфорная кислота образует одно-, дву- и трехзамещенные соли.

Первичные (однозамещенные) фосфаты (дигидрофосфаты) имеют кислую реакцию, вторичные (двузамещенные, гидрофосфаты) — слабощелочную, третичные (трехзамещенные, нормальные) — щелочную. Так, pH 1%-ных растворов NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 соответственно составляет 4,6; 8,9 и 12,1. Первичные фосфаты обычно хорошо растворимы в воде, почти все вторичные и третичные растворимы мало. Прокаливание солей приводит к следующим результатам:

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow NaPO_3 + H_2O$$
$$2Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + H_2O$$

Третичные фосфаты при прокаливании не разлагаются, исключение составляет $(NH_4)_3PO_4$.

Из полифосфорных кислот чаще приходится иметь дело с дифосфорной (пирофосфорной) кислотой $H_4P_2O_7$ (рис. 3.58) и полиметафосфорными кислотами $(HPO_3)_n$. Последних известно несколько, их часто условно обозначают общим названием «метафосфорная кислота» и записывают формулу HPO_3. В водном растворе полифосфорные кислоты постепенно присоединяют воду и превращаются в H_3PO_4, однако при комнатной температуре эти реакции идут очень медленно (месяцы). Обратные процессы протекают при обезвоживании H_3PO_4:

$$H_3PO_4 \xrightarrow{260\,^\circ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{300\,^\circ C} (HPO_3)_n$$

Полифосфорные кислоты легко образуют стекловидные фазы.

Пирофосфорная кислота сильнее ортофосфорной, для $H_4P_2O_7$ $K_1 = 3\cdot10^{-2}$, $K_2 = 4\cdot10^{-3}$, $K_3 = 2\cdot10^{-7}$, $K_4 = 5\cdot10^{-10}$. Для $H_4P_2O_7$ известны кислые $M_2^+H_2P_2O_7$ и средние $M_4^+P_2O_7$ соли. Первые хорошо растворимы в воде, вторые — мало растворимы.

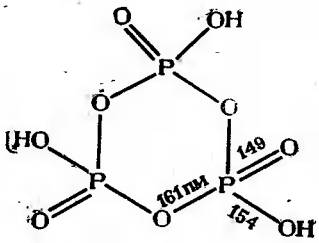
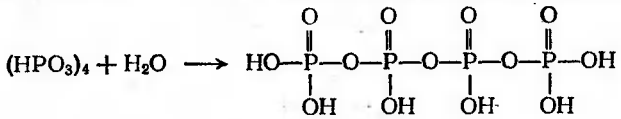


Рис. 3.59. Строение молекулы триметафосфорной кислоты.

Полиметафосфорные кислоты $(HPO_3)_n$ (где $n \geqslant 3$) являются циклическими, например, кислоты триметафосфорная (рис. 3.59) и тетраметафосфорная, образующиеся при обезвоживании $H_4P_2O_7$ или при взаимодействии P_2O_5 с малым количеством воды. Это кристаллические, хорошо растворимые в воде кислоты средней силы. При гидратации кислоты $(HPO_3)_4$ образуется тетрафосфорная кислота:



При сильном нагревании метафосфатов происходит последовательный переход с отщеплением P_4O_{10}:

метафосфат ⟶ пирофосфат ⟶ ортофосфат

Известно много других полифосфатов, которым отвечают кислоты различной степени полимеризации (до $n = 90$ и более). Полифосфаты образуются при нагревании гидрофосфатов и их смесей, например:

$$NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \xrightarrow{t} Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$$

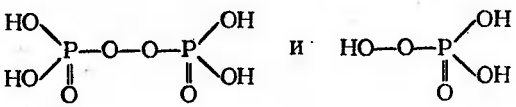
$$2NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \xrightarrow{t} Na_6P_4O_{13} + 3H_2O$$

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{200\,^\circ C} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{250\,^\circ C} (NaPO_3)_n \xrightarrow{525\,^\circ C} \longrightarrow (NaPO_3)_3 \xrightarrow{650\,^\circ C} (NaPO_3)_6$$

Для получения полифосфатов с анионами, состоящими из цепей тетраэдров PO_4, соединенных вершинами, используют также действие щелочи на полиметафосфаты, например,

$$Na_4P_4O_{12} + 2NaOH \xrightarrow{40\,^\circ C} Na_6P_4O_{13} + H_2O$$

Известны также две надкислоты $H_4P_2O_8$ и H_3PO_5, имеющие строение



Их получают при взаимодействии P_2O_5 или $(HPO_3)_n$ с H_2O_2. Получаемая анодным окислением K_2HPO_4 соль $K_4P_2O_8$ доволь-

но устойчива, она разлагается на $K_4P_2O_7$ и O_2 лишь при 340 °С.

Фосфорные кислоты можно отличить друг от друга по их реакции с $AgNO_3$: Ag_3PO_4 — желтый осадок, $Ag_4P_2O_7$ и $AgPO_3$ — белые осадки, кроме того, H_3PO_4 и $H_4P_2O_7$ не свертывают яичный белок, а $(HPO_3)_n$ свертывает его. Аналитической реакцией на ион $(PO_4)^{3-}$ является образование ярко-желтого осадка молибденофосфата аммония:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \xrightarrow{t} \longrightarrow (NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O\downarrow + 21NH_4NO_3 + 6H_2O$$

Для количественного определения $(PO_4)^{3-}$ осаждают фосфат магния и аммония NH_4MgPO_4 действием «магнезиальной смеси» — раствора, содержащего $MgCl_2$, NH_4OH и NH_4Cl; NH_4Cl необходим для того, чтобы не выпадал осадок $Mg(OH)_2$.

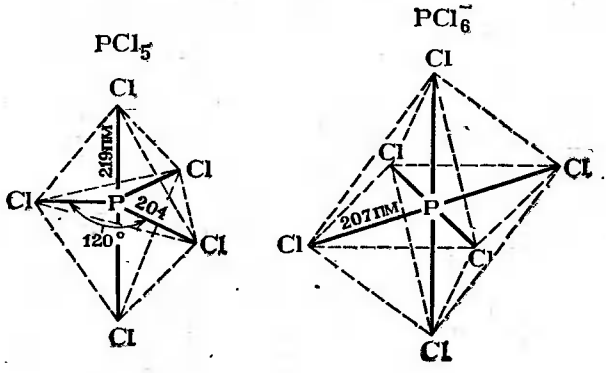
Фосфор очень активно взаимодействует с галогенами. При избытке фосфора образуются $PГ_3$, при избытке галогенов — $PГ_5$. Иодид PI_5 не образуется, сказываются пространственные затруднения. $PГ_3$ и $PГ_5$ являются галогенангидридами соответствующих кислот:

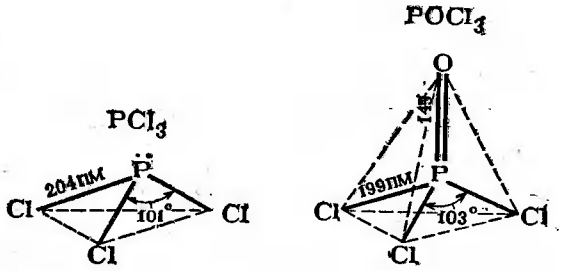
$$PCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$
$$PCl_5 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Вторая реакция протекает в две стадии, в первой из которых образуется оксохлорид:

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2HCl$$

Гидролиз галогенидов фосфора и $POCl_3$ необратим. Оксохлорид фосфора $POCl_3$ получают также взаимодействием PCl_5 с P_2O_5. Решетка пентахлорида PCl_5 состоит из тетраэдрического иона $[PCl_4]^+$ и октаэдрического иона $[PCl_6]^-$. $PГ_3$ имеют пирамидальное строение, $POГ_3$ — тетраэдрическое, $PГ_5$ (г) — треугольная бипирамида, ионы $PГ_6^-$ — октаэдрические:



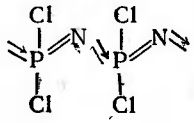


Трихлорид фосфора PCl_3 — жидкость, т. пл. —90 °С, т. кип. 75 °С, пентахлорид фосфора PCl_5 — светло-желтые кристаллы, т. пл. 159 °С (возгоняются), оксохлорид фосфора $POCl_3$ (хлорокись фосфора) — желтая жидкость, т. пл. 1 °С, т. кип. 107 °С. Эти соединения часто используют в препаративной химии, особенно в органических синтезах. PCl_5 и $POCl_3$ легко отщепляют хлор и поэтому являются удобными хлорирующими агентами. Указанные вещества обладают удушливым запахом и ядовиты.

При нагревании PCl_5 и NH_4Cl при 130—140 °С в среде хлорбензола происходит реакция:

$$PCl_5 + NH_4Cl \longrightarrow (PNCl_2)_n + HCl$$

Образовавшийся полимер фосфонитрилхлорида $(PNCl_2)_n$ состоит из цепей атомов

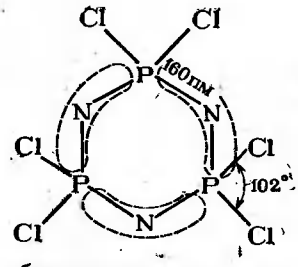


Стрелка обозначает донорно-акцепторную связь; о ее наличии говорит тот факт, что данное вещество не образует аддукта с BF_3, следовательно, атом азота не несет неподеленной электронной пары.

$(PNCl_2)_n$ — прозрачное эластичное вещество — «неорганический каучук». Выдерживает нагревание выше 200 °С. К сожалению, фосфонитрилхлорид сравнительно легко гидролизуется, это затрудняет его практическое использование. Заменой атомов Cl на органические радикалы можно получить водоустойчивые полимеры на основе фосфонитрилхлорида.

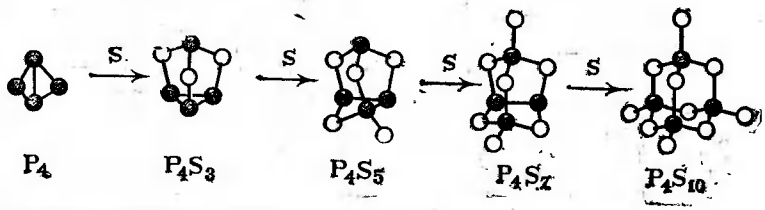
При нагревании данного полимера выше 300 °С образуется жидкий циклический трифосфонитрилхлорид $P_3N_3Cl_6$ (рис. 3.60). Пунктиром схематично показаны электронные облака трехцентровых π-МО, образующихся из d-орбиталей атомов фосфора и p-орбиталей атомов азота. Против полной делокализации электронов свидетельствуют наблюдаемые в ультрафиолетовой области спектры электронных переходов полимерных циклических фосфонитрилхлоридов. Эти спектры не похожи на спектры ароматических систем и мало отличаются для различных циклических структур, состоящих из атомов P и N. Известно много производных

Рис. 3.60. Строение молекулы циклического фосфонитрилхлорида $P_3N_3Cl_6$.



$P_3N_3Cl_6$, получаемых заменой атомов хлора на органические и неорганические радикалы.

При слабом нагревании фосфор активно взаимодействует с серой. В зависимости от соотношения количеств P и S образуются различные соединения:



Это желтые кристаллические вещества. Они легко воспламеняются и сгорают с образованием SO_2 и P_4O_{10}. Необратимо гидролизуются, давая H_2S и кислоты фосфора.

При сильном нагревании фосфор взаимодействует с металлами, в результате получаются фосфиды. Наиболее активные металлы образуют солеподобные фосфиды, которые реагируют с водой, давая фосфин и гидроксид металла. Фосфиды *d*-элементов часто бывают нестехиометрическими, они обычно не разлагаются водой, являются полупроводниками.

6. Применение. Элементный фосфор используется для получения P_2O_5, H_3PO_4, в органических синтезах, в спичечном производстве (небольшое количество красного фосфора наносится на боковую поверхность спичечной коробки). Фосфор входит в состав ряда металлических сплавов (фосфористые чугуны, бронзы и др.).

P_2O_5 — наиболее эффективный химический осушитель, он позволяет понизить парциальное давление H_2O в газовых смесях до $\sim 10^{-3}$ Па.

Наибольшее количество соединений фосфора идет на производство удобрений. Используют как удобрения измельченный $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфоритная мука) и другие фосфаты и содержащие их смеси, получаемые по реакциям:

$$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 2H_2O\,(г) \xrightarrow{t} \underbrace{3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2}_{\text{обесфторенный фосфат}} + 2HF\,(г)$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}_{\text{суперфосфат}}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \longrightarrow \underbrace{3Ca(H_3PO_4)_2}_{\text{двойной суперфосфат}}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + H_2SO_4 + 2H_3PO_4 \longrightarrow \underbrace{2Ca(H_2PO_4)_2 + CaSO_4}_{\text{обогащенный суперфосфат}}$$

$$H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow \underbrace{CaHPO_4 \cdot 2H_2O}_{\text{преципитат}}$$

$$\left.\begin{array}{l} H_3PO_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4H_2PO_4 \\ H_3PO_4 + 2NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 \end{array}\right\} \text{аммофосы}$$

Применяют также нитрофоску, получаемую сплавлением $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 и KCl или K_2SO_4, фосфатный шлак и некоторые другие. Необходимость химической переработки природного соединения $Ca_3(PO_4)_2$ обусловлена его малой растворимостью в воде. Фосфоритная мука имеет лишь ограниченное применение (используется для удобрения кислых почв). В СССР ежегодно получают десятки миллионов тонн фосфорных удобрений.

Фосфаты, полифосфаты и пероксофосфаты щелочных металлов входят в состав моющих средств. Полифосфаты используют как умягчители воды: с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} образуются хелатные комплексы и это препятствует появлению накипи. Полифосфаты являются хорошими ингибиторами коррозии металлов.

Пирофосфаты входят в состав многих электролитов для получения гальванических покрытий. Их благоприятное действие на структуру получаемых осадков связано с прочным комплексообразованием, обусловленным хелатным эффектом (при электроосаждении металлов, как правило, желательно иметь малую концентрацию несвязанных ионов металла при большом общем содержании соединений металла в растворе).

Хлориды фосфора, $POCl_3$ и PH_3 применяют для синтеза различных фосфорорганических соединений, которые обладают биологической активностью и поэтому используются как лекарственные средства и для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

7.5.3. Мышьяк, сурьма, висмут

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Мышьяк в соединениях проявляет следующие степени окисления: −3 (арсин AsH_3, арсенид галлия GaAs), +3 (As_2O_3, $AsCl_3$, соли мышьяковистой кислоты H_3AsO_3, особенно $NaAsO_2$; As_2S_3) и +5 (соли мышьяковой кислоты H_3AsO_4, особенно $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$). Для сурьмы характерно +3 ($SbCl_3$, Sb_2S_3) и +5 (Sb_2O_5, $SbCl_5$, $Na[Sb(OH)_6]$), а для висмута +3 [соли Bi^{3+}, особенно $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$].

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: As $1{,}7 \cdot 10^{-4}$%, Sb $5 \cdot 10^{-5}$%, Bi $2 \cdot 10^{-5}$%.

Сурьма и висмут встречаются в свободном состоянии (хотя и очень редко). Основной минерал мышьяка — арсенопирит FeAsS, кроме того, мышьяк образует минералы реальгар As_4S_4 и аурипиг-

мент As_2S_3. Сурьма и висмут обычно также встречаются в виде сульфидов: антимонита Sb_2S_3 (сурьмяный блеск) и бисмутинита Bi_2S_3 (висмутовый блеск). Характерным минералом висмута является также бисмит Bi_2O_3 (висмутовая охра).

3. Получение. Мышьяк получают термическим разложением арсенопирита:

$$FeAsS \xrightarrow{t} FeS + As\uparrow$$

или восстановлением его оксида, образующегося в результате обжига сернистой руды:

$$As_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2As\uparrow + 3CO\uparrow$$

Для проведения данной реакции обычно используют As_2O_3, образующийся при окислительном обжиге полиметаллических руд, которые всегда содержат As.

Сурьму получают сплавлением ее сульфида с железом:

$$Sb_2S_3 + 3Fe \xrightarrow{t} 2Sb + 3FeS$$

или последовательным проведением процессов:

$$Sb_2S_3 + 5O_2 \xrightarrow{t} Sb_2O_4 + 3SO_2$$

$$Sb_2O_4 + 4C \xrightarrow{t} 2Sb + 4CO$$

Висмут можно получить по реакциям:

$$2Bi_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{t} 2Bi_2O_3 + 6SO_2$$

$$Bi_2O_3 + 3C \xrightarrow{t} 2Bi + 3CO$$

Большую часть висмута получают переработкой отходов производства свинца и меди (из анодных шламов, образующихся при рафинировании этих металлов, пылей и возгонов, выделяющихся при их выплавке).

Приведенные уравнения реакций отражают лишь основу производства мышьяка, сурьмы, висмута. В действительности производственные процессы значительно сложнее. В качестве примера рассмотрим промышленное получение сурьмы из ее руд. В рудах содержится от 1 до 60% Sb, бедные руды ($<10\%$ Sb) перед переработкой обогащают. Концентрат перерабатывают либо пирометаллургическим способом, заключающемся во взаимодействии при высокой температуре расплава концентрата с чугуном или стальной стружкой, или гидрометаллургическим способом, т. е. обработкой руды или концентрата раствором Na_2S (120 г/л) и NaOH (30%-ный раствор):

$$Sb_2S_3 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3SbS_3$$

$$Sb_2O_3 + 3Na_2S \longrightarrow Na_3SbS_3 + Na_3SbO_3$$

Таблица 3.5. Некоторые свойства мышьяка, сурьмы, висмута

Элемент	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
As	817 ($p = 3{,}6$ МПа)	615	5,72	$\varphi^\circ(As^{3+}/As) = +0{,}30$
Sb	630,5	1635	6,69	$\varphi^\circ(Sb^{3+}/Sb) = +0{,}20$
Bi	271,3	1560	9,80	$\varphi^\circ(Bi^{3+}/Bi) = +0{,}215$

Из полученного раствора металл выделяют электролизом. Черновую сурьму подвергают рафинированию — ее снова плавят, серу связывают железом, мышьяк — Na_2CO_3 или K_2CO_3 (в присутствии O_2). Сурьму высокой чистоты (99,999% Sb) получают методом зонной плавки.

4. Свойства. Мышьяк и сурьма имеют ряд аллотропных модификаций. Наиболее устойчивы металлические формы серого (As) и серебристо-белого (Sb) цвета. Это хрупкие вещества, легко превращаемые в ступке в порошок. Висмут — металл серебристо-белого цвета с едва заметным розовым оттенком. Он менее хрупок чем сурьма, но и его легко разбить ударом молотка. Висмут — одно из немногих веществ, плотность которых в жидком состоянии больше, чем в твердом. Некоторые свойства элементных As, Sb и Bi указаны в табл. 3.5.

В парáх As и Sb есть молекулы соответственно As_4 и Sb_4, для парообразного Bi характерны молекулы Bi_2.

Конфигурации внешних электронных оболочек атомов в основном состоянии: As $3d^{10}4s^2p^3$, Sb $4d^{10}5s^2p^3$, Bi $4f^{14}5d^{10}6s^2p^3$.

Как и в других главных подгруппах периодической системы при переходе от элементов сверху вниз стабилизуется низшая степень окисления (+3), отвечающая вовлечению в химическую связь только *p*-электронов, что обусловлено относительным возрастанием разности энергий *s*- и *p*-состояний.

Для мышьяка примерно одинаково характерны степени окисления +5 и +3; для сурьмы чаще встречается степень окисления +3, но есть ряд соединений, содержащих Sb^{+5} ($SbCl_5$, Sb_2O_5 и др.); для висмута известно много соединений Bi^{+3}, наоборот, вещества, содержащие Bi^{+5} малочисленны и, будучи очень сильными окислителями, легко превращаются в соединения Bi^{+3}.

Данная закономерность проявляется и во взаимодействии простых веществ с концентрированной азотной кислотой:

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3AsO_4 + 5NO$$

$$2Sb + 10HNO_3 \longrightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O$$

$$Bi + 6HNO_3 \longrightarrow Bi(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$

При переходе от мышьяка к висмуту химическая связь в их соединениях становится более ионной, причем это сильнее проявляется для элементов в степени окисления +3. Например, $AsCl_3$ — жидкость, $SbCl_3$ — легкоплавкое и летучее твердое вещество,

$BiCl_3$ — типичная соль. В той же последовательности увеличиваются основные свойства оксидов и гидроксидов, причем, как обычно, соединения с низкой степенью окисления элемента менее кислотны.

Соединения As, Sb и Bi ядовиты. Особенно опасны соединения As^{+3} и AsH_3.

5. Соединения. С водородом As, Sb, Bi не реагируют. Арсин, стибин, висмутин $ЭH_3$ получают действием кислот на соединения As, Sb, Bi с металлами, например, $Ca_3Э_2$:

$$Ca_3As_2 + 6HCl \longrightarrow 3CaCl_2 + 2AsH_3$$

Арсин и стибин образуются также при восстановлении соединений мышьяка и сурьмы в растворах активными металлами (обычно цинком в кислой среде):

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow AsH_3\uparrow + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

Кроме того, при взаимодействии Zn с HCl выделяется значительное количество H_2. Арсин образуется при наличии в растворе любого соединения мышьяка. На этом основана реакция Марша, используемая для обнаружения As.

Реакцию Марша проводят следующим образом. В исследуемый раствор вводят цинк и из капельной воронкв приливают хлористоводородную кислоту. Выделяющийся водород направляют в трубку с капилляриым сужением, которое нагревают. Если H_2 содержит примесь арсина, то в капилляре происходит разложение

$$2AsH_3 \xrightarrow{t} 2As + 3H_2$$

и образуется черный блестящий налет мышьяка — «мышьяковое зеркало». С помощью реакции Марша можно обнаружить $7 \cdot 10^{-7}$ г As. Аналогично реагируют соединения сурьмы, но «мышьяковое зеркало» можно отличить от «сурьмяного зеркала» действием сильных окислителей (HNO_3, NaClO): As растворяется с образованием H_3AsO_4, а Sb переходит в белый осадок $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$.

AsH_3 и SbH_3 — газы с неприятным запахом; легко разлагаются. Чрезвычайно ядовиты. Мало растворимы в воде и, в отличие от NH_3 и PH_3, не образуют с кислотами солей. Арсин и стибин очень сильные восстановители.

BiH_3 (газ) еще менее стоек, чем SbH_3. Это соединение получается с очень малым выходом при взаимодействии Mg_3Bi_2 с HCl. Образование BiH_3 можно обнаружить по появлению «висмутового зеркала» в нагреваемом капилляре (аналогично реакции Марша).

При взаимодействии As, Sb и Bi с кислородом образуются оксиды $Э_2O_3$. Это кристаллические вещества. Пары As_2O_3 и Sb_2O_3 состоят из молекул As_4O_6 и Sb_4O_6. При действии избытка кислорода на Sb или Sb_2O_3 при 400 °C образуется оксид Sb_2O_4, имеющий строение $(Sb^{+3}O)(Sb^{+5}O_3)$; при 1060 °C этот оксид разлагается на Sb_2O_3 и O_2.

Мышьяковистый ангидрид As_2O_3 растворим в воде; при растворении образуется мышьяковистая кислота $HAsO_2$, которая существует только в растворе, при испарении воды снова выделяется

As_2O_3. Кристаллизация As_2O_3 из раствора сопровождается люминесценцией.

Оксиды Sb_2O_3 и Bi_2O_3 в воде нерастворимы. Осадки гидроксидов $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ получают, действуя щелочью на растворы солей.

$HAsO_2$ — слабая кислота ($K = 6 \cdot 10^{-10}$). В ее растворе имеет место сдвинутое налево равновесие

$$HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$$

Ортомышьяковистая кислота H_3AsO_3, в отличие от фосфористой H_3PO_3, не содержит связи As—H и имеет строение $As(OH)_3$. Мышьяковистая кислота и ее соли — арсениты являются сильными восстановителями, например:

$$HAsO_2 + I_2 + 2H_2O \longrightarrow H_3AsO_4 + 2HI$$

Она проявляет очень слабые признаки амфотерности. Так, кипячением ее с избытком концентрированной хлористоводородной кислоты можно полностью отогнать из раствора мышьяк в виде $AsCl_3$:

$$HAsO_2 + 3HCl \longrightarrow AsCl_3 + 2H_2O$$

Эту реакцию используют в химическом анализе для определения As^{+3}.

Из водных растворов обычно кристаллизуются метаарсениты, содержащие AsO_2^-. Однако могут получаться и ортоарсениты, например, качественной реакцией на мышьяковистую кислоту и ее соли является осаждение желтого Ag_3AsO_3. Известен также ряд изополисоединений As^{+3}.

Гидроксид сурьмы(III) имеет неопределенный состав, его формулу можно записать $Sb_2O_3 \cdot xH_2O$ [часто условно пишут $Sb(OH)_3$]. В растворе этот гидроксид постепенно превращается в Sb_2O_3. Гидроксид $Sb(OH)_3$ — амфотерное соединение:

$$Sb(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow SbCl_3 + 3H_2O$$

$$Sb(OH)_3 + 3NaOH \longrightarrow Na_3[Sb(OH)_6]$$

При сплавлении $Sb(OH)_3$ со щелочами образуются метаантимониты *:

$$Sb(OH)_3 + NaOH \longrightarrow NaSbO_2 + 2H_2O$$

Поскольку $Sb(OH)_3$ — очень слабое основание, соли Sb^{3+} подвержены гидролизу. Гидролиз протекает с образованием нерастворимых оксосолей:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl\downarrow + 2HCl$$

Для $Bi(OH)_3$ характерны основные свойства. Это более сильное основание, чем $Sb(OH)_3$; $Bi(OH)_3$ практически неамфотерен и

* При образовании названий соединений сурьмы часто вместо «стибиум» используют «антимониум» — другое латинское название сурьмы.

лишь незначительно растворяется в очень концентрированных растворах щелочей. Соли Bi^{3+} менее гидролизованы в растворах, чем соли Sb^{3+}. При гидролизе также образуются оксосоли:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiO(NO_3) + 2HNO_3$$

Оксосоли Sb^{+3} и Bi^{+3} можно рассматривать как соединения радикалов антимонила SbO^+ и висмутила BiO^+. Отсюда другие названия оксосолей: хлорид антимонила, нитрат висмутила и т. д. Подобные соединения иногда называют «ильными» (в соответствии с окончанием слов антимонил, висмутил и т. п.), они особенно характерны для *d*- и *f*-элементов (соли титанила TiO^{+}, уранила UO_2^{2+} и т. д.). Прочность таких кислородсодержащих радикалов обусловлена донорно-акцепторным π-взаимодействием, использующим свободные *d*-орбитали металла и неподеленные электронные пары атома кислорода.

В щелочной среде соединения олова Sn^{+2} восстанавливают $Bi(OH)_3$ до металла:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na[Sn(OH)_3] + 3NaOH \longrightarrow 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$$

В результате реакции выделяется металлический висмут в виде черного осадка.

Устойчивость оксидов $Э_2O_5$ уменьшается при переходе от As к Bi, Bi_2O_5 легко разлагается на Bi_2O_3 и O_2. В отличие от фосфора рассматриваемые элементы не образуют оксидов $Э_2O_5$ при их окислении избытком кислорода.

Мышьяковый ангидрид может быть получен обезвоживанием при 120 °С мышьяковой кислоты H_3AsO_4, которая образуется при действии на As_2O_3 и As сильных окислителей, например, азотной кислоты:

$$3As_2O_3 + 4HNO_3 + 7H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 4NO$$

Мышьяковый ангидрид — стекловидное вещество, при нагревании до 500 °С разлагается на As_2O_3 и O_2. As_2O_5 сильно гигроскопичен; при взаимодействии с водой образуется мышьяковая кислота H_3AsO_4. В отличие от H_3AsO_3 эта кислота существует не только в растворе, но может быть выделена в чистом виде. Из растворов кристаллизуется $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$. Это кислота средней силы ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$).

Соли H_3AsO_4 — арсенаты, похожи на фосфаты. Для приготовления растворов, содержащих $(AsO_4)^{3-}$, обычно используют $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$. Аналитическими реакциями на AsO_4^{3-} аналогично PO_4^{3-} являются образование малорастворимых $(NH_4)MgAsO_4$ и $(NH_4)_3AsMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$. Кроме того, характерна нерастворимая соль Ag_3AsO_4, имеющая окраску «кофе с молоком».

Образующийся при действии концентрированной HNO_3 на сурьму белый осадок гидратированного оксида $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$

нерастворим в воде и является слабой кислотой. Нагреванием этого вещества с раствором KOH можно получить гексагидроксоантимонат калия $K[Sb(OH)_6]$. Соответствующая натриевая соль мало растворима в воде, ее образование является аналитической реакцией на Na^+.

В кислой среде Sb_2O_5 является сильным окислителем, например:

$$Sb_2O_5 + 10HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 2Cl_2 + 5H_2O$$

Для получения производных Bi^{+5} приходится прибегать к действию энергичных окислителей. Так, при действии хлора на $Bi(OH)_3$ в щелочной среде образуются висмутаты (например, желтый $NaBiO_3$). Соединения Bi^{+5} являются более сильными окислителями, чем Sb^{+5}, например:

$$4MnSO_4 + 10KBiO_3 + 14H_2SO_4 \longrightarrow 4KMnO_4 + 5Bi_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

Оксид Bi_2O_5 (красно-коричневого цвета) можно получить взаимодействием Bi_2O_3 с O_3. Это очень нестойкое соединение, разлагается интенсивно на Bi_2O_3 и O_2 при 100 °C.

As, Sb, Bi легко взаимодействуют с галогенами. Так, порошок сурьмы мгновенно сгорает в сосуде с хлором. Это обусловлено большим тепловым эффектом реакции (для $SbCl_5$ $\Delta H_f^\circ = -440$ кДж/моль) и летучестью $SbCl_5$, благодаря чему не образуется защитная пленка. Известны $ЭГ_3$ и $ЭГ_5$. Не все $ЭГ_5$ удается получить, известны только AsF_5, SbF_5,$SbCl_5$ и BiF_5.

Пентахлорид сурьмы $SbCl_5$ — желтая жидкость, сильно дымящая на воздухе вследствие присоединения воды и гидролиза. При $t > 140$ °C разлагается на $SbCl_3$ и Cl_2. Пентахлорид сурьмы — одна из наиболее активных кислот Льюиса. Трихлорид мышьяка $AsCl_3$ — бесцветная жидкость. $AsCl_3$ и $SbCl_5$ почти нацело гидролизуются:

$$AsCl_3 + 2H_2O \rightleftarrows HAsO_2 + 3HCl$$

$$2SbCl_5 + (5 + x)H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 \cdot xH_2O\downarrow + 10HCl$$

Однако, в отличие от PCl_3, $AsCl_3$ гидролизуется обратимо, хотя равновесие сильно сдвинуто вправо.

$BiГ_3$ — типичные соли. Темно-коричневый BiI_3 мало растворим в воде. С избытком KI он образует ярко-желтый растворимый комплекс $K[BiI_4]$. Это соединение используют для аналитического определения Bi^{+3} (его окраска настолько интенсивна, что позволяет измерять концентрации Bi^{+3} порядка 10^{-6} г/мл).

Кроме галогенидов, известно много других солей Bi^{+3}. В лабораторной практике обычно используют хорошо растворимый нитрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, образующий крупные кристаллы.

При взаимодействии элементных веществ с серой образуются сульфиды As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3, As_2S_5; Sb_2S_3, Sb_2S_5; Bi_2S_3. В химическом анализе для отделения As^{+3}, As^{+5}, Sb^{+3}, Bi^{+3} от

других катионов используют реакции:

$$2HAsO_2 + 3H_2S \xrightarrow{H^+} As_2S_3\downarrow + 4H_2O$$
желтый

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S \xrightarrow{H^+} As_2S_5\downarrow + 8H_2O$$
желтый

$$2SbCl_3 + 3Na_2S \longrightarrow Sb_2S_3\downarrow + 6NaCl$$
оранжевый

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S \longrightarrow Bi_2S_3\downarrow + 6HNO_3$$
черный

Осаждение As_2S_3 сероводородом надо вести при $pH < 7$ [подкисление вызывает смещение равновесия диссоциации $As(OH)_3$ (получающегося на $HAsO_2$) в сторону образования As^{3+}]; еще большее подкисление необходимо для аналогичной реакции с $(As^{+5}O_4)^{3-}$, так как лишь значительный избыток кислоты смещает вправо равновесие:

$$(As^{+5}O_4)^{3-} + 8H^+ \rightleftarrows 4H_2O + As^{+5}$$

Наряду с осаждением As_2S_5 идет и реакция, в результате которой осаждаются As_2S_3 и сера:

$$As^{+5} + H_2S \longrightarrow As^{+3} + 2H^+ + S$$

При нагревании аморфная оранжевая форма Sb_2S_3 превращается в кристаллическую черную форму, которая образуется также при взаимодействии Sb и S.

Сульфиды As, Sb, Bi нерастворимы в воде и кислотах, не являющихся окислителями, но растворимы в концентрированных кислотах — окислителях:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3 (а также SnS_2), в отличие от прочих сульфидов, растворяются в растворе $(NH_4)_2S$ с образованием солей тиокислот

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3AsS_3$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3AsS_4$$
$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_3$$

Эти реакции используют в анализе для отделения As, Sb и Sn от других элементов. При подкислении растворов солей тиокислот выделяются свободные тиокислоты, которые легко разлагаются на соответствующие сульфиды металлов и H_2S.

Приведенные реакции образования солей тиокислот аналогичны взаимодействию основных оксидов с кислотными (роль

O^{-2} выполняет S^{-2}). Кислотный характер As_2S_3 и Sb_2S_3 проявляется также в процессах, идущих в растворах щелочей:

$$Э_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_3ЭO_3 + K_3ЭS_3 + 3H_2O$$

As, Sb, Bi образуют соединения со многими металлами. Только с наиболее активными из них получаются соединения, напоминающие соли, например, Mg_3As_2 и Ca_3As_2 при действии кислот дают арсин. Арсениды и антимониды GaAs, GaSb, InAs, InSb — алмазоподобные по структуре полупроводники. Большинство других соединнений представляют собой металлические фазы.

6. Применение. Мышьяк используют как добавку к некоторым сплавам. Соединения мышьяка применяют для борьбы с сельскохозяйственными вредителями. Стекловидный сплав мышьяка с серой состава $AsS_{1,17}$ — $AsS_{5,54}$ служит материалом для изготовления инфракрасной оптики. Многие соединения мышьяка и сурьмы используют в полупроводниковой технике, в частности, большое применение имеют кристаллы GaAs, InSb, InAs, AlSb и других соединений типа $A^{III}B^{V}$ (верхние индексы показывают номера групп периодической системы). В полупроводниковых термоэлементах используют Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3.

Сурьма входит в состав многих сплавов. В частности, сурьма содержится в типографском сплаве (Pb + ~15% Sb + + ~5% Sn), при отвердении этот сплав немного рисширяется, хорошо заполняя форму, в подшипниковых сплавах — бабитах, в сплаве для изготовления решеток пластин свинцовых аккумуляторов (свинец с добавками сурьмы и мышьяка).

Висмут входит в состав ряда сплавов, в том числе легкоплавких, например сплав Вуда — эвтектика в системе Sn — Bi — Pb — — Cd имеет т. пл. 75 °С. Такие сплавы используют для изготовления матриц, моделей и форм для литья пластмасс и заливки абразивных материалов, для легкоплавких пробок в системах противопожарной сигнализации.

Дополнение

Азот

$w = -3$

Амиды. $NaNH_2$ — т. пл. 210 °С, т. кип. 400 °С; $Ba(NH_2)_2$ — т. пл. 280 °С; в ионе NH_2^- $\angle HNH = 104°$, $d(N-H) = 103$ пм. Цианамид кальция $Ca{=}N{-}C{\equiv}N$ получают по реакции:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{t} CaCN_2 + C$$

Его иногда используют для получения NH_3:

$$CaCN_2 + 3H_2O \xrightarrow{>100\ °C} CaCO_3 + 2NH_3$$

Нитриды. Солеобразные: Li_3N — красный, т. пл. 845 °С; Mg_3N_2 — разл. при 1500 °С; Be_3N_2 — т. пл. 2200 °С с разл. Ковалентные: BN (кубический) — реш. сфалерита, т. пл. 3000 °С (под давлением N_2), разл. при ~2500 °С; Si_3N_4 — возг. при 1900 °С; AlN — разл. при 2200 °С; GaN — желтый; InN — черный; AlN, GaN, InN имеют реш. вюртцита. Металлоподобные: TiN — т. пл. 3200 °С; ZrN — т. пл. 2980 °С; NbN — т. пл. 2300 °С; CrN — т. пл. 1500 °С; Fe_4N (к).

$w = -1$

Хлорамин NH_2Cl (ж) — молекула пирамидальная, $<ClNH = 104°$, $<HNH = 99°$, $d(N-Cl) = 175$ пм, т. пл. —60 °С; гидролизуется.

$w = 0$

Комплексы с молекулярным азотом. $[M^{+2}(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$ (M = Ru, Os) (см. разд. 8.7); $[M^0(N_2)(PR_3)_3]$ (M = Co, Ni); $[Os(N_2)(PR_3)_3Cl_2]$; $[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$; $[W(N_2)(PR_3)_4]$; в указанных комплексах группа N≡N:M линейна; $d(N-N) = 112$—116 пм; $[(NH_3)_5RuN]_2(BF_4)_4$ (к) — группа —N=N— служит «мостиком» между двумя атомами Ru, $d(N-N) = 125$ пм.

$w = +1$

Азотноватистая к-та $H_2N_2O_2$ (к) — р. в H_2O, $K_1 = 10^{-7}$, $K_2 = 10^{12}$, очень слабый окислитель и восстановитель.

Гипонитриты. $Ag_2N_2O_2$ (к) — желтый, не р. в H_2O; $Na_2N_2O_2$ (к) — разл. при 350 °С:

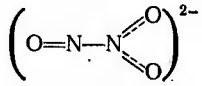
$$3Na_2N_2O_2 \longrightarrow 2Na_2O + 2NaNO_2 + 2N_2$$

Ион $[O-N=N-O]^{2-}$ зигзагообразный, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-O) = 141$ пм, $<NNO = 120°$.

Фторпроизводные. Дифторамин NHF_2 — молекула пирамидальная $d(N-F) = 140$ пм, $d(N-H) = 103$ пм, $<HNF = 100°$, $<FNF = 103°$, т. пл. —116 °С, т. кип. —23 °С, разл. при 200 °С; *транс*-дифтордиазин N_2F_2 — молекула F—N=N—F зигзагообразная, $d(N-N) = 125$ пм, $d(N-F) = 144$ пм, $<NNF = 115°$; т. пл. —172 °С, т. кип. —111 °С, *цис*-дифтордиазин, т. пл. —196 °С, т. кип. —106 °С.

$w = +2$

Гипонитрат натрия $Na_2N_2O_3 \cdot H_2O$ (к) разл. при 310 °С, анион плоский, имеет строение



$w = +3$

Соли нитрозония (нитрозила). Содержат катион $(:N\equiv O:)^+$, $d(N-O) = 106$ пм. Это кристаллические очень гигроскопичные вещества. Гидросульфат нитрозила $(NO)HSO_4$ («нитрозилсерная кислота») — т. пл. 73 °С; $(NO)_2S_2O_7$ — т. пл. 233 °С; т. кип. 360 °С; $(NO)[ЭF_4]$ (Э = B, Br); $(NO)_2[MCl_6]$ (M = Sn, Ti, Zr, Hf, Th, V); $(NO)[AlCl_4]$; $(NO)[MoF_6]$; $(NO)_2[XeF_8]$; $(NO)[M(NO_3)_3]$ (M = Cu, Mn); $(NO)_2[Co(NO_3)_4]$; $(NO)[Fe(NO_3)_4]$.

$w = +5$

Соли нитрония $(NO_2)^+X^-$ ($X^- = PF_6^-$, AsF_6^-, VF_6^-, HSO_4^-, $HS_2O_7^-$, MoF_7^-, ClO_4^-). Содержат линейный катион $(O\equiv N\equiv O)^+$ электронный аналог молекулы

CO_2, d(N—O) = 110 пм. Это кристаллические гигроскопичные вещества, очень сильные окислители.

Нитрамид NO_2NH_2 (рис. 3.61) — т. пл. 75 °С с разл., $\mu = 1{,}2 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, р. в H_2O.

Нитраты. $LiNO_3$ — т. пл. 261 °С, образует кристаллогидрат $LiNO_3 \cdot 3H_2O$; $NaNO_3$ — т. пл. 308 °С, разл. при 380 °С; KNO_3 — т. пл. 334 °С, разл. при 400 °С; $RbNO_3$ — т. пл. 310 °С; $CsNO_3$ — т. пл. 414 °С; $Ca(NO_3)_2$ — т. пл. 561 °С, образует кристаллогидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$; $Ba(NO_3)_2$ — т. пл. 592 °С; $Pb(NO_3)_2$ — т. пл. 208 °С, разл. при ~200 °С. Безводные нитраты Cu^{+2}, Be^{+2}, Al^{+3}, Mg^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Ti^{+4}, Sn^{+4} получают в среде безводного N_2O_4 (см. разд. 6.6); эти нитраты при нагревании возг., р. в органических растворителях.

Фосфор

$w = -3$

Соли фосфония. PH_4Cl (к) — возг. при 28 °С; PH_4Br (к) — возг. при 38 °С; PH_4I (к) — возг. при 62 °С.

Фосфиды. Солеобразные. Li_3P, Na_3P, Na_2P_5, K_2P_5, Rb_4P_6; Ca_3P_2, Mg_3P_2, Zn_3P_2. Ковалентные: BP — разл. при $t > 2000$ °С, не р. в к-тах и щелочах; AlP — разл. при 2000 °С, InP — разл. при 1070 °С; GaP — т. пл. 1467 °С; указанные ковалентные фосфиды имеют решетку сфалерита. Металлоподобные: Ti_3P, TiP, Cr_3P, CrP, Fe_3P, Fe_2P, FeP, FeP_2, UP, U_3P_4.

$w = +1$

Фосфорноватистая к-та и гипофосфиты. H_3PO_2 — т. пл. 27 °С; $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$; KH_2PO_2; $NH_4H_2PO_2$; $Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$; $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_2)_2$; анион H_2PO_2 — искаженный тетраэдр, d(P — O) = 152 пм.

$w = +3$

Пирофосфористая к-та $H_4P_2O_5$ — т. пл. 38 °С, разл. при 130 °С. Фосфористая к-та и фосфиты. H_3PO_3 — т. пл. 74 °С, разл. при 200 °С; $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ — т. пл. 53 °С, разл. при 120 °С; K_2HPO_3. Мало р. в H_2O: $MgHPO_3 \cdot 6H_2O$; Ag_2HPO_3; $CaHPO_3$.

$w = +4$

Фосфорноватая к-та и гипофосфаты. $H_4P_2O_6$ — т. пл. 73 °С с разл.; $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ — т. пл. 62 °С; $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O$. Не р. в H_2O: $Ca_2P_2O_6 \cdot 2H_2O$, $Ba_2P_2O_6$.

$w = +5$

Метафосфаты. $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$; $Na_6P_6O_{18} \cdot 6H_2O$ стекл.) мало р. в H_2O.

Пирофосфаты. $Na_2H_2P_2O_7$ — разл. при 220 °С; $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$; $Na_4P_2O_7$ — т. пл. 988 °С.

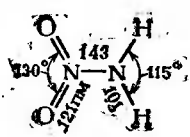


Рис. 3.61. Строение молекулы интрамида.

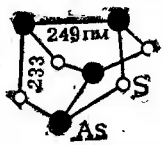
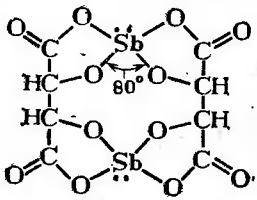


Рис. 3.62. Строение молекулы As_4S_4.

Рис. 3.63. Строение иона $[Sb_2(C_4H_2O_6)_2]^{2-}$.



Ортофосфаты. NaH_2PO_4 — разл. при 200 °С; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$; Na_3PO_4 — т. пл. 1340 °С; $Na_3PO_4 \times \times 12H_2O$.

Фторофосфорные к-ты. H_2PO_3F (ж) — $K_1 = 10^{-5}$; HPO_2F_2 (ж) — сильная к-та; HPF_6 (ж); $HPF_6 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 32 °С, сильная к-та. Эти к-ты гидролизуются, образуя HF и H_3PO_4.

Мышьяк, сурьма, висмут

$w = +2$

Реальгар As_4S_4 (рис. 3.62) — оранжевый, т. пл. 320 °С, т. кип. 565 °С, легко образует стекл. фазу.

$w = +3$

Арсенолит As_2O_3 — т. пл. 278 °С, легко образует стекл. фазу, при 221 °С превращается в клаудетит, т. пл. 315 °С. Сенармонтит Sb_2O_3 — при 570 °С превращается в валентинит с т. пл. 656 °С и т. возг. 1570 °С. Bi_2O_3 — желтый, т. пл. 820° С, т. кип. 1890 °С; $Bi(OH)_3$ — белое твердое вещество, ПР = 10^{-12}, при нагревании до 100 °С превращается в BiO(OH).

Арсениты. NaH_2AsO_3; Na_2HAsO_3; $MAsO_2$ (M = Na, K, NH_4); $CuHAsO_3$ — желтый, не р. в H_2O; $Pb(AsO_2)_2$ — белый, не р. в H_2O.

Соли антимонила. $(SbO)_nX$ (X = Cl, SO_4, NO_3).

Соли Sb^{+3}: $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$; $Sb(NO_3)_3$; $SbPO_4$, Sb_2S_3 — т. пл. 560 °С, т. кип. 1160 °С, ПР = 10^{-30}; тартратоантимонат(III) калия $K_2[Sb_2(C_4H_2O_6)_2] \cdot 3H_2O$ — «рвотный камень» (рис. 3.63), хорошо р. в H_2O, образует крупные кристаллы.

Соли Bi^{+3}. $Bi(ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$; $Bi_2(SO_4)_3$ — т. пл. 710 °С; $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ — разл. при 80 °С, $BiPO_4$ не р. в H_2O; $Bi_2(C_2O_4)_3$ не р. в H_2O. Соли висмутила. $(BiO)_nX$ (X = F, Cl, Br, I, NO_3, SO_4, CO_3) — не р. в H_2O; $(BiO)ClO_4$ р. в H_2O.

Сульфиды. As_2S_3 — желтый, т. пл. 310 °С, т. кип. 723 °С, ПР = 10^{-29}; Bi_2S_3 — темно-коричневый, т. пл. 685 °С с разл. ПР = 10^{-72}.

$w = +5$

Sb_2O_5 (к) — желтый, при 457 °С разл. на Sb_2O_3 и O_2.

Мышьяковая к-та и арсенаты. $H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ — т. пл. 35 °С, разл. при 160 °С; $NaH_2AsO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow{90\ °C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow{135\ °C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230\ °C} NaAsO_3$ — т. пл. 615 °С; Ag_3AsO_4 — ПР = 10^{-20}.

Антимонаты. $M[Sb(OH)_6]$ (M = Li, Na, K, NH_4, Ag и др.); анион, октаэдр, $d(Sb-O)$ = 197 пм; $K_3Sb_4O_{11}$; $K_3Sb_5O_{14}$.

Висмутаты. $NaBiO_3$ (к) — желтый, мало р. в H_2O; $KBiO_3$ — красно-фиолетовый; $Ba(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — оранжевый; $AgBiO_3$ — черный, не р. в H_2O.

7.6. ПОДГРУППА VIA (КИСЛОРОД, СЕРА, СЕЛЕН, ТЕЛЛУР, ПОЛОНИЙ)

7.6.1. Кислород

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Кислородсодержащие вещества рассматриваются при изложении химии каждого элемента. Поэтому в разделе, посвященном самому

кислороду, рассматриваются только его соединения с водородом — H_2O и H_2O_2; в первом содержится O^{-2}, во втором O^-. Для большинства соединений кислорода характерны эти степени окисления; другие представлены малым числом веществ, не нашедших пока широкого применения.

2. Природные ресурсы. Кислород — наиболее распространенный элемент, его содержание в земной коре составляет 47,0% (масс.) или 55% (ат.). Обычными природными соединениями кислорода являются H_2O, SiO_2, силикаты и алюмосиликаты. В свободном состоянии кислород O_2 находится в воздухе [20,99% (об.) или 23% (масс.)]. Кроме O_2, в верхних слоях атмосферы находится озон O_3; максимум концентрации O_3 находится на высоте ~ 25 км. Этот озоновый слой образовался из O_2 под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Если бы содержащийся в атмосфере озон находился при атмосферном давлении, то толщина его слоя составила бы около 3 мм. Озоновый слой очень важен, он задерживает жесткое солнечное излучение, длительное воздействие которого смертельно для всех организмов.

3. Получение. В промышленности кислород получают, в основном, из жидкого воздуха (см. разд. 7.5.1). Иногда в промышленности используют электролиз воды (данный процесс проводят в основном с целью получения водорода высокой чистоты, но попутно образуется и кислород, который также находит применение). Электролитом служит $\sim 30\%$-ный раствор KOH, катоды железные, аноды никелевые, они разделены асбестовой диафрагмой. На электродах происходят следующие процессы:

$$\text{катод}\quad 4H_2O + 4e^- \longrightarrow 2H_2\uparrow + 4OH^-$$

$$\text{анод}\quad 4OH^- - 4e^- \longrightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$$

В лаборатории кислород берут из стальных баллонов, доставляемых с производства, или получают электролизом раствора KOH в U-образном электролизере с никелевыми электродами. Небольшие количества O_2 удобно получать разложением H_2O_2, используя в качестве катализатора платиновую фольгу, покрытую платиновой чернью.

Кислород выделяется при термическом разложении ряда веществ, вот некоторые из этих реакций:

$$2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$$

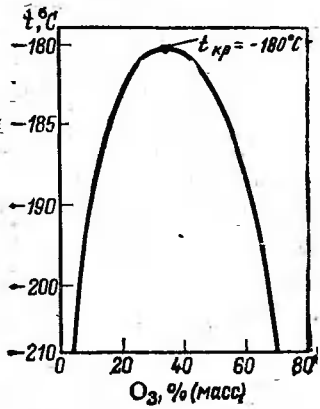
$$2KClO_3 \xrightarrow{t,\ MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Раньше эти реакции использовали для получения O_2.

4. Свойства. Кислород O_2 — бесцветный газ, т. пл. —219 °С, т. кип. —183 °С. Жидкий кислород имеет голубую окраску. Известна другая аллотропная форма кислорода — озон O_3. Его получают в приборах, называемых озонаторами, работа которых осно-

Рис. 3.64. Диаграмма растворимости в системе O_2—O_3



вана на переводе O_2 в O_3 под действием тихого электрического разряда. 100%-ного превращения O_2 в O_3 достичь не удается, концентрация O_3 в газе, выходящем из озонатора, составляет несколько процентов (до 10%).

Озон образуется в результате ряда химических реакций (с небольшим выходом), например:

$$3F_2 + 3H_2O\,(г) \longrightarrow 6HF + O_3$$

Озон получается в ряде электрохимических процессов, например при электролизе концентрированных растворов $HClO_4$. Озон выделяется (совместно с O_2) на аноде; увеличению выхода O_3 благоприятствует понижение температуры и уменьшенное давление.

Озон — синий газ с резким запахом (т. кип. —110 °С, т. пл. —193 °С). Жидкий озон имеет темно-синюю окраску, твердый — черную. Он ядовит и взрывчат (особенно в жидком и твердом состоянии):

$$2O_3 \longrightarrow 3O_2; \qquad \Delta H^\circ = -285 \text{ кДж}$$

Интересно, что жидкие O_2 и O_3 смешиваются друг с другом ограниченно (рис. 3.64).

O_3 — сильнейший окислитель, в реакциях с его участием обычно образуется O_2, например:

$$2Ag + O_3 \longrightarrow Ag_2O + O_2$$
$$2KI + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$
$$PbS + 4O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4O_2$$

Строение атома кислорода, молекул O_2 и O_3 было рассмотрено ранее (см. разд. 2.5).

Кислород отличается от остальных элементов подгруппы VIA отсутствием высших (превышающих 2) степеней окисления. Это обусловлено тем, что в валентном электронном слое атома кислорода нет *d*-орбиталей. В водородсодержащих соединениях кислорода (H_2O, H_2O_2, спирты и т. д.) образуются водородные связи.

Наличие в атоме кислорода двух неподеленных электронных пар делает возможным донорно-акцепторное взаимодействие и образование оксониевых соединений, в которых атом кислорода образует три ковалентные связи. Так, в кислых водных растворах присутствуют ионы гидроксония H_3O^+; при низкой температуре существует аддукт $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$.

По реакционной способности O_2 уступает только галогенам. Он образует химические соединения со всеми элементами (за исключением He, Ne и Ar), причем непосредственно реагирует со всеми

элементными веществами (обычно для этого требуется нагревание), кроме галогенов [так, для ClO_2 (г) $\Delta G_f^\circ = 122$ кДж/моль], благородных металлов Ag, Au, Pt [так для Au_2O_3 (к) $\Delta G_f^\circ = 79$ кДж/моль] и благородных газов. Иногда взаимодействию препятствует оксидная пленка на поверхности окисляемого вещества.

5. Соединения. Кислород образует четыре типа соединений: оксиды, содержащие O^{-2}, пероксиды, имеющие группировку $-O-O-$, надпероксиды, в структуре которых есть ион O_2^- и озониды, содержащие O_3^-. Ионы O_2^- и O_3^- можно рассматривать как молекулы O_2 и O_3, присоединившие электрон, который занимает разрыхляющую орбиталь. Поэтому надпероксиды и озониды образуют только наиболее активные щелочные металлы K, Rb, Cs (получены также NaO_2 и NaO_3, но эти вещества всегда получаются со значительной примесью пероксида натрия).

По химическому поведению оксиды делятся на основные (они дают основания при взаимодействии с водой или образуются при обезвоживании гидроксидов, а с кислотами образуют соли и H_2O), например Na_2O и BaO, кислотные (при взаимодействии с водой они дают кислоты, а с основаниями — соль и воду), например CO_2, B_2O_3, P_4O_{10} и амфотерные, например BeO, Al_2O_3. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и основаниями, проявляя основные свойства по отношению к сильным кислотам, и кислотные по отношению к сильным основаниям. Основные и кислотные оксиды реагируют между собой с образованием солей. Амфотерные оксиды могут взаимодействовать и с основными, и с кислотными оксидами, например:

$$PbO\ (к) + SO_3\ (г) = PbSO_4\ (к); \qquad \Delta G^\circ = -255\ кДж$$

$$PbO\ (к) + Na_2O\ (к) = Na_2PbO_2\ (к); \qquad \Delta G^\circ = -84\ кДж$$

При образовании соли элемент основного оксида становится катионом, элемент кислотного оксида входит в состав аниона. Активно взаимодействующие с водой кислотные оксиды называют *ангидридами кислот*.

Активность однотипных оксидов меняется в соответствии с положением образующих их элементов в периодической системе. Это можно показать на примере реакций:

$$BeO\ (к) + SiO_2\ (\alpha\text{-кварц}) = BeSiO_3\ (к); \qquad \Delta H^\circ_{298} \approx 92\ кДж\ *$$

$$MgO\ (к) + SiO_2\ (\alpha\text{-кварц}) = MgSiO_3\ (к); \qquad \Delta H^\circ_{298} = -59\ кДж$$

$$CaO\ (к) + SiO_2\ (\alpha\text{-кварц}) = CaSiO_3\ (к); \qquad \Delta H^\circ_{298} = -88\ кДж$$

$$BaO\ (к) + SiO_2\ (\alpha\text{-кварц}) = BaSiO_3\ (к); \qquad \Delta H^\circ_{298} = -105\ кДж$$

* Из-за отсутствия значений ΔG° некоторых соединений приведены тепловые эффекты, что не отражается на правильности выводов, так как для этих (однотипных) реакций $\Delta S^\circ \approx$ const.

Указаиные три группы оксидов объединяют общим названием солеобразующие. Кроме них известны несолеобразующие оксиды (CO, NO и др.) и солеобразные (Pb_3O_4, Fe_3O_4 и др.), последние лишь формально можно считать оксидами [в действительности это соли: $Pb_2^{+2}(PbO_4^{+4})$, $Fe^{+2}Fe^{+3}(Fe^{+3}O_4)$].

. Многие оксиды *d*-элементов являются нестехиометрическими соединениями. Кристаллические решетки их, как правило, состоят из плотноупакованных оксид-ионов, причем часть пустот такой структуры заполнена ионами металлов. Существуют также и нестехиометрические оксиды, в решетках которых пустоты заполнены избыточным, т. е. сверхстехиометрическим кислородом. Примером первых может служить FeO_{1-x} ($x = 0{,}05 \div 0{,}10$), вторых — UO_{2+x} ($x = 0{,}00 \div 0{,}30$).

Рассмотрим два соединения кислорода — H_2O и H_2O_2.

Вода H_2O — наиболее распространенная в природе жидкость. В водной среде зародилась жизнь, и вода входит в состав всех живых существ. Вода — аномальная жидкость, она имеет ряд особенностей, отличающих ее от других жидких веществ (см. разд. 2.8). Они обусловлены малым размером молекул H_2O и действующими между ними сильными водородными связями. При 25 °C и 101 кПа не существует ни одного жидкого соединения, молекулы которого были бы меньше или равны по размеру (и по массе) молекуле H_2O.

Сравним три изоэлектронные молекулы $:NH_3$, $H_2\ddot{O}:$ и $H\ddot{F}:$. Все они могут образовывать водородные связи, причем связи HF···HF прочнее, чем $H_2O\cdots H_2O$. Но только у молекулы H_2O число неподеленных электронных пар (две) равно числу атомов H и благодаря этому возможно образование тетраэдрической структуры льда, сохраняющейся в значительной степени в жидкой H_2O. Отсюда в ряду жидких NH_3, H_2O, HF вода имеет наибольшее число водородных связей и поэтому самую высокую температуру кипения. Не только NH_3 и HF, но и никакие другие молекулы не образуют между собой тетраэдрическую систему водородных связей, характерную для воды.

В газовой фазе молекулы H_2O имеют угловое строение, $\angle HOH = 104{,}5°$, $d(O-H) = 96$ пм.

Водяной пар является катализатором во многих процессах. В сухом кислороде при комнатной температуре не окисляется натрий, его срез остается блестящим сколь угодно долгое время; не происходит также окисление белого фосфора. Смесь тщательно высушенных CO и O_2 не загорается (для горения необходимо наличие в газовой смеси свободных радикалов OH, образующихся при сильном нагревании H_2O).

Для осушки жидкостей и газов используют различные поглощающие воду вещества: P_2O_5, $Mg(ClO_4)_2$, H_2SO_4, CaO, $CaCl_2$, KOH, NaOH и др. Каждое из них позволяет уменьшить содержание H_2O до определенного предела, соответствующего давлению насыщенного водяного пара над гидратированным

осушителем. При 20 °С для P_2O_5 это $3 \cdot 10^{-3}$ Па, для H_2SO_4 0,4 Па, а для NaOH 20 Па. Для удаления следов воды часто используют цеолиты. Широко применяемый цеолит с диаметром пор 400 пм замечателен тем, что в его поры могут проникать молекулы H_2O, но не проходят более крупные электронодонорные частицы, поглощаемые подобно H_2O химическими осушителями. Например, так обезвоживают широко используемый растворитель диметилсульфоксид $(CH_3)_2SO$, который, являясь более сильным, чем H_2O, донором электронных пар, активно взаимодействует с большинством водопоглощающих веществ. Наиболее совершенная осушка трудно сжижаемых газов достигается пропусканием их через ловушку, охлаждаемую жидким азотом; при этом происходит вымораживание влаги.

H_2O может быть восстановлена (с образованием H_2) и окислена (с образованием O_2). Для выяснения условий протекания этих реакций запишем уравнения электрохимических процессов:

$$2H^+ (р) + 2e^- \longrightarrow H_2 (г) \quad (1)$$

$$O_2 (г) + 4H^+ (р) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O (ж) \quad (2)$$

Потенциалы φ_1 и φ_2 процессов (1) и (2) зависят от pH и давления выделяющегося газа (H_2, O_2). Из уравнения Нернста получаем (для 25 °С):

$$\varphi_1 = -0{,}0295 \lg [p(H_2)] - 0{,}059 pH$$

$$\varphi_2 = 1{,}23 + 0{,}0147 \lg [p(O_2)] - 0{,}059 pH$$

Восстановление H_2O с выделением водорода происходит при действии активных металлов и некоторых ионов с малым зарядом (например, Cr^{2+} медленно реагирует с водой, переходя в Cr^{3+}). По этой причине в водном растворе не могут существовать Ca^+, Fe^+, Al^{2+} и другие ионы, имеющие «нехарактерные» низкие заряды.

Окисление H_2O с выделением кислорода происходит под действием F_2, некоторых многозарядных катионов, например Co^{3+} (переходит в Co^{2+}), а также ряда сложных анионов, образованных элементами в высоких степенях окисления. Так, воду может окислять MnO_4^-:

$$4MnO_4^- (р) + 2H_2O (ж) = 4MnO_2 (к) + 4OH^- (р) + 3O_2 (г); \quad \Delta G^\circ = -220 \text{ кДж}$$

Поэтому раствор $KMnO_4$ медленно разлагается с образованием MnO_2 и O_2. Еще более активно окисляют H_2O озон, XeO_3, XeF_6, XeO_6^{4-}. Пользуясь приведенными выше значениями φ_1 и φ_2 и стандартными окислительно-восстановительными потенциалами (см. табл. 2.5), легко определить, какие вещества в каких условиях могут окислять или восстанавливать H_2O.

Электронодонорные свойства H_2O проявляются в оксониевых соединениях, аквакомплексах и кристаллогидратах. Очень прочно удерживает H_2O ион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; период полуобмена H_2O в этом комплексе с водой в растворе равен нескольким часам. В большинстве других аквакомплексов эта величина составляет менее 10^{-3} с.

Вода, входящая в состав кристаллогидратов солей, как правило, координирована вокруг катионов. В богатых водой кристалло-

гидратах катионы окружены молекулами H_2O и проявляют координационные числа (к. ч.), обычно такие же, как в водных растворах. Чаще к. ч. равно 6, в этом случае молекулы H_2O образуют вокруг катиона (Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, многие ионы *d*-элементов) октаэдр, однако, возможны и другие к. ч.: у Be^{2+} к. ч. равно 4, у трехзарядных ионов лантаноидов — 9 и т. д. Нередко одна молекула H_2O в структуре кристаллогидрата бывает связана с двумя ионами, между которыми она расположена. С кислородсодержащими анионами молекулы H_2O связаны водородными связями.

Пероксид водорода (перекись водорода) H_2O_2 получают несколькими способами. В промышленности используется, в частности, электрохимическое окисление серной кислоты (при высокой плотности тока, низкой температуре, на платиновом аноде):

$$2SO_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow S_2O_8^{2-}$$

Слабое нагревание водного раствора образовавшейся пероксодисерной кислоты (надсериой кислоты) $H_2S_2O_8$ вызывает реакцию:

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Пероксид водорода отделяют от H_2SO_4 перегонкой при пониженном давлении (перегонка при атмосферном давлении невозможна, так как H_2O_2 разлагается).

Для получения H_2O_2 применяют также различные реакции с участием органических веществ, в частности, каталитическое окисление изопропилового спирта:

$$(CH_3)_2CH(OH) + O_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O_2$$

Ценным побочным продуктом этой реакции является ацетон.

Безводный H_2O_2 — вязкая жидкость, т. пл. —0,43 °С, т. кип. 150 °С. Легко разлагается:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

Взрывает при соприкосновении с окисляющимися органическими соединениями; разложение становится очень бурным при попадании в H_2O_2 многих веществ, катализирующих эту реакцию. Обычно используют 30%-ный водный раствор H_2O_2, называемый пергидролем.

Строение молекулы H_2O_2 показано на рис. 3.65. Молекула полярна, $\mu = 0{,}70 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Высокая вязкость чистой H_2O_2 обусловлена развитой системой водородных связей. Наличие неподеленных электронных пар у атомов кислорода делает возможным донорно-акцепторные взаимодействия, поэтому, аналогично кристаллизационной воде, H_2O_2 входит в состав ряда кристаллических пероксигидратов, например, $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$.

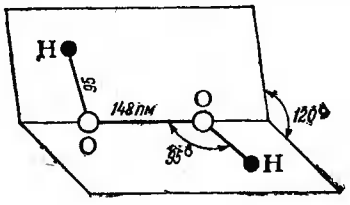


Рис. 3.65. Строение молекулы H_2O_2.

Разложение H_2O_2 катализируют MnO_2, высокодисперсные Pt, Ag, а также многие ионы *d*-элементов (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} и др.). Каталитическое действие последних проявляется при ничтожных концентрациях. Поэтому к выпускаемому промышленностью пероксиду водорода обычно добавляют в очень малом количестве «стабилизаторы» ($Na_4P_2O_7$ и др.), связывающие ионы *d*-элементов в прочные комплексы.

H_2O_2 является очень слабой кислотой, $K = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ (сравним для H_2O $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$). При действии концентрированного H_2O_2 на гидроксиды металлов часто удается выделить пероксиды (Li_2O_2, MgO_2 и др.).

H_2O_2 — сильный окислитель, при восстановлении образуется H_2O или OH^-, например:

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Na[Sn(OH)_3] + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow Na_2[Sn(OH)_6]$$

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3H_2O_2 \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 2KOH + 8H_2O$$

При действии очень сильных окислителей H_2O_2 проявляет восстановительные свойства:

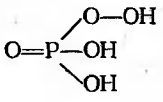
$$O_2^{2-} - 2e^- \longrightarrow O_2$$

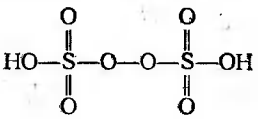
В этих реакциях выделяется свободный кислород. Так, $KMnO_4$ окисляет H_2O_2:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5O_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Данную реакцию используют в химическом анализе для определения содержания H_2O_2.

Пероксидная группа из двух атомов кислорода —O—O— входит в состав очень многих веществ. Такие вещества называют пероксидными соединениями. К ним относятся пероксиды металлов (Na_2O_2, BaO_2 и др.), которые можно рассматривать как соли пероксида водорода. Кислоты, содержащие пероксидную группу, называют пероксокислотами (или надкислотами), их примерами являются пероксомонофосфорная и пероксодисерная кислоты:





Все пероксидные соединения являются окислителями (часто более сильными, чем H_2O_2). При небольшом нагревании они обычно разлагаются с выделением O_2.

6. Применение. Более половины получаемого кислорода расходуется в черной металлургии для интенсификации выплавки чугуна и стали. В смеси с ацетиленом C_2H_2 кислород используют для сварки и резки металлов, при горении этой смеси пламя имеет

температуру около 3200 °С. Пламя горящего в кислороде природного газа применяют для плавления кварца и других тугоплавких веществ. В горелках для стеклодувных работ используют воздух с добавкой кислорода. Жидкий кислород применяют в ракетах.

Пероксид водорода используют, главным образом, в качестве окислителя (при отбеливании тканей, дезинфекции, как антисептик). Для тех же целей широко применяют и пероксидные соединения (Na_2O_2 и соли различных пероксокислот). H_2O_2 применяется также в реактивной технике.

Озон применяют для обеззараживания питьевой воды и в некоторых органических синтезах.

7.6.2. Сера

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для серы характерны следующие степени окисления -2 (H_2S и сульфиды, тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, в этом соединении один атом серы имеет $w = -2$, другой $w = +6$); $+4$ (SO_2, соли H_2SO_3 — сульфиты, особенно Na_2SO_3); $+6$ [серная кислота H_2SO_4 и сульфаты, пиросерная кислота $H_2S_2O_7$, пероксодисерная кислота $H_2S_2O_8$ и пероксодисульфаты $Na_2S_2O_8$ и $(NH_4)_2S_2O_8$].

2. Природные ресурсы. Содержание серы в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-2}$%, в мировом океане ее содержится $9 \cdot 10^{-2}$%. Встречается в больших количествах самородная сера. К важнейшим природным соединениям серы относятся сульфаты: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ мирабилит, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипс (природные сульфаты образуют, в основном, *s*-элементы); сульфиды и полисульфиды: FeS_2 — пирит, PbS — галенит, ZnS — сфалерит и другие (это соединения менее активных металлов). Значительное количество сульфатов растворено в природных водах.

3. Получение. Поскольку самородная сера встречается в больших количествах, получение серы сводится к отделению ее от пустой породы. Это достигается выплавлением серы с помощью горячей воды (при повышенном давлении, так как сера плавится при 119 °С) в автоклавах или подачей под давлением нагретой воды в содержащие серу пласты и извлечением смеси расплавленной серы и воды непосредственно из скважины. Кроме того, серу получают из газов, содержащих H_2S и SO_2 (природный газ, газы, образующиеся при обжиге сульфидных руд и др.). Очищают серу перегонкой. Порошкообразную серу, полученную быстрым охлаждением пара, называют серным цветом. Серу высокой чистоты получают перекристаллизацией из сероуглерода.

4. Свойства. Сера существует в нескольких аллотропных формах. При комнатной температуре стабильна желтая ромбическая сера (α-сера). Обычно сера состоит из очень мелких кристаллов α-серы. Большие, прозрачные, правильно ограненные кристаллы этой формы получаются при медленной кристаллизации из раствора серы в сероуглероде.

В интервале от 95,4 °С до плавления (119,3 °С) устойчива моноклинная сера (β-сера); она имеет более бледную окраску, чем ромбическая. Как и все кристаллы моноклинной сингонии, кристаллы β-серы легко растут преимущественно в одном направлении, поэтому имеют игольчатую форму (рост кристалла в направлении одной из осей в данном случае не вызывает изменения углов между гранями). Кристаллы моноклинной серы легко увидеть, если расплавленную серу частично закристаллизовать и затем слить жидкую фазу. При комнатной температуре образовавшиеся иглы сохраняют свою форму, но постепенно превращаются в конгломерат микроскопических кристалликов α-серы.

Модификации серы α и β состоят из молекул S_8, которые имеют циклическое «зубчатое» строение (рис. 3.66). В кристаллах α-серы кольца находятся на расстоянии 330 пм друг от друга и связаны ван-дер-ваальсовыми силами.

Известны и другие формы серы. Так, при быстрой конденсации паров серы на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, получается пурпурная сера. Повышение давления также вызывает аллотропные превращения серы.

Диаграмма состояния серы схематически представлена на рис. 3.67. При нагревании жидкой серы изменяется ее молекулярный состав. Вблизи точки плавления жидкая сера имеет светло-желтую окраску и малую вязкость; она состоит из молекул S_8. Дальнейшее нагревание (примерно выше 160 °С) вызывает превращение желтой легкоподвижной жидкости в малоподвижную темно-коричневую массу, вязкость которой достигает максимума при 187 °С, а затем снижается. При температуре выше 300 °С жидкая сера, оставаясь темно-коричневой, снова становится легкоподвижной. Эти аномальные изменения обусловлены тем, что разорвавшиеся кольца S_8 превращаются в цепочечные структуры, смыкающиеся концевыми атомами серы, причем нагревание приводит к постепенному уменьшению длины цепей. При температуре кипения пар серы содержит 59% (об.) S_8, 34% S_6, 4% S_4 и 3% S_2. После кипения пар серы меняет свою окраску, что обусловлено постепенным смещением равновесия в газовой фазе от S_8 к S:

$$S_8 \rightleftharpoons S_6 \underset{}{\overset{\sim 650\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} S_4 \overset{\sim 900\,^\circ C}{\rightleftharpoons} S_2 \overset{\sim 1500\,^\circ C}{\rightleftharpoons} S$$

оранжевый красный желтый

При выливании нагретой до высокой температуры серы в холодную воду получается черная, липкая и тягучая масса — пластическая сера. Превращение ее в α-серу при комнатной температуре продолжается ~1 ч.

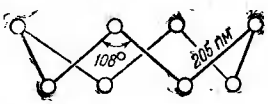
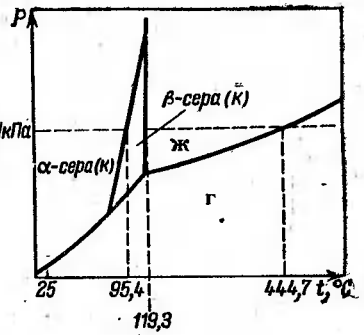
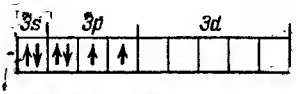


Рис. 3.66. Строение молекулы S_8.

Рис. 3.67. Диаграмма состояния серы.



Конфигурация внешних электронных оболочек атомов серы в нормальном сотоянии $3s^2p^4$, распределение электронов по квантовым ячейкам:



Благодаря наличию свободных *d*-орбиталей степень окисления серы меняется от −2 до +6. В соединениях координационное число серы обычно равно 4 (sp^3-гибридизация), но бывает и 6 (sp^3d^2-гибридизация).

При комнатной температуре сера быстро реагирует с фтором и медленно с ртутью и серебром. При нагревании активно взаимодействует с многими простыми и сложными веществами.

Отличие серы от кислорода весьма значительно. Рассмотрим один пример, иллюстрирующий это различие. Сера может быть не только окислителем *

$$Zn\ (к) + S\ (ромб) = ZnS\ (к); \qquad \Delta G^\circ = -201\ кДж$$

но и восстановителем

$$S\ (ромб) + O_2\ (г) = SO_2\ (г); \qquad \Delta G^\circ = -300\ кДж$$

а также участвовать в реакциях диспропорционирования

$$3S\ (ромб) + 6NaOH\ (р) \xrightarrow{t} 2Na_2S\ (р) + Na_2SO_3\ (р) + 3H_2O\ (ж);$$
$$\Delta G^\circ = -84\ кДж$$

Сера более слабый окислитель, чем кислород. Об этом свидетельствует ее окисление кислородом, а также, например, то, что если для ZnS $\Delta G_f^\circ = -201$ кДж/моль, то для ZnO $\Delta G_f = -321$ кДж/моль. Однако скорость взаимодействия многих веществ с серой часто значительно выше, чем с кислородом. Так, Pb, Cu, Fe и другие медленно окисляемые металлы реагируют с серой при нагревании почти мгновенно. Одной из причин высокой активности серы является меньшая прочность молекул S_8 по сравнению с O_2.

5. Соединения. С водородом сера образует ряд соединений, важнейшим из которых является сероводород H_2S. Он образуется при взаимодействии серы с H_2 при повышенной температуре. В лаборатории H_2S часто получают в аппарате Киппа по реакции:

$$FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

* Здесь и в дальнейшем вместо $^1/_8S_8$ (к) применяется запись *S* (ромб.).

Полученный таким способом H_2S не очень чист, так как обычно загружаемый в аппарат Киппа технический FeS всегда содержит примеси As, Si и др. (при действии кислоты образуются AsH_3, SiH_4 и др.). Небольшие количества чистого H_2S удобно получать гидролизом Al_2S_3, приготовленного из чистых алюминия и серы.

H_2S — газ с неприятным запахом, т. пл. —86 °С, т. кип. —60 °С. Ядовит. Молекула H_2S имеет угловую форму, $<HSH = 92°$, $d(H - S) = 133$ пм.

Сероводород — сильный восстановитель. На воздухе он горит:

$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

В растворе медленно окисляется кислородом воздуха:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S\downarrow$$

Последняя реакция может быть проведена и в газовой фазе; ее иногда применяют для получения серы. H_2S реагируют также со многими другими окислителями, при его окислении в растворах образуется свободная сера или SO_4^{2-}, например:

$$3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3S\downarrow + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

$$3H_2S + 4HClO_3 \longrightarrow 3H_2SO_4 + 4HCl$$

В воде H_2S растворим довольно хорошо (3 об. ч. на 1 об. ч. H_2O при 20 °С), в растворе это слабая кислота, $K_1 = 0{,}87 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 10^{-14}$.

Соли сероводородной кислоты называют сульфидами. Многие сульфиды ярко окрашены. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов и аммония. Для щелочных и щелочноземельных металлов известны также гидросульфиды M^+HS и $M^{2+}(HS)_2$; гидросульфиды Ca^{2+} и Sr^{2+} очень нестойки. Являясь солями слабой кислоты, растворимые сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов, содержащих элементы в высоких степенях окисления (Al_2S_3, Cr_2S_3 и др.), часто идет до конца, он необратим.

Некоторые не растворимые в воде сульфиды (FeS, ZnS, MnS и др.) растворяются в растворах кислот, не являющихся окислителями, а CuS, PbS, HgS и др. не растворяются. Реакция взаимодействия не растворимого в воде сульфида с кислотой протекает следующим образом:

$$MS\downarrow + 2H^+ \rightleftarrows H_2S + M^{2+}$$

В правой части этого уравнения записан слабый электролит H_2S, а в левой — осадок MS. В зависимости от того, тенденция образования какого из указанных веществ преобладает, равновесие сдвинуто или вправо (осадок растворяется), или влево (осадок не растворяется). Поэтому в кислотах не растворяются те сульфиды, ПР которых очень мало. Определить пойдет или не пойдет реакция можно, подсчитав $\Delta G°$. Так, для процессов

$BaS\ (к) + 2HCl\ (р) = BaCl_2\ (р) + H_2S\ (г)$; $\Delta G° = -142$ кДж

$ZnS\ (к) + 2HCl\ (р) = ZnCl_2\ (р) + H_2S\ (г)$; $\Delta G° = -59$ кДж

$HgS\ (к) + 2HCl\ (р) = HgCl_2\ (р) + H_2S\ (г)$; $\Delta G° = +12$ кДж

Последняя реакция ($\Delta G^\circ > 0$) не протекает.

Сульфиды, не растворимые в кислотах — неокислителях, можно перевести в раствор нагреванием с царской водкой или концентрированной HNO_3, например:

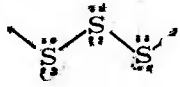
$$CuS + 10HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

Различным отношением сульфидов к воде, кислотам и раствору $(NH_4)_2S$ (который дает с сульфидами Sn^{+4}, As^{+3}, As^{+5}, Sb^{+3} растворимые тиосоединения) пользуются в химическом анализе.

Сульфиды образуются не только при обменных реакциях, но и при взаимодействии металлов с серой. Сульфиды активных металлов можно получать также восстановлением сульфатов углем при нагревании:

$$BaSO_4 + 4C \longrightarrow BaS + 4CO$$

Стремление серы к образованию гомоцепей [$E(S-S) = 226$ кДж] проявляется в существовании многосернистых соединений — полисульфидов водорода или сульфанов H_2S_n и полисульфидов активных металлов, например, Na_2S_n. В структуре этих соединений имеются цепи атомов:



Полисульфиды щелочных металлов образуются при взаимодействии серы с соответствующим сульфидом (при сплавлении или в концентрированном растворе):

$$Na_2S\ (р) + 2S\ (ромб) = Na_2S_3\ (р); \qquad \Delta H^\circ = -42\ кДж$$

При вливании раствора полисульфида в избыток раствора HCl образуется смесь сульфанов (они устойчивы только в кислой среде). Это маслянистая желтая жидкость.

В молекулах полисульфидов число атомов серы n составляет 2—8 [известно лишь одно соединение с $n = 9$, это $(NH_4)_2S_9$], чаще всего $n = 2$. Эти полисульфиды можно рассматривать как аналоги соответствующих пероксидов. Для полисульфидов характерны окислительные и восстановительные свойства:

$$(NH_4)_2S_2 + Ge^{+2}S \longrightarrow (NH_4)_2Ge^{+4}S_3$$

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Дисульфид водорода H_2S_2 значительно менее сильный окислитель, чем H_2O_2. Практическое значение имеет часто встречающийся в природе дисульфид железа FeS_2 (пирит).

Известно несколько соединений серы с кислородом; практическое значение имеют два — диоксид SO_2 и триоксид SO_3.

Диоксид SO_2 получают сжиганием элементной серы или обжигом пирита, причем в больших количествах используют FeS_2, остающийся после флотационного обогащения руд цветных металлов

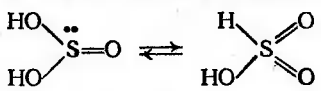
Cu, Pb, Zn и других (флотационные «хвосты»). Бо́льшая часть получаемого SO_2 направляется в производство H_2SO_4. Диоксид серы образуется также в ряде металлургических процессов и при сжигании каменных углей, всегда содержащих некоторое количество серы. Особенно много SO_2 выделяют работающие на каменном угле электростанции. Выбросы SO_2 загрязняют атмосферу, проблема улавливания пока полностью не решена. Извлечение из отходящих газов SO_2 полезно не только для охраны природы, но и целесообразно экономически, так как SO_2 может быть использован для получения H_2SO_4 и других химических продуктов.

Небольшие количества SO_2 удобно получать в лаборатории по реакции:

$$Na_2SO_3 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

SO_2 — бесцветный газ с удушливым запахом, легко превращаемый в жидкость, т. пл. —75 °С, т. кип. —10 °С. Ядовит. Жидкий SO_2 — ионизирующий растворитель. Молекула SO_2 имеет угловое строение, $<OSO = 119{,}5°$, $d(S-O) = 143$ пм.

SO_2 хорошо растворим в воде (36 об. ч. SO_2 на 1 об. ч. H_2O при 20 °С), при этом образуется сернистая кислота H_2SO_3, которая существует только в растворе. H_2SO_3 — кислота средней силы: $K_1 = 2\cdot10^{-2}$, $K_2 = 6\cdot10^{-8}$. Для H_2SO_3 возможны две структуры:



Соли сернистой кислоты называют сульфитами. В соответствии с двухосновностью сернистой кислоты известны кислые сульфиты (гидросульфиты) и средние сульфиты. Гидросульфиты за исключением известных в кристаллическом состоянии $MHSO_3$ ($M = Na$, K, Rb, Cs) устойчивы лишь в растворах; им, по-видимому, отвечает вторая из приведенных структур H_2SO_3. Сульфиты могут быть выделены; большинству этих солей отвечает первая структура H_2SO_3 (исключение составляют соли некоторых малоактивных металлов). Ион SO_3^{2-} имеет форму пирамиды с атомом S в вершине. Хорошо растворимы лишь сульфиты щелочных металлов. Соли сернистой кислоты можно получить по реакциям:

$$SO_2 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3$$
$$2SO_2 + Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow 2NaHSO_3 + CO_2$$
$$NaHSO_3 + NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Для SO_2, H_2SO_3 и ее солей характерны восстановительные свойства (при комнатной температуре окисление в растворах происходит быстрее, чем в газовой фазе):

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{хлористый сульфурил}}{SO_2Cl_2}$$
$$NaHSO_3 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow NaHSO_4 + 2HCl$$
$$Na_2SO_3 + H_2O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

Поскольку в H_2SO_3 сера имеет промежуточную степень окисления +4, возможны также процессы восстановления H_2SO_3 и ее солей. Например, легко протекает реакция:

$$H_2SO_3 + 2H_2S \longrightarrow 3S\downarrow + 3H_2O$$

Эту реакцию иногда используют для получения серы.

При нагревании сульфиты диспропорционируют:

$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{\sim 600\,^\circ C} Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Гидросульфиты при слабом нагревании превращаются в пиросульфиты:

$$2NaHSO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_5 + H_2O$$

При растворении пиросульфитов в воде происходит обратная реакция.

При восстановлении сульфитов в кислом растворе цинком образуются соли дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$:

$$2NaHSO_3 + Zn + H_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2H_2O$$

Из полученного раствора может быть выделен дитионит натрия $Na_2S_2O_4$. Это один из наиболее сильных восстановителей. Раствор $Na_2S_2O_4$ активно поглощает кислород. При окислении дитионита образуются сульфит или сульфат.

Дитионистая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$) неустойчива. Подобно H_2SO_3 она, по-видимому, существует в двух формах:



При нагревании раствора Na_2SO_3 с порошкообразной серой образуется тиосульфат натрия:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

Из раствора он выделяется в виде $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. В промышленности $Na_2S_2O_3$ получают окислением дисульфида натрия Na_2S_2 кислородом воздуха.

$Na_2S_2O_3$ — соль тиосерной кислоты $H_2S_2O_3$, ей отвечают структуры:



Это сильная кислота ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$); при комнатной температуре она неустойчива и разлагается на H_2O, SO_2 и S. При подкислении раствора $Na_2S_2O_3$ происходит реакция:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + H_2O$$

Тиосульфат натрия — сильный восстановитель; его взаимодействие с хлором протекает следующим образом:

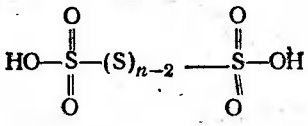
$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + 6HCl + 2NaCl$$

Если $Na_2S_2O_3$ взят в избытке, то образовавшиеся H_2SO_4 и HCl реагируют с ним, как было указано выше. Иначе протекает взаимодействие с иодом:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

тетратионат натрия

Данная реакция протекает строго количественно и лежит в основе одного из методов титриметрического анализа — иодометрии. Этим методом можно определять содержание самых разнообразных окислителей. К анализируемому веществу добавляют избыток раствора KI и выделившийся при действии окислителя I_2 оттитровывают раствором $Na_2S_2O_3$, используя в качестве индикатора крахмал. Тетратионат натрия $Na_2S_4O_6$ является солью тетратионовой кислоты — одной из политионовых кислот, общая формула которых $H_2S_nO_6$ ($n \geqslant 2$); они имеют строение



Эти кислоты образуются в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии H_2SO_3 с H_2S. Триоксид серы SO_3 получают каталитическим окислением SO_2 кислородом воздуха при ~500 °C:

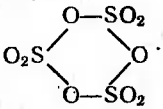
$$2SO_2 + O_2 \longrightarrow 2SO_3$$

В качестве катализатора раньше использовали платину, теперь применяют оксид ванадия V_2O_5 с добавками Na_2O и SiO_2 (активаторы). Ванадиевый катализатор дешевле и менее подвержен действию контактных ядов. Без катализатора данная реакция идет очень медленно, так как для ее осуществления требуются тройные столкновения молекул ($2SO_2 + O_2$), которые происходят редко. Для проведения каталитического окисления SO_2 необходима тщательная очистка его от As, Te, H_2O и других примесей, которые отравляют катализатор.

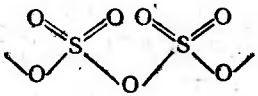
SO_3 — летучая жидкость, т. кип. 44,8 °C. Известно несколько кристаллических форм SO_3. В частности, при длительном хранении получается β-SO_3 в виде длинных, блестящих, как шелковые нити, игольчатых кристаллов. Разнообразие форм SO_3 связано со способностью этого вещества полимеризоваться благодаря образованию донорно-акцепторных связей; здесь проявляется аналогия в свойствах SiO_2, P_4O_{10}, SO_3, отличающихся от CO_2 и N_2O_5.

Находящиеся в газовой фазе молекулы SO_3 имеют треугольное строение, $\angle OSO = 120°$, $d(S-O) = 141$ пм. При переходе в

жидкое состояние образуется циклический тример



из молекул которого, в основном, состоит α-форма SO_3 (т. пл. 17 °С), легко образующая стекловидную фазу. Структурной основой других кристаллических форм SO_3 являются зигзагообразные цепи

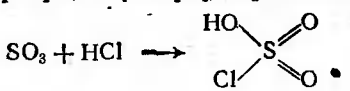


изолированные друг от друга у β-SO_3 (т. пл. 32 °С), соединенные в плоские сетки у γ-SO_3 (т. пл. 62 °С, под давлением) или в пространственные структуры у δ-SO_3 (т. пл. 95 °С, под давлением). Окружение серы кислородом в полимерах SO_3 тетраэдрическое. Полимерные структуры SO_3 легко переходят друг в друга и твердый SO_3 обычно состоит из смеси различных форм, относительное содержание которых зависит от условий получения образца.

При нагревании выше 600 °С SO_3 разлагается:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

SO_3 бурно реагирует с водой, образуя H_2SO_4. При взаимодействии с HCl получается хлорсерная (хлорсульфоновая) кислота HSO_3Cl:



HSO_3Cl — дымящая на воздухе жидкость, т. пл. —80 °С, т. кип. 152 °С (с разл.); подвергается полному гидролизу:

$$HSO_3Cl + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + HCl$$

Получение серной кислоты из SO_3 является основным методом производства H_2SO_4 (контактный метод). В промышленности полученный SO_3 направляют для поглощения не в воду, а в концентрированную серную кислоту. Поглощение водой неэффективно, так как газообразный SO_3 реагирует сначала с водяным паром и значительная часть H_2SO_4 получается в виде тумана. Раствор SO_3 в H_2SO_4 имеет техническое название олеум, что подчеркивает его большую вязкость (олеум по латыни означает масло). В промышленности производят олеум, содержащий 20—65% SO_3. Для получения концентрированной H_2SO_4 олеум смешивают с серной кислотой, содержащей некоторое количество воды. Контактным методом обычно получают 92,5%-ную серную кислоту. Реактивная кислота содержит ~95% H_2SO_4. Иногда применяемая 100%-ная серная кислота имеет техническое название моногидрат (формулу H_2SO_4 можно записать $SO_3 \cdot H_2O$).

Некоторое количество H_2SO_4 получают окислением SO_2 в сернокислотном растворе, причем катализатором является смесь оксидов азота NO и NO_2 (нитрозный метод):

$$2SO_2 + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{NO,\ NO_2} 2H_2SO_4$$

По нитрозному методу получается ~75%-ная серная кислота.

Серная кислота — вязкая жидкость, т. пл. 10 °С, т. кип. 340 °С (с разл.). Строение молекулы показано на рис. 3.68. H_2SO_4 весьма реакционноспособное вещество. Работа с H_2SO_4 требует большой осторожности, так как попадание ее на кожу приводит к тяжелым ожогам. Для приготовления раствора H_2SO_4 ее следует осторожно лить тонкой струей в воду при интенсивном перемешивании. Наливать воду в концентрированную H_2SO_4 нельзя — происходит бурное, похожее на взрыв, вскипание жидкости, сопровождаемое разбрызгиванием.

H_2SO_4 — **сильная кислота** ($K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$). Диаграммы состояния систем $H_2O - H_2SO_4$ и $H_2SO_4 - SO_3$ представлены на рис. 3.69. Видно, что H_2SO_4 образует с водой ряд гидратов, наиболее стойким является $H_2SO_4 \cdot H_2O$. Образование гидратов обуславливает сильное водоотнимающее действие H_2SO_4. Углеводы при взаимодействии с H_2SO_4 обугливаются.

Концентрированная серная кислота является сильным окислителем. Проведение окислительно-восстановительных реакций с ее участием обычно требует нагревания, продуктом восстановления H_2SO_4, как правило (но не всегда), является SO_2:

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$
$$2Ag + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Холодная концентрированная H_2SO_4 пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре.

Известно много солей H_2SO_4 — сульфатов. Активные металлы образуют также гидросульфаты, содержащие HSO_4^-. Малорастворимые сульфаты выделяются из растворов без кристаллизационной воды (исключение $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Сульфаты железа, цинка и меди, содержащие кристаллизационную воду, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ раньше называли купоросами (это название иногда применяют и теперь). Соли типа $Э_I^{+}Э_{II}^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($Э_I$ — Na, K, Rb, Cs, NH_4 и Tl; $Э_{II}$ — Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V, Ga) называют квасцами.

Большинство сульфатов хорошо растворимо в воде. Малорастворимы $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$; растворимость солей в этом ряду уменьшается. Практически нерастворим также $PbSO_4$.

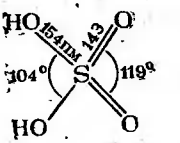


Рис. 3.68. Строение молекулы H_2SO_4.

При нагревании сульфаты разлагаются на оксид металла и SO_3; при высокой температуре SO_3 рас-

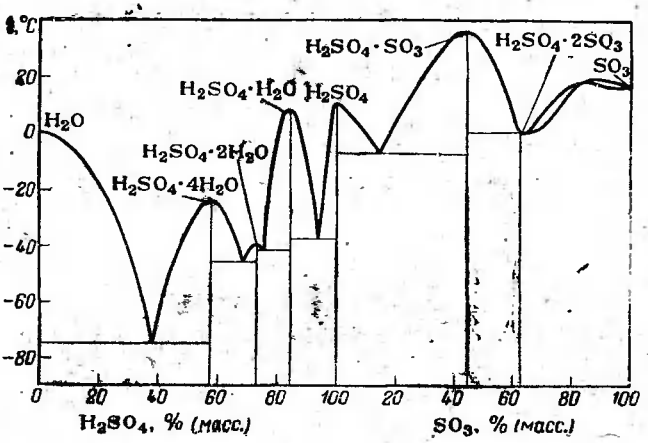


Рис. 3.69. Совмещенные диаграммы состояния систем $H_2O—H_2SO_4$ и $H_2SO_4—SO_3$.

падается на SO_2 и O_2. Как и для других солей кислородсодержащих кислот, термическая стойкость сульфатов увеличивается с ростом активности металла. Так, Na_2SO_4 не разлагается даже при 1000 °С, а $CuSO_4$ разлагается при 650 °С.

При нагревании гидросульфатов образуются пиросульфаты — соли пиросерной кислоты:

$$2NaHSO_4 \longrightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$$

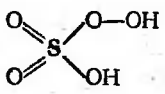
При более сильном нагревании происходит отщепление SO_3:

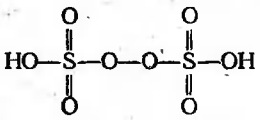
$$Na_2S_2O_7 \longrightarrow Na_2SO_4 + SO_3$$

При действии воды пиросульфаты переходят обратно в гидросульфаты.

Образующаяся при взаимодействии H_2SO_4 и SO_3 пиросерная кислота $H_2S_2O_7$ (т. пл. 35 °С) имеет строение $(HO)O_2S—O—SO_2(OH)$. При действии воды $H_2S_2O_7$ превращается в H_2SO_4.

Известны пероксокислоты H_2SO_5 — пероксосерная кислота (кислота Каро) и $H_2S_2O_8$ — пероксодисерная кислота (надсерная кислота); они имеют строение:





$H_2S_2O_8$ получают электрохимическим окислением H_2SO_4. H_2SO_5 образуется при действии 100%-ного пероксида водорода на $H_2S_2O_8$:

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 \longrightarrow 2H_2SO_5$$

H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$ — кристаллические вещества, т. пл. их равна соответственно 47 и 65 °С. Пероксокислоты легко разлагаются на H_2SO_4 и O_2. Кислоты и их соли — очень сильные окислители (более сильные, чем H_2O_2), например, происходит реакция:

$$K_2S_2O_8^{2-} + 2AgNO_3 + 4KOH \xrightarrow{90\,^\circ C} 2K_2SO_4^{2-} + 2AgO\downarrow + 2KNO_3 + 2H_2O$$

Образуется черный оксид серебра, имеющий строение $Ag^{+}Ag^{+3}O_2$.

Известно много соединений серы с галогенами. Они получаются при непосредственном взаимодействии простых веществ. Сера реагирует со всеми галогенами, кроме иода.

Из галогенидов серы наибольшее значение имеют SF_6, т. кип. —64 °С (возгоняется), т. пл. —50 °С (под давлением), молекула октаэдрическая, d(S—F) = 157 пм, S_2Cl_2, т. пл. —77 °С (рис. 3.70), т. кип. 138 °С, SCl_2, т. пл. —78 °С, т. кип. 60 °С, красного цвета, молекула угловая, $\angle ClSCl = 103\,^\circ C$, d(S—Cl) = 200 пм; SCl_4 — жидкость, т. пл. —30 °С, это соединение малоустойчиво.

Гексафторид серы SF_6 отличается большой химической инертностью ($\Delta G_f^\circ = -1103$ кДж/моль), при комнатной температуре он не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами, ни с водой.

Другие галогениды серы при действии воды подвергаются гидролизу и диспропорционированию:

$$SCl_4 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 4HCl$$
$$2SCl_2 + 3H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + S + 4HCl$$

Значительное применение имеют оксогалогениды серы — хлористый тионил $SOCl_2$ и хлористый сульфурил SO_2Cl_2 (рис. 3.71). Первый получают по реакциям:

$$SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$$
$$SO_3 + SCl_2 \longrightarrow SOCl_2 + SO_2$$

Хлористый сульфурил образуется при взаимодействии SO_2 и Cl_2. Это ядовитые жидкости с удушающим запахом; для $SOCl_2$ т. пл. —100 °С, т. кип. 76 °С, для SO_2Cl_2 т. пл. —54 °С, т. кип. 69 °С. Эти соединения полностью гидролизуются:

$$SOCl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_3 + 2HCl$$
$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

Таким образом, хлористый тионил и хлористый сульфурил являются хлорангидридами сернистой и серной кислот.

6. Применение. Элементную серу применяют для получения серной кислоты, вулканизации каучука в органическом синтезе. Для вулканизации используют также S_2Cl_2.

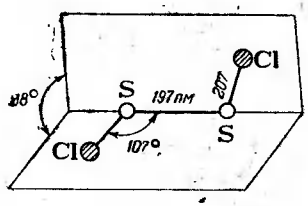
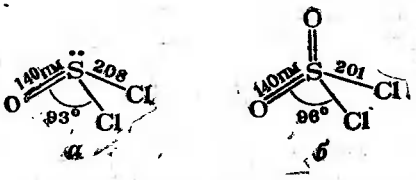


Рис. 3.70. Строение молекулы S_2Cl_2.

Рис. 3.71. Строение молекул $SOCl_2$ (*а*) и SO_2Cl_2 (*б*).



Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности. В СССР ежегодно производят миллионы тонн H_2SO_4. Серная кислота используется в производстве фосфорных удобрений, для очистки нефтепродуктов (от сернистых соединений, которые сульфируются легче углеводородов), в органическом синтезе (нитрование смесью $HNO_3 + H_2SO_4$, сульфирование и другие процессы), в гидрометаллургии.

Растворы $Ca(HSO_3)_2$, а также $NaHSO_3$ и NH_4HSO_3 применяют в целлюлозной промышленности для извлечения из древесины лигнина, после чего остается чистая целлюлоза. Дитионит натрия $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ применяют как восстановитель при кубовом крашении тканей; Na_2SO_4 используют для получения стекла; $SOCl_2$, SO_2Cl_2, HSO_3Cl применяют во многих органических синтезах.

$Na_2S_2O_3$ применяют как фиксаж в фотографии; он удаляет с негатива не восстановленный проявителем AgBr, переводя его в растворимый комплекс:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Много других соединений серы прочно вошло в химическую практику.

7.6.3. Селен, теллур, полоний

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Селен и теллур проявляют следующие характерные степени окисления —2 (селеноводород H_2Se, теллуроводород H_2Te и их соли селениды и теллуриды); +4 (диоксиды SeO_2, TeO_2, селенистая кислота, H_2SeO_3, теллуристая кислота H_2TeO_3 и селениты и теллуриты); +6 (селеновая и теллуровая кислоты H_2SeO_4 и H_6TeO_6 и селенаты и теллураты).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Se $8 \cdot 10^{-5}$%, Te $1 \cdot 10^{-7}$%; ^{210}Po, являющийся продуктом радиоактивного распада урана, в ничтожных количествах присутствует в минералах, содержащих уран.

Известно несколько минералов селена и теллура; они редки и не имеют промышленного значения. Основная масса Se и Te находится в виде примеси в сульфидных рудах, постоянными спутниками которых они являются.

3. Получение. Источниками получения Se и Te являются отходы (шламы), образующиеся при очистке Cu и Ni электролизом, SO_2 в производстве H_2SO_4 и целлюлозно-бумажном, а также концентраты примесей, получаемые при переработке медных и медно-

никелевых руд и при рафинировании свинца переплавкой с частичным окислением.

Один из распространенных вариантов производства Se и Te заключается в переводе Se и Te в состояние $Э^{+4}$ и последующем восстановлении с помощью SO_2. Процесс ведут в концентрированном растворе HCl; при восстановлении выделяется сначала элементный Se, а затем, после сильного разбавления раствора, Te.

Глубокая очистка Se и Te может быть осуществлена ректификацией (в кварцевой аппаратуре). Te высокой чистоты получают обычно зонной плавкой.

4. Свойства. В ряду Se — Te — Po усиливаются металлические свойства. Если сера — диэлектрик, то селен и теллур имеют как неметаллические, так и полупроводниковые и металлические модификации, а полоний по физическим свойствам похож на свинец и висмут.

Усиление металлических свойств следует и из того, что если для серы переход в металлическую модификацию требует давления 23 ГПа, то для теллура необходимо ~3 ГПа. Кроме того, реакция

$$Te + 2H_2O \longrightarrow TeO_2 + 2H_2$$

медленно протекает при обычных условиях, подобный процесс с селеном происходит при нагревании, а сера не реагирует с H_2O с выделением водорода.

Селен известен в нескольких модификациях. Наиболее устойчив серый селен, т. пл. 219 °C, т. кип. 685 °C, его кристаллическая решетка состоит из спиральных цепей, расположенных параллельно друг другу. Менее устойчивы красный селен (две разновидности; в структуре кольца Se_8) и черный стекловидный селен (в структуре перепутаные зигзагообразные цепи). Серый и стекловидный селен являются полупроводниками. В паре селена имеют место равновесия между молекулами Se_n ($n = 8 \div 1$), подобные существующим в паре серы, но в соответствии с меньшей прочностью Se_n (г) они смещены вправо.

Теллур встречается, в основном, в двух модификациях — аморфной темно-коричневой и серебристо-белой, по внешнему виду похожей на металл (т. пл. 449,5 °C, т. кип. 990 °C, полупроводник). Пар теллура состоит в основном из молекул Te_2.

Конфигурация внешних электронных оболочек атомов Se, Te, Po в нормальном состоянии ns^2p^4, где $n = 4$(Se), 5(Te), 6(Po). Как и у серы, $w = -2 \div +6$, но если состояние S^{+6} типично, то соединений Po^{+6} выделить не удалось. В ряду S — Se — Te — Po усиливается восстановительная и уменьшается окислительная активность. В частности, реакция

$$S\ (ромб) + H_2Se\ (г) = H_2S\ (г) + Se\ (к,\ серый); \qquad \Delta G^\circ = -54\ кДж$$

показывает, что сера более сильный окислитель, чем селен.

Селен, теллур и их соединения очень ядовиты.

5. Соединения. С водородом Se и Te образуют соответственно селеноводород H_2Se, т. пл. —65 °С, т. кип. —42 °С, и теллуроводород H_2Te, т. пл. —49 °С, т. кип. —2 °С. Это очень ядовитые газы с неприятным запахом. H_2Se можно получить прямым синтезом при 400 °С, для H_2Te ($\Delta G_f^\circ = 85$ кДж/моль) это исключено. Удобным лабораторным способом получения H_2Se и H_2Te является синтез Al_2Se_3 и Al_2Te_3 (поджиганием в тигле смеси порошкообразных элементных веществ) и последующий гидролиз этих соединений.

Восстановительная активность растет в ряду H_2S — H_2Se — — H_2Te. В водных растворах H_2Se и H_2Te быстро окисляются кислородом воздуха:

$$2H_2Э + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2Э\downarrow$$

Растворенные в воде H_2Se и H_2Te являются кислотами. В ряду $H_2Э$ (р) сила кислот растет: для H_2Se $K_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$, для H_2Te $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$. Для H_2Se известны и кислые, и средние соли, для H_2Te — лишь средние.

Существуют полиселениды и полителлуриды $M_2^+Э_n$ ($n = 2 - 6$), но $H_2Э_n$ не получены.

При нагревании Se и Te с кислородом образуются диоксиды SeO_2 и TeO_2. Это кристаллические вещества. В ряду SO_2 — — SeO_2 — TeO_2 — PoO_2 кислотный характер оксидов ослабляется. Это проявляется, в частности, в значительном уменьшении растворимости в воде при переходе от SO_2 к TeO_2. Кроме того, если SeO_2 — кислотный оксид, то TeO_2 амфотерен, он растворяется не только в растворах щелочей, но и в кислотах с образованием гидроксо- и оксосолей [$Te_2O_3(OH)NO_3$, $Te_2O_3(OH)ClO_4$, $Te_2O_3SO_4$ и др.]. При взаимодействии SeO_2 и TeO_2 с водой образуются селенистая H_2SeO_3 и теллуристая H_2TeO_3 кислоты. H_2TeO_3 существует только в разбавленном растворе; из концентрированных растворов выпадает малорастворимый $TeO_2 \cdot xH_2O$. Селенистую и теллуристую кислоты удобно получать окислением Se и Te концентрированной HNO_3.

В отличие от S^{+4}, для соединений Se^{+4}, Te^{+4} окислительные свойства более характерны, чем восстановительные. Так, легко протекают реакции:

$$H_2ЭO_3 + 2H_2SO_3 \longrightarrow 2H_2SO_4 + Э\downarrow + H_2O$$

в результате которых выделяются красный и черный осадки селена и теллура.

В ряду H_2SO_3 — H_2SeO_3 — H_2TeO_3 сила кислот уменьшается (K_1 соответственно равна $2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-6}$), причем у селенистой кислоты проявляются очень слабо выраженные основные свойства. Так, при взаимодействии H_2SeO_3 с безводной $HClO_4$ образуется соль $[Se(OH)_3]^+(ClO_4)^-$. Теллуристая кислота амфотерна.

Селениты получают нейтрализацией растворов H_2SeO_3, теллуриты — растворением TeO_2 в растворах щелочей. Для H_2SeO_3 и

H_2TeO_3 характерно образование изополисоединений типа $M_2O \cdot nЭO_2$ ($n_{Se} = 2, 4$; $n_{Te} = 2, 3, 4, 6$).

Селеновую H_2SeO_4 и теллуровую H_6TeO_6 кислоты получают окислением $Э^{+4}$ или $Э^0$ сильными окислителями:

$$H_2SeO_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SeO_4 + H_2O$$
$$Te + HClO_3 + 3H_2O \longrightarrow H_6TeO_6 + HCl$$

H_2SeO_4 и H_6TeO_6 — кристаллические вещества. Первая кислота, подобно H_2SO_4, смешивается с H_2O в любых соотношениях, H_6TeO_6 ограниченно растворима (25% при 20 °C). Концентрированные растворы H_2SeO_4 вязкие, похожие на H_2SO_4. Селеновая кислота H_2SeO_4 по силе ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) близка к H_2SO_4, H_6TeO_6 значительно слабее ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$). Селенаты похожи на сульфаты, а теллураты сильно отличаются от них (теллураты известны как производные H_2TeO_4, так и H_6TeO_6).

H_2SeO_4 и H_6TeO_6 — сильные окислители, причем как окислитель H_2SeO_4 сильнее, чем H_6TeO_6.

Кипячением K_2SeO_4 с жидким триоксидом серы SO_3 получают SeO_3:

$$K_2SeO_4 + SO_3 \longrightarrow K_2SO_4 + SeO_3$$

При обезвоживании H_6TeO_6 при ~300 °C образуется TeO_3. Триоксид селена SeO_3 — кристаллическое вещество, т. пл. 121 °C, разлагается при 180 °C. Он жадно поглощает воду, превращаясь в H_2SeO_4. Желтый TeO_3 мало растворим в воде.

Соединения с галогенами (SeF_6, SeF_4, Se_2Cl_2, Se_2Br_2, TeF_6, TeF_4, $TeCl_2$, $TeBr_2$ и др.) можно получить прямым синтезом. Галогениды селена напоминают галогениды серы. $TeГ_n$ ближе по свойствам к солям, чем к галогенангидридам, $PoГ_n$ — являются солями.

При взаимодействии $SeCl_4$ с SeO_2 образуется хлористый селенил $SeOCl_2$ (ж).

6. Применение. Селен используют для изготовления выпрямителей и фотоэлементов. Многие селениды и теллуриды (ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe, PbTe и др.) применяют как полупроводники (в термоэлементах, солнечных батареях, фотосопротивлениях и др.).

SeO_2 и $SeOCl_2$ используют в органических синтезах. Добавка селена к стеклу и эмали окрашивает их в красный цвет.

Дополнение

Сера

$w = -2$

Сульфиды. Солеобразные: Li_2S (т. пл. 950 °C), Na_2S (1180), K_2S (840), ZnS (1900), CdS (1475). Ковалентные: B_2S_3 (т. пл. 310 °C), P_4S_5 (288). Металлоподобные: TiS, $Fe_{1-x}S$, CrS.

Гидросульфиды. — LiHS — разл. при 50 °С, NaHS — т. пл. 350 °С, NaHS × × $3H_2O$ — т. пл. 22 °С, $Ca(HS)_2 \cdot 6H_2O$ — разл. при 15 °С, $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O$.

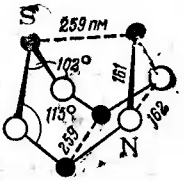


Рис. 3.72. Строение молекулы азотистой серы.

$$w = -2/n$$

Полисульфиды. Na_2S_2 (т. пл. 490 °С), Na_2S_4 (286), Na_2S_5 (255) : K_2S_2 (520), $K_2S_2 \cdot 3H_2O$, K_2S_3 (292), K_2S_4 (159), $K_2S_4 \cdot 2H_2O$, K_2S_5 (211), $K_2S_5 \cdot 5H_2O$, K_2S_6 (196); Cs_2S_2 (460), Cs_2S_3 (217), Cs_2S_5 (210), Cs_2S_6 (185); BaS_3 — разл. при 554 °С.

$$w = +1$$

Галогениды. S_2F_2, т. пл. —133 °С, т. кип. —15 °С; S_2Br_2 (ж), т. пл. —40 °С. В молекулах $S_2Г_2$ d(S — S) (пм): 186 (S_2F_2), d(S — Г) (пм): 160 (F), 224 (Br); ∠ГSS: 108° (F), 105° (Br).

$$w = +3$$

Азотистая сера S_4N_4 (рис. 3.72) золотистого цвета, т. пл. 179 °С, взрывчата.

$$w = +4$$

SF_4 (рис. 3.73*а*), т. пл. —121 °С, т. кип. —37 °С. Фторонитриды. $(NSF)_4$ (рис. 3.73*б*), т. пл. 153 °С с разл.; $(NSF)_3$ (рис. 3.73*в*), т. пл. 74 °С, т. кип. 93 °С; NSF, т. пл. —89 °С, т. кип. 0 °С.

Тиоилгалогеиниды. SOF_2, т. пл. —129 °С, кип. —44 °С; $SOBr_2$ оранжевый, т. пл. —52 °С, т. кип. 138 °С с разл.

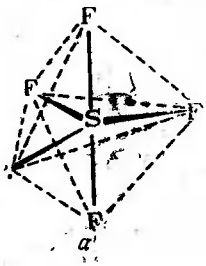
$$w = +5$$

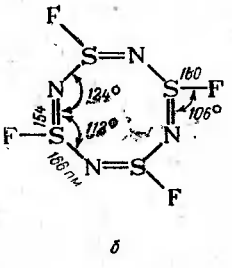
Дитионаты. $Li_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$, $K_2S_2O_6$, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$, MnS_2O_6, $CaS_2O_6 \cdot 4H_2O$, в анионе d(S — O) = 143 пм, d(S — S) = 215 пм.

S_2F_{10} (рис. 3.74), т. пл. —53 °С, т. кип. 29 °С, d(S—S) = 221 пм, d(S—F) = = 156 пм, не реагирует с H_2O при комнатной температуре, при нагревании распадается на две молекулы SF_5.

$$w = +6$$

Сульфаты. Na_2SO_4 — т. пл. 884 °С, т. кип. 1430 °С; K_2SO_4 — т. пл. 1076 °С, т. кип. >2000 °С; $MgSO_4$ — разл. при 1155 °С; $CaSO_4$ — т. пл. 1450 °С; $BaSO_4$ — т. пл. 1580 °С. Анион $(SO_4)^{2-}$ — тетр., d(S — O) = 148 пм.





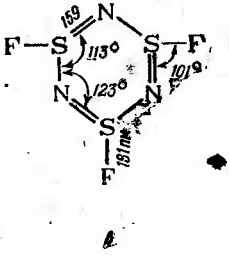


Рис. 3.73. Строение молекул SF_4 (*а*), $(NSF)_4$ (*б*), $(NSF)_3$ (*в*).

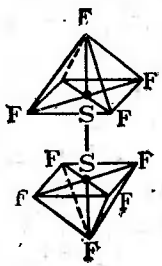


Рис. 3.74. Строение молекулы S_2F_{10}

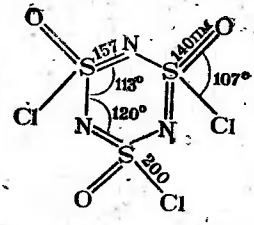


Рис. 3.75. Строение молекулы $(NSOCl)_3$

Гидросульфаты. $NaHSO_4$ — т. пл. 315 °С; $NaHSO_4 \cdot H_2O$; $KHSO_4$ — т. пл. 210 °С.

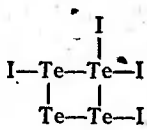
Сульфурилфторид SO_2F_2, т. пл. —137 °С, т. кип. — 51 °С. Фторсульфоновая к-та HSO_3F, т. пл. —87 °С, т. кип. 169 °С, в отличие от HSO_3Cl устойчива в водном растворе, очень сильная к-та. Оксотетрафторид серы (VI) SOF_4, т. пл. —100 °С, т. кип. —49 °С; молекула — тригон. бипирамида, $d(S-O) = 142$ пм, $d(S-F) = 155$ пм (аксиальное) и 158 пм (экваториальное), $\angle FSF = 181°$ (аксиальный) и 123° (экваториальный). Сульфамид $SO_2(NH_2)_2$ — т. пл. 92 °С, р. в H_2O. Амидосульфоновая к-та $HSO_3(NH_2)$ — т. пл. 205 °С, $K = 10^{-1}$. Галогениды сульфанура $(NSOF)_3$ (рис. 3.75) существуют в двух формах: α-форма («кресло») и β-форма («ванна»); α-$(NSOF)_3$ — т. пл. 17 °С, т. кип. 138 °С; β-$(NSOF)_3$ — т. пл. 13 °С, т. кип. 130 °С; α-$(NSOCl)_3$ — т. пл. 145 °С; β-$(NSOCl)_3$ — т. пл. 48 °С.

Селен, теллур, полоний

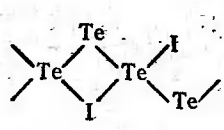
$w = +1$

Галогениды. Se_2Cl_2 — красно-коричневая вязкая жидкость, т. пл. —85 °С, т. кип. 127 °С. Se_2Br_2 — красная вязкая жидкость, т. кип. 225 °С.

α-TeI — в реш. содержатся плоские молекулы Te_4I_4, β-TeI — в реш. цепи атомов:



α-форма



β-форма

$w = +2$

Селеносульфат натрия * Na_2SeSO_3.

Селеиополитионаты. $M_2[SeS_2(SO_3)_2] \cdot 1{,}5H_2O$ (M = Na, NH_4, Rb, Ba/2), анион содержит цепь —S—S—Se—S—S—.

$M_2[Se_2(SO_3)_2]$; $M_2[Se(SO_3)_2]$; Na_2SSeO_3 — тиоселенат натрия; $H_2SSeO_3 \cdot 2H_2O$; $M_2[TeS_2(SO_3)_2] \cdot 1{,}5H_2O$ (M = NH_4, K, Rb); $K_2[Se(SCN)_3]_2 \cdot H_2O$; $K_2[Se(SeCN)_3]_2 \cdot H_2O$.

Дигалогениды. $TeCl_2$ — зеленый, т. пл. 208 °С, т. кип. 328 °С, $TeBr_2$ — коричневый, т. пл. 280 °С, т. кип. 340 °С. Молекулы $TeГ_2$ угловые, $d(Te-Г) =$ = 236 пм (Cl) и 251 пм (Br), $\angle ГTeГ = 72°$ (Cl) и 98° (Br). $PoCl_2$ — красный, возг. при 196 °С; $PoBr_2$ (к) — коричневый.

Сульфиды. Se_4S_4 — красный, т. пл. 113 °С; Se_2S_6 — оранжевый, т. пл. 122 °С. TeS_7 — молекулы представляют собой циклы (Te_nS_{8-n}); PoS — черный;

* В данной рубрике указаны родственные соединения, в некоторых из которых степень окисления Se и Te можно считать равной +2.

не р. в H_2O, р. в конц. HCl и $(NH_4)_2S$ (р). Сульфит полония $PoSO_3$ (к) — красный.

$w = +4$

Диоксид селена SeO_2 (рис. 3.76), белые гигроскопичные иглы, возг. при 337 °С. Селеиистая к-та H_2SeO_3 — т. пл. 70 °С, в реш. сетка из пирамид ($:SeO_3$), $d(Se-O) = 164$ пм, $d(Se-OH) = 174$ пм. Селениты $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O$; Ag_2SeO_3, ПР $= 10^{-15}$.

Галогениды селеиила. $SeOF_2$ — т. пл. 5 °С, т. кип. 125 °С, $\mu = 0{,}95 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeOCl_2$ — желтый, т. пл. 11 °С, т. кип. 179 °С (с разл.), $\mu = 0{,}87 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeOBr_2$ — оранжевый, т. пл. 42 °С, т. кип. 217 °С (с разл.). Молекулы галогенидов селенила пирамидальные; $d(Se-O) = 158$ пм, $d(Se-F) = 173$ пм, $\angle OSeF = 105°$, $\angle FSeF = 92°$.

Тетрагалогениды селена. SeF_4 — молекула — незавершенная тригон. бипирамида, $d(Se-F) = 176$ пм (аксиальное) и 168 пм (экваториальное), $\angle FSeF = 169°$ и 100°, т. пл. —10 °С, т. кип. 108 °С, $\mu = 0{,}59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $SeCl_4$ — молекула тетраэдрическая, возг. при 196 °С; $SeBr_4$ (к) — желтый.

Диоксид теллура TeO_2 — α-форма — реш. рутила, β-форма — искаженная реш. брукита (TiO_2), т. пл. 733 °С, т. кип. 1260 °С, образует стекловидную фазу. Теллуристая к-та $H_2TeO_3 \cdot H_2O$ (к) — мало р. в H_2O (10^{-5} моль/л), $K_b = 10^{-11}$; теллурит натрия Na_2TeO_3 (к). Полителлуриты: $Na_2Te_2O_5 \cdot 3H_2O$ (к); $Na_2Te_3O_7 \cdot 5H_2O$; $Na_2Te_4O_9 \cdot 5H_2O$; образованию полителлуритов благоприятствует понижение pH среды.

Тетрагалогениды теллура. TeF_4 — т. пл. 130 °С; $TeCl_4$ — т. пл. —224 °С, т. кип. 390 °С; $TeBr_4$ — оранжевый, т. пл. 380 °С, т. кип. 421 °С; TeI_4 (к) — серый, разл. при 100 °С.

Диоксид полония $PoO_{2\pm x}$ — реш. CaF_2, красный, возг. при 885 °С. Оксогидроксид полония $PoO(OH)_2$ — светло-желтый, мало р. в H_2O, амфотерен. Полониты M_2PoO_3 (к); сульфат полония $Po(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

Тетрагалогениды полония. $PoCl_4$ — желтый, т. пл. 300 °С, т. кип. 390 °С; $PoBr_4$ — красный, т. пл. 360 °С, PoI_4 (к) — черный, не р. в H_2O.

$w = +6$

Триоксид селена SeO_3 — т. пл. 121 °С, гигроскопичен, очень сильный окислитель, легко разл. на SeO_2 и O_2; реш. α-SeO_3 состоит из 8-членных циклов $(SeO_3)_4$, $d(Se-O) = 156$ пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), реш. β-SeO_3 состоит из цепей из групп (SeO_3); SeO_3 (г) — молекула треугольная, $d(Se-O) = 169$ пм.

Селеновая к-та H_2SeO_4 — в реш. гофрированные слои искаженных тетраэдров, $d(Se-O) = 157 \div 165$ пм, т. пл. 62 °С, при 70 °С разл. на H_2SeO_3 и O_2; безводная H_2SeO_4 при нагревании р. Au, смесь $H_2SeO_4 + HCl$ р. Pt, образует гидраты с 1, 2, 4 и $6H_2O$. Гидроселеиат калия $KHSeO_4$ (к); селенаты $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ (к), $BaSeO_4$ (к) не р. в H_2O. Полиселеиовые к-ты. $H_2Se_2O_7$ — т. пл. 19 °С; $H_4Se_3O_{11}$ — т. пл. 25 °С (с разл.); $H_2Se_3O_{10}$ — т. пл. 39 °С (с разл.).

Оксофторид селена(VI) SeO_2F_2 — очень реакционноспособный газ, т. пл. —100 °С, т. кип. —8 °С, гексафторид селена SeF_6 — молекула — окт., $d(Se-F) = 170$ пм, т. пл. —35 °С (под давлением), возг. при —46 °С.

Триоксид теллура α-TeO_3 (ам) — желтый, разл. при 400 °С на TeO_2 и O_2, при нагревании р. в H_2O; β-TeO_3 (к) — серый.

Аллотеллуровая к-та H_2TeO_4 образуется при нагревании H_6TeO_6 в запаянной трубке. H_2TeO_4 — вязкая жидкость, полимер, неограиичеиио р. в H_2O, в

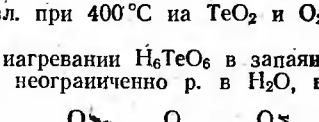


Рис. 3.76. Кристаллическая структура SeO_2.

растворе постепенно превращается в H_6TeO_6. Теллуровая к-та H_6TeO_6 — в реш. окт. анионы, $d(Te—O) = 192$ пм, т. пл. 136 °С; $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$.

Гидротеллураты. $Na_2H_4TeO_6$ (к), $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$ (к). Теллураты M_6TeO_6 (M = Li, Na, Ag, Hg/2); Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6 ие р. в H_2O.

Гексафторид теллура TeF_6 — молекула окт., $d(Te—F) = 182$ пм, т. пл. −38 °С (под давлением), возг. при −39 °С, гидролизуется.

7.7. ПОДГРУППА VIIA (ВОДОРОД, ФТОР, ХЛОР, БРОМ, ИОД, АСТАТ)

7.7.1. Водород

1. Характерные степени окисления*. Принято, что в соединениях с более электроотрицательными элементами водород имеет степень окисления +1; в гидридах активных металлов содержится H^-.

2. Природные ресурсы. Содержание водорода в земной коре составляет 1,0% (масс.) или 16% (ат.). Водород, в основном, находится в виде H_2O. В свободном состоянии, в виде атомов, он имеется в ничтожном количестве в верхних слоях атмосферы. Кроме того, немного водорода содержат вулканические и природные газы. Водород — самый распространенный элемент во Вселенной, в атмосфере Солнца его содержание составляет 84%. Он входит в состав всех живых существ. Значительные количества связанного водорода содержат нефть и природный газ.

3. Получение. Водород получают, главным образом, из природного метана. При нагревании (обычно в присутствии катализатора) смеси природного газа, воздуха и водяного пара происходят реакции:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$
$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$

Указанные процессы называют пароводяной и кислородной конверсией метана. Далее каталитически окисляют CO водяным паром (конверсия оксида углерода):

$$CO + H_2O \xrightarrow{t} CO_2 + H_2$$

Катализатором служит Fe_2O_3 с активирующими добавками (Cr_2O_3, Al_2O_3, K_2O и др.). Образовавшийся CO_2 удаляют сперва промывкой газовой смеси водой под давлением и окончательно поглощением растворами щелочей. Источником CO для получения H_2 конверсией служат также генераторный и водяной газы. Водород высокой чистоты получают электролизом воды (см. разд. 7.6.1).

В лаборатории водород берут из стальных баллонов, доставляемых с производства. Небольшие количества водорода получают в аппарате Киппа действием HCl или H_2SO_4 на Zn. Цинк обычно содержит примеси As, Sb и др., поэтому выходящий из аппарата Киппа водород немного загрязнен AsH_3 и другими газами. Очень

* Соединения водорода здесь не рассматриваются, так как они указаны в других разделах, посвященных химии элементов.

чистый водород можно получить в лаборатории электролизом раствора КОН.

4. Свойства. Водород — бесцветный газ, без вкуса и запаха, т. пл. —259 °С, т. кип. —253 °С. Меньше, чем другие газы, он растворим в воде (0,02 об. ч. H_2 на 1 об. ч. H_2O при 0 °С). Плотность твердого водорода равна 0,08 г/см^3, это самое легкое твердое вещество. Смесь водорода с кислородом (гремучий газ) весьма опасна, при поджигании она взрывает с большой силой.

Молекулы H_2 — наиболее легкие, и при одной и той же температуре их средняя скорость выше, чем у молекул других газов. Поэтому водород является наименее вязким, наиболее теплопроводным и легко диффундирующим газом.

В соответствии с электронной конфигурацией атома водорода $1s$ возможны процессы, обусловленные сдвигом его электрона к более электроотрицательному атому, и, наоборот, характерны процессы со смещением электрона к атому водорода (стремление образовать замкнутую оболочку $1s^2$). Таким образом, для H характерны $w = -1, 0, +1$, т. е. он может вести себя аналогично и элементам подгруппы IA, и элементам подгруппы VIIA. С первым его объединяет сходство атомных спектров, тенденция к образованию в растворе H^+ (отсюда восстановительная активность, в частности склонность вытеснять неактивные металлы из различных соединений, в том числе, обычно под давлением, из растворов их солей), а также способность взаимодействовать с неметаллами.

С галогенами водород связывает гораздо большее число признаков: газообразное состояние (при обычных условиях), двухатомность, ковалентность связи в молекуле H_2, наличие в большинстве соединений полярных связей, например в HCl в отличие от NaCl, неэлектропроводность (как в газообразном, так и в жидком и твердом состояниях), близость энергий ионизации I_H и $I_Г$, в то время как $I_M \ll I_H$. К перечисленным признакам можно прибавить и другие, в частности сходство гидридов с галогенидами, закономерное изменение свойств в ряду H — At (рис. 3.77). Можно привести много других примеров линейной взаимосвязи свойств в ряду H_2 — $Г_2$, аналогичной показанной на рис. 3.77. В ряду водород — щелочные металлы подобные зависимости обычно не наблюдаются.

Сказанное не означает абсолютного подобия H_2 и $Г_2$; речь идет лишь о неполной аналогии. Нельзя забывать об уникальности H_2, обусловленной его особенностью — положением водорода в периодической системе Д. И. Менделеева, одноэлектронностью атома и отсутствием электронов у положительного иона.

Таким образом, хотя водород является элементом, не имеющим себе подобных, он отчасти сходен с щелочными металлами, однако более всего он похож на галогены.

При нагревании водород восстанавливает оксиды многих металлов, например:

$$PbO + H_2 \longrightarrow Pb + H_2O$$

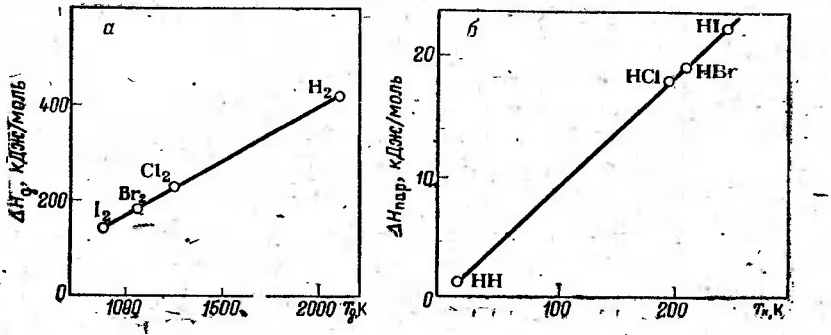


Рис. 3.77. Взаимосвязь между температурами и теплотами диссоциации газообразных H_2, Cl_2, Br_2, I_2 (*а*) и между температурами кипения и теплотами парообразования жидких H_2, HCl, HBr, HI (*б*).

Водород реагирует со многими простыми и сложными веществами (реакции рассмотрены в соответствующих разделах).

Характерной особенностью водорода является способность растворяться в металлах, особенно Pd, Ni, Pt. При этом происходит распад молекул H_2 на атомы и ионизация последних. В результате образуются твердые фазы с металлической проводимостью, содержащие H^+ (электроны атомов H, подобно валентным электронам металла, делокализованы).

При действии на H_2 при пониженном давлении тихого электрического разряда образуется атомный водород. Он существует около секунды. Сравнительная устойчивость атомного водорода обусловлена тем, что двойные столкновения атомов H не приводят к образованию молекул H_2, для этого необходимы столкновения трех атомов, чтобы выделяющаяся при образовании H_2 энергия была сообщена третьему атому. Поэтому атомы H обычно претерпевают миллионы столкновений прежде, чем прореагируют.

Атомный водород обладает большой химической активностью. При обычных условиях он соединяется с N_2, S, P, As, например:

$$As\ (к) + 3H\ (г) = AsH_3\ (г); \qquad \Delta G^\circ = -541\ кДж$$

Для водорода известны три изотопа ${}^1_1H$, ${}^2_1H$ и ${}^3_1H$. Им даны специальные названия и обозначения: ${}^1_1H$ — протий H, ${}^2_1H$ — дейтерий D, ${}^3_1H$ — тритий T. Первые два встречаются в природе, третий получен искусственно. Обычно различия в химических свойствах изотопов ничтожно малы, но так как отношение масс у изотопов водорода больше, чем у изотопов других элементов, изотопы водорода химически заметно отличаются.

Содержание дейтерия в природном водороде составляет 0,02%. Впервые он был получен в значительных количествах в виде тяжелой воды D_2O путем электролиза природной воды. При электролизе воды разряд H^+ происходит значительно быстрее, чем D^+,

поэтому в остатке после разложения электролизом большого количества воды концентрируется D_2O.

В настоящее время дейтерий получают ректификацией жидкого водорода и по так называемому двухтемпературному сероводородному методу, в основе которого лежит реакция изотопного обмена:

$$HDS + H_2O \rightleftarrows HDO + H_2S$$

константа равновесия которой при 30 и 120 °С равна соответственно 2,31 и 1,86.

Тяжелая вода D_2O по физико-химическим свойствам отличается от H_2O: т. пл. 3,82 °С, т. кип. 101,42 °С, плотность 1,1050 г/см³ (20 °С). Заметно различаются также энтальпии растворения солей в H_2O и D_2O, константы диссоциации кислот и другие характеристики растворов.

Тритий синтезируют, действуя на литий нейтронами, получаемыми в атомном реакторе:

$$^6_3Li + ^1_0n \longrightarrow ^4_2He + ^3_1H$$

Тритий радиоактивен, подвергается β-распаду:

$$^3_1H \longrightarrow ^3_2He + e^-$$

Период полураспада трития составляет 12,5 лет.

Для водорода характерен особый вид аллотропии, связанный с различной ориентацией ядерных спинов в молекуле H_2. В молекулах ортоводорода (т. пл. —259,20 °С, т. кип. —252,76 °С) ядерные спины направлены одинаково, у параводорода (т. пл. —259,32 °С, т. кип. —252,89 °С) — противоположно друг другу.

При комнатной температуре водород представляет равновесную смесь орто- (~75%) и пара-формы (~25%). Разделить их можно путем адсорбции на активном угле при температуре жидкого азота. Активный уголь катализирует превращение ортоводорода в параводород. При низких температурах равновесие ортоводород ⇄ параводород сдвинуто в сторону образования параводорода. Десорбированный параводород при комнатной температуре превращается в ортоводород до тех пор, пока не образуется указанная равновесная смесь. Однако это превращение без катализатора идет очень медленно, что дает возможность изучить отдельно свойства орто- и пара-водорода.

Квантовомеханическим расчетом было показано, что при очень высоком давлении водород должен переходить в металлическое состояние, но это предсказание несколько десятилетий не имело экспериментального подтверждения. Поэтому большим достижением было получение в 1975 г. акад. Л. Ф. Верещагиным с сотр. металлического водорода (при давлении 300 ГПа и температуре 4,2 К).

5. Соединения. Реакции с водородом и образующиеся соединения рассматриваются при описании каждого элемента,

поэтому здесь будет дан только краткий обзор соединений водорода.

Соединения водорода могут быть подразделены на три большие группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH, CaH_2 и др.), ковалентные водородные соединения *p*-элементов (B_2H_6, CH_4, NH_3, H_2O, HF и др.) и металлоподобные фазы, образуемые *d*- и *f*-элементами; последние обычно являются нестехиометрическими соединениями и часто трудно решить, относить ли их к индивидуальным соединениям или твердым растворам (например, гидрид титана состава $TiH_{1,607 \div 2,00}$). Известны также соединения, занимающие промежуточное положение между указанными тремя группами.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — это твердые соединения, связь в которых близка к ионной. Летучие водородные соединения B и элементов подгрупп IVA—VIIA газообразны; в них связь близка к ковалентной. Многие гидриды элементов II и III групп (Be, Mg, Al) образуют за счет водородных мостиков полимеры: $(MgH_2)_n$, $(InH)_n$.

Известны и комплексные гидриды, например $LiBH_4$, $Al[BH_4]_3$. Они могут быть получены взаимодействием простых гидридов.

Рассматривая водородные соединения *p*-элементов, можно сделать следующее обобщение: в пределах каждой подгруппы элементов обычно уменьшается прочность водородных соединений; в пределах каждого периода возрастает их прочность и кислотность. Эти выводы непосредственно следуют из рассмотрения изменения в группах и периодах электроотрицательности соответствующих элементов и радиуса их атомов (ионов).

Кислотно-основные свойства водородных соединений *p*-элементов в водном растворе определяются тем, какое из направлений ионизации преобладает

$$H_nЭ + H_2O \rightleftarrows H_{n-1}Э^- + H_3O^+$$
$$H_nЭ + H_2O \rightleftarrows H_{n+1}Э^+ + OH^-$$

Так, для HCl имеет место кислотная ионизация: взаимодействие протона с O^{-2} сильнее, чем с Cl^-, поэтому молекулы H_2O оттягивают H^+. Наоборот, молекула NH_3 может отнять протон у молекулы H_2O и превратиться в NH_4^+. Чем менее прочно удерживает молекула $H_nЭ$ частицы H, тем труднее присоединить ей дополнительный протон. Поэтому, например, NH_3 является основанием по отношению к H_2O, PH_3 — по отношению к сильным кислотам, а AsH_3 не является основанием даже по отношению к самым сильным кислотам.

Водородные соединения *s*- и *p*-элементов по их отношению к H_2O (при комнатной температуре) можно разделить на 6 типов.

1. Солеобразные; они отличаются высокой прочностью (для CaH_2 $\Delta G_f^\circ = -136$ кДж/моль). Это кристаллические соединения, содержащие легкополяризуемый анион H^-, отличающиеся высокой

активностью (сказывается небольшое сродство атома водорода к электрону). Быстро взаимодействует с водой:

$$CaH_2\,(к) + 2H_2O\,(ж) = Ca(OH)_2\,(к) + 2H_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -288\ кДж$$

2. Водородные соединения элементов подгруппы бора и некоторые другие, медленно реагирующие с водой:

$$SiH_4\,(г) + 4H_2O\,(ж) = H_4SiO_4\,(к) + 4H_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -832\ кДж$$

3. Водородные соединения C, Ge, Sn, P, As, Sb, не реагирующие с водой:

$$CH_4\,(г) + 3H_2O\,(ж) = H_2CO_3\,(р) + 4H_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = 139\ кДж$$

(сказывается электроположительность H в $ЭH_n$ и в H_2O).

4. NH_3; взаимодействие с H_2O протекает неглубоко, так как знаки эффективных зарядов H в NH_3 и H_2O совпадают;

5. Водородные соединения элементов подгруппы серы; в водном растворе являются слабыми кислотами.

6. Водородные соединения элементов подгруппы хлора; в водном растворе являются сильными кислотами.

6. Применение. Водород в больших количествах применяется в химической промышленности (синтез NH_3, CH_3OH и других веществ), в пищевой промышленности (производство маргарина), в металлургии для получения железа прямым восстановлением железной руды.

Водород обладает наибольшей теплотворной способностью из всех известных топлив. Жидкий водород используется в ракетной технике. Атомный водород применяют при обработке тугоплавких металлов, в атомно-водородных горелках. Гидрид лития используют как компонент ракетного топлива и в органических синтезах.

Жидким водородом наполняют пузырьковые камеры, регистрирующие элементарные частицы и их превращения. Для работы этих устройств требуются в год десятки тонн жидкого H_2.

Тяжелая вода является весьма эффективным замедлителем нейтронов в ядерных реакторах. Дейтерий широко применяют в научных исследованиях. В дейтериево-тритиевой смеси проводят управляемую термоядерную реакцию, которая в ближайшие десятилетия должна перейти из лабораторий в промышленность и стать могучим источником энергии.

Использование водорода имеет большие перспективы. Водород может служить универсальным источником энергии, получаемой как при непосредственном его сжигании, так и в топливных элементах. Подсчитано, что энергетические затраты на перекачивание водорода по трубопроводам меньше, чем потери энергии в линиях электропередачи. При сгорании водорода образуется только вода и атмосфера остается чистой. Водород с успехом может быть использован как топливо для автотранспорта и в авиации. В настоящее время разрабатываются различные варианты «водородной

ной энергетики», которая должна получить широкое развитие в будущем. Может быть значительно расширено применение водорода как восстановителя в металлургии, в частности для получения железа непосредственным восстановлением его оксидов водородом.

7.7.2. Фтор

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Являясь наиболее электроотрицательным элементом, фтор во всех соединениях проявляет степень окисления —1. Наибольшее значение имеют HF, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, CaF_2, NaF, KF, KHF_2, Na_3AlF_6, UF_6.

2. Природные ресурсы. Содержание фтора в земной коре составляет $8{,}0 \cdot 10^{-2}$%. В свободном состоянии он не встречается. Важнейшими минералами, содержащими фтор, являются CaF_2 — флуорит (плавиковый шпат) и фторапатит $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$.

3. Получение. Фтор получают электролизом расплава $KF \cdot HF$ (при 250 °С) или $KF \cdot 2HF$ (при 100 °С). Процесс проводят в медных или стальных электролизерах, катоды — медные или стальные, аноды — угольные (эти материалы электродов не разрушаются фтором при температуре электролиза).

Аппараты и коммуникации для работы с фтором обычно изготавливают из меди или никеля. Никель является наиболее стойким по отношению к фтору металлом (он покрывается очень прочной пленкой фторида, предотвращающей дальнейшее взаимодействие).

4. Свойства. Фтор — светло-желтый газ с резким, очень неприятным запахом, т. пл. —219 °С, т. кип. —188 °С. Фтор и его соединения сильно ядовиты (исключение составляют CF_4, SF_6 и некоторые другие химически инертные вещества).

Вместе с хлором, бромом и иодом фтор образует семейство галогенов.

Электронное строение атома фтора: $1s^2 2s^2 p^5$. В соединениях степень окисления фтора равна —1, т. е. все соединения фтора, в том числе кислородные, являются фторидами. Существование F^+ в соединениях исключено: значение первой энергии ионизации I_F (1735 кДж/моль) меньше лишь I_{He} и I_{Ne}. Это означает, что если получить катион F^+ (химическим путем это неосуществимо, так как фтор наиболее электроотрицательный элемент), то при столкновении с любой частицей, кроме атомов He или Ne, он превратится в атом F.

Фтор — сильнейший окислитель. Он энергично реагирует со всеми простыми веществами за исключением O_2, He, Ne, Ar. Криптон взаимодействует с фтором при электрическом разряде. Ксенон горит в атмосфере фтора ярким пламенем, при этом образуется XeF_4 и другие фторнды ксенона. В атмосфере фтора горят даже такие негорючие в обычном понимании вещества, как асбест и

вода. В соединениях с фтором элементы часто проявляют высшие степени окисления.

Исключительная химическая активность фтора обусловлена, с одной стороны, большой прочностью образуемых им связей, так, энергия связи $E(H—F) = 566$, $E(Si—F) = 582$ кДж/моль, с другой стороны, низкой энергией связи в молекуле F_2 [$E(F—F) = 151$ кДж/моль, ср. для Cl_2 $E = 238$ кДж/моль]. Большая энергия связей Э—F является следствием значительной электроотрицательности фтора и малого размера его атома. Низкое значение энергии связи в молекуле F_2, по-видимому, объясняется сильным отталкиванием электронных пар, находящихся на π-орбиталях, обусловленным малой длиной связи F—F. Благодаря малой энергии связи молекулы фтора легко диссоциируют на атомы и энергия активации реакций с элементным фтором обычно невелика, поэтому процессы с участием F_2 протекают очень быстро. Известно много прочных фторидных комплексов ($[BF_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$ и др.). Большое значение ΔG_f° обусловливает малую реакционную способность координационно насыщенных соединений фтора (SF_6, CF_4, перфторалканы и др.).

В реакциях фтор выступает как энергичный окислитель. Реакции с фтором водородсодержащих веществ (H_2O, H_2, NH_3, B_2H_6, SiH_4, AlH_3 и т. д.) сопровождаются образованием HF (сказывается большое значение энергии связи H—F):

$$2NH_3\,(г) + 3F_2\,(г) = 6HF\,(г) + N_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -1604 \text{ кДж}$$

$$2NH_3\,(г) + 6F_2\,(г) = 6HF\,(г) + 2NF_3\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -1772 \text{ кДж}$$

Первая реакция протекает при высоких температурах ($\Delta S > 0$), вторая — при более низких температурах ($\Delta S < 0$).

Большой энергией связи F—Si обусловлено течение процесса:

$$SiO_2\,(\alpha\text{-кварц}) + 2F_2\,(г) = SiF_4\,(г) + O_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = -716 \text{ кДж}$$

Катализатором этой реакции является H_2O; с совершенно сухим кварцем (или стеклом) фтор не взаимодействует.

С водой фтор взаимодействует очень энергично. Реакция, в основном, протекает по уравнению:

$$2H_2O + 2F_2 \longrightarrow 4HF + O_2$$

Кроме кислорода образуются также озон и OF_2.

5. Соединения. Фтор со взрывом взаимодействует с водородом даже при низких температурах и (в отличие от хлора) в темноте с образованием фтористого водорода:

$$H_2 + F_2 \longrightarrow 2HF$$

Обычно фтористый водород получают по реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

Фтористый водород HF — бесцветное вещество, т. пл. —83 °С, т. кип. 19,5 °С. Очень ядовит. Опасность данного вещества

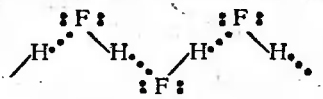
усугубляется тем, что оно имеет сравнительно слабый и не такой резкий, как у HCl, запах. Попадание HF на кожу вызывает тяжелейшее поражение, так как HF растворяет белки и проникает глубоко внутрь тканей.

Фтористый водород и его водные растворы (фтористоводородная или плавиковая кислота) разрушают кварц и стекло:

$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$
$$SiF_4 + 2HF \longrightarrow H_2SiF_6$$

Поэтому их хранят в полиэтиленовой посуде.

Фтористый водород в жидком и газообразном состояниях значительно ассоциирован вследствие образования сильных водородных связей (см. разд. 2.8). Энергия водородных связей в HF составляет ~42 кДж/моль, средняя степень полимеризации в газовой фазе при температуре кипения ~4. В кристаллическом состоянии HF имеет цепеобразную структуру:



$\angle HFH = 120°$, $d(F—H) = 100$ пм, $d(F\cdots H) = 155$ пм.

Аналогичные зигзагообразные цепи ($\angle HFH = 140°$) существуют и в полимерах HF, находящихся в газовой фазе.

Жидкий HF — сильно ионизирующий растворитель; растворенные в нем электролиты, за исключением $HClO_4$, являются основаниями (см. разд. 6.6). С водой HF смешивается в любых соотношениях. Раствор, содержащий 35,4% HF, является азеотропной смесью.

В разбавленных водных растворах HF устанавливаются равновесия:

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-; \qquad K = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$$
$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-; \qquad K = 5{,}1$$

Таким образом, в водном растворе HF является кислотой средней силы. Сопоставление приведенных констант равновесия показывает, что в не очень разбавленных растворах HF содержится больше анионов HF_2^-, чем F^-. Образованный за счет водородной связи ион HF_2^- имеет линейное строение $(F\cdots H—F)^-$. При нейтрализации HF происходит реакция, в результате которой получается бифторид калия KHF_2 ($KF\cdot HF$):

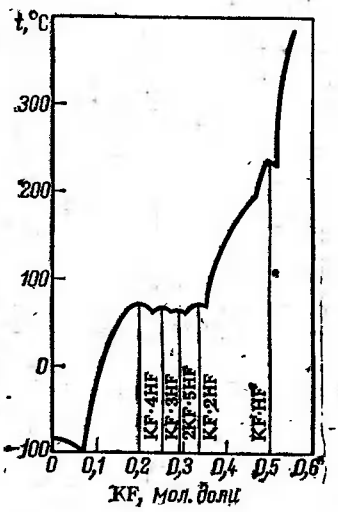
$$2HF + KOH \longrightarrow KHF_2 + H_2O$$

Известны также другие соединения KF с HF (рис. 3.78). При действии щелочи на KHF_2 образуется фторид:

$$KHF_2 + KOH \longrightarrow 2KF + H_2O$$

Производные HF — фториды — получают, действуя HF на оксиды или гидроксиды, а также синтезом из фтора и соответствую-

Рис. 3.78. Фрагмент диаграммы состояния системы HF—KF.



щих элементных веществ. Большинство фторидов мало растворимо в воде. Хорошо растворимы в воде фториды Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Ag^+, Sn^{+2} и Hg^{+2}. Фториды, содержащие элементы в высоких степенях окисления, обычно сильно гидролизуются.

Подобно оксидам фториды иногда подразделяют на основные, кислотные и амфотерные. Кислотными являются фториды элементов подгрупп IVA—VIIA периодической системы. Они реагируют с основными фторидами, при этом элемент основного фторида становится катионом, а элемент кислотного фторида входит в состав комплексного аниона, который часто имеет формулу $[ЭF_6]^{n-}$:

$$2NaF + SiF_4 \longrightarrow Na_2[SiF_6]$$
$$KF + SbF_5 \longrightarrow K[SbF_6]$$

Амфотерные фториды, например AlF_3, взаимодействуют как с основными, так и с кислотными фторидами:

$$AlF_3 + 3KF \longrightarrow K_3[AlF_6]$$
$$2AlF_3 + 3SiF_4 \longrightarrow Al_2[SiF_6]_3$$

Известно несколько соединений фтора с кислородом. Устойчивым при комнатной температуре является только фторид кислорода OF_2. Он образуется (наряду с кислородом и озоном) при действии фтора на воду. Обычно для получения OF_2 обрабатывают фтором разбавленный раствор NaOH:

$$2NaOH + 2F_2 \longrightarrow 2NaF + OF_2 + H_2O$$

OF_2 — светло-желтый газ (в жидком состоянии желтый), т. пл. —224 °С, т. кип. —145 °С. Очень реакционноспособный. Поскольку фтор более электроотрицателен, чем кислород, последний в OF_2 несет положительный заряд. В этом соединении степень окисления кислорода равна +2. Молекула OF_2 имеет угловое строение, $\angle FOF = 103°$, $d(F—O) = 141$ пм.

В воде OF_2 мало растворим и не реагирует с ней. Это очень сильный окислитель (за счет O^{+2}):

$$2H_2\,(г) + OF_2\,(г) = 2HF\,(р) + H_2O\,(ж); \quad \Delta H° = -991\ кДж$$
$$4NH_3\,(г) + 3OF_2\,(г) = 2N_2\,(г) + 6HF\,(р) + 3H_2O\,(ж); \quad \Delta H° = -282\ кДж$$

Соединения фтора с другими галогенами и с благородными газами рассмотрены далее в этом и следующем разделах.

6. Применение. Фтор используют для фторирования органических соединений, синтеза различных хладоагентов (фреонов), получения фторопластов, в частности тефлона, образующегося при полимеризации тетрафторэтилена. Тефлон характеризуется небольшой плотностью, низкой влагопроницаемостью, большой термической и химической стойкостью, высокими электроизоляционными характеристиками. На тефлон не действуют щелочи и кислоты, даже царская водка. Это незаменимый материал при лабораторных исследованиях, для изготовления аппаратуры в производстве особо чистых веществ, применяется в химической, электронной и других отраслях промышленности. В технике используют также фторсодержащие смазки.

Фтористоводородная кислота расходуется для травления стекла и удаления песка с металлического литья, для разложения силикатов в химическом анализе, в атомной технике для получения UF_4, из которого далее получают металлический уран и UF_6 (используемый для выделения изотопа $^{235}_{92}U$), а также для получения различных фторидов в технологии редких элементов (Nb, Ta и др.).

F_2, $F_2 + O_2$, OF_2, ClF_3, BrF_5, $FClO_3$ и некоторые другие соединения фтора — окислители ракетных топлив.

Различные фторсодержащие соединения применяют для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

BF_3 (активная кислота Льюиса) применяется как катализатор во многих органических синтезах.

Фторапатит в большом количестве идет на производство удобрений, при этом в качестве побочного продукта образуется HF В настоящее время усиленно разрабатывают способы его утилизации.

В больших количествах производят криолит Na_3AlF_6, используемый при получении алюминия.

7.7.3. Хлор, бром, иод

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для хлора характерны следующие степени окисления: —1 (HCl и хлориды NaCl, KCl и многие другие); +1 (гипохлорит натрия NaClO, белильная известь $CaOCl_2$); +5 (хлорат калия $KClO_3$); +7 [хлорная кислота $HClO_4$ и перхлораты $KClO_4$, $NaClO_4$, NH_4ClO_4, $Mg(ClO_4)_2$]. Бром проявляет характерные степени окисления —1 (HBr и бромиды, особенно NaBr, KBr); +5 (бромат калия $KBrO_3$). Для иода характерны степени окисления: —1 (HI и иодиды, особенно KI, $KI \cdot I_2$); +5 (иодат калия KIO_3, иодноватый ангидрид I_2O_5); +7 [иодная кислота H_5IO_6, ортопериодат бария $Ba_5(IO_6)_2$, метапериодаты натрия и калия $NaIO_4$, KIO_4].

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cl $4{,}5 \cdot 10^{-2}$%, Br $3 \cdot 10^{-5}$%, I 10^{-4}%. Хотя содержание рассматриваемых галогенов в природе небольшое, их не причисляют к редким элементам, так как основная масса этих элементов сконцентрирована в воде морей и океанов. Хлор, в основном, встречается в виде выделяющихся из морской воды NaCl, KCl, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Соединения иода и брома также содержатся в морской воде, но в меньших количествах. Иод концентрируется в некоторых водорослях, в частности в ламинарии («морская капуста»), из золы которых иногда получают I_2. Промышленным источником брома и иода в СССР служат воды ряда соленых озер и нефтеносных скважин.

Хлор и иод необходимы для жизнедеятельности организмов. NaCl содержится в плазме крови, состав которой близок к составу морской воды, что, видимо, связано с происхождением наземных животных от морских; HCl — составная часть желудочного сока, иод нужен для функционирования щитовидной железы и других органов.

3. Получение. В промышленности хлор получают электролизом водного раствора хлорида натрия (см. разд. 7.1). В лаборатории хлор берут из баллонов, доставляемых с производства. Небольшие количества хлора удобно получать, действуя концентрированной хлористоводородной кислотой на MnO_2 или $KMnO_4$:

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t} Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Особо чистый хлор получают нагреванием хлорида золота:

$$2AuCl_3 \longrightarrow 2Au + 3Cl_2$$

$AuCl_3$ можно снова получить из образовавшегося золота действием хлора при низкой температуре; таким образом, взятое для получения чистого хлора золото можно использовать много раз.

Как уже указывалось, бром получают из природной воды. После выделения ~75% NaCl ее обрабатывают Cl_2, в результате выделяется Br_2; последний выдувают потоком воздуха и поглощают железными стружками или другими веществами [растворами SO_2, NaOH; $Ca(OH)_2$, Na_2CO_3]. Так, при использовании Na_2CO_3 образуется смесь NaBrO и NaBr; при подкислении этой смеси разбавленной H_2SO_4 выделяется Br_2, который затем очищают.

Иод получают из содержащегося в природной воде NaI действием окислителей (обычно Cl_2). Выделившийся I_2 извлекают из раствора адсорбцией на активном угле, с помощью ионитов или экстракцией.

Бром очищают от примесей ректификацией, иод (от примеси Br_2 и др.) — возгонкой при нагревании с KI.

4. Свойства. Хлор — зеленовато-желтый газ с резким запахом, т. пл. —101 °C, т. кип. —34 °C. Ядовит. Жидкий хлор имеет

желтую окраску. Бром — красно-бурая тяжелая жидкость, т. пл. —7 °С, т. кип. 59 °С. Пар брома имеет красную окраску. Иод — черные, металлически блестящие кристаллы; т. пл. 114 °С, т. кип. 183 °С. Иод легко возгоняется, пар иода окрашен в красивый фиолетовый цвет. Вдыхание паров иода и особенно брома разрушающе действует на дыхательные пути и поэтому очень опасно.

Хлор легко реагирует со многими веществами. Из простых веществ он не взаимодействует только с C, N_2, O_2 и благородными газами. Зажженная свеча продолжает гореть в атмосфере хлора сильно коптящим пламенем (образуется HCl и C), скипидар вспыхивает при соприкосновении с хлором. Взаимодействие с бромом часто бывает более интенсивным (хотя ΔH и ΔG реакций меньше), так как концентрация (моль/л) Br_2 в жидком броме значительно больше концентрации Cl_2 в газообразном хлоре.

Галогены хорошо растворимы в органических растворителях. При охлаждении водных растворов Cl_2 и Br_2 выделяются клатраты, имеющие состав, близкий к $Cl_2 \cdot 5{,}75H_2O$ («гидрат хлора») и $Br_2 \cdot 7{,}66H_2O$. С крахмалом иод дает соединение включения ярко-синего цвета; его образование является аналитической реакцией на I_2.

Строение внешнего электронного слоя атомов хлора, брома, иода ns^2p^5. Для всех рассматриваемых элементов возможен переход атомов в возбужденные состояния, отвечающие $w > 0$; этим они отличаются от фтора. Если для F единственной ненулевой степенью окисления является —1, то для остальных галогенов она лишь наиболее устойчивая.

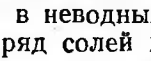
Прочность связи в молекулах галогенов уменьшается при переходе от Cl_2 к I_2 (но возрастает при переходе от F_2 к Cl_2, см. выше).

Для галогенов характерны окислительно-восстановительные реакции, иногда называемые «вытеснением» одного галогена другим из соединений. При этом свободный галоген «вытесняет» галоген с большей атомной массой из его соединений с водородом или металлом (содержащих $Г^-$), наоборот, галоген с большей атомной массой часто «вытесняет» галоген с меньшей атомной массой из его кислородных соединений (содержащих $Г^{+n}$).

Иод в небольшой степени проявляет свойства, характерные для металлов. Например, в среде безводного этилового спирта может быть получен разлагающийся ниже 0 °С нитрат иода $I(NO_3)_3$:

$$I_2 + AgNO_3 \longrightarrow AgI\downarrow + INO_3$$

$$3INO_3 \longrightarrow I_2 + I(NO_3)_3$$

Известны несколько более стойкие соединения $I_2(SO_4)_3$, $I(CH_3COO)_3$, $I(ClO_4)_3$, IPO_4, которые можно считать солями I^{+3}. При электролизе растворов солей I^{+3} в неводных средах иод выделяется на катоде. Получен также ряд солей иодила, содержащих ионы $(IO)_n^{n+}$, имеющие цепное строение  .

Последний элемент подгруппы VIIA — астат — в природе не встречается. Его изотопы получают с помощью различных ядерных превращений, в частности, бомбардировкой Bi α-частицами в циклотроне:

$$^{209}_{83}Bi + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{211}_{85}At + 2^{1}_{0}n$$

При плавлении облученного Bi астат улетучивается и может быть собран в охлаждаемом приемнике. «Астат» в переводе означает «нестойкий», период полураспада ^{210}At равен 8,3 ч; другие изотопы At распадаются еще быстрее. Свойства астата были изучены методами радиохимии. Элементный астат растворяется в органических растворителях; AgAt нерастворим в воде. Таким образом, астат похож на иод.

5. **Соединения.** Хлор, бром, иод непосредственно взаимодействуют с водородом, образуя галогенводороды:

$$H_2 + Г_2 \longrightarrow 2HГ$$

Хлор реагирует с водородом бурно, со взрывом, но для начала реакции необходимо освещение, что связано с ее цепным механизмом (см. разд. 5.5). Взаимодействие водорода с Br_2 и I_2, по-видимому, также включает цепные процессы. Реакция с бромом протекает медленно, а с иодом идет лишь при нагревании и не доходит до конца — в системе устанавливается равновесие. Этой закономерности соответствует и изменение ΔG°_f: в ряду HCl — HBr — HI эта величина равна соответственно —95, —51 и 2 кДж/моль.

В ряду HCl — HBr — HI в соответствии с увеличением ковалентности связи (уменьшением эффективных зарядов) снижается дипольный момент (он равен соответственно $0{,}33 \cdot 10^{-29}$; $0{,}26 \cdot 10^{-29}$ и $0{,}19 \cdot 10^{-29}$ Кл·м). В жидкой и газовой фазах HCl, HBr, HI, в отличие от HF, не ассоциированы.

Помимо непосредственного синтеза из простых веществ HCl в промышленности получают по реакции:

$$NaCl + H_2SO_4\,(конц) \longrightarrow HCl + NaHSO_4$$

(При сильном нагревании $NaHSO_4$ взаимодействует с NaCl с образованием средней соли и HCl). Однако получить по аналогичным реакциям чистые HBr и HI невозможно, так как на обменные реакции накладываются окислительно-восстановительные процессы:

$$2KBr + 3H_2SO_4\,(конц) \longrightarrow 2KHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

$$8KI + 5H_2SO_4\,(конц) \longrightarrow 4K_2SO_4 + 4I_2 + H_2S + 4H_2O$$

Образующаяся во второй реакции H_2O разбавляет H_2SO_4, в результате начинают выделяться S и SO_2.

HBr и HI обычно получают гидролизом бромида и иодида фосфора:

$$PГ_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3HГ\uparrow$$

Чтобы специально не синтезировать галогенид фосфора, можно постепенно добавлять Br_2 к залитому водой красному фосфору или

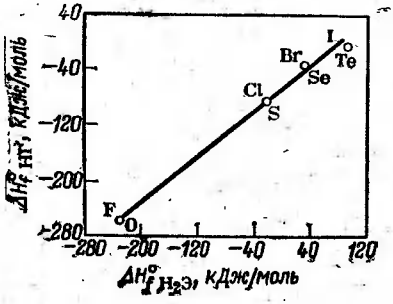


Рис. 3.79. Взаимосвязь между стандартными теплотами образования $H_2Э$ и НГ.

приливать суспензию последнего к смоченному водой иоду. Растворы HBr и HI можно получать также с помощью реакций:

$$BaS + 4Br_2 + 4H_2O \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 8HBr$$
$$H_2S + I_2 \longrightarrow S\downarrow + 2HI$$

Галогенводороды хлора, брома, иода при обычных условиях газообразны. Они хорошо растворимы в воде, при растворении протекают процессы:

$$HГ\,(г) + H_2O\,(ж) \longrightarrow H_2O^+\,(р) + Г^-\,(р)$$

Растворение сильно экзотермично. С водой HCl, HBr и HI образуют азеотропные смеси, которые содержат соответственно 20,24; 48; 57% НГ.

В водном растворе НГ представляют собой сильные кислоты. Их соли — хлориды, бромиды, иодиды — обычно хорошо растворимы в воде; мало растворимы AgГ, $PbГ_2$, Hg_2Cl_2, BiI_3.

Все НГ — восстановители (за счет $Г^-$). Восстановительная способность в ряду HCl — HBr — HI увеличивается; иодистый водород является сильным восстановителем и используется как восстановитель во многих органических синтезах. Восстановительные свойства HI проявляются и в том, что его раствор постепенно окисляется кислородом воздуха и буреет от выделившегося иода:

$$4HI + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2I_2$$

Аналогичный процесс более медленно протекает в водном растворе HBr.

Наблюдается параллелизм изменения ΔH_f° с ростом молекулярной массы в рядах HF — HI и H_2O — H_2Te (рис. 3.79).

Галогены непосредственно не взаимодействуют с кислородом. Это обусловлено небольшой энергией связи Г—О и невозможностью использовать высокие температуры для осуществления реакций

$$n/2Г_2\,(г) + m/2O_2\,(г) = Г_nO_m\,(г)$$

так как для них $\Delta S^\circ < 0$.

При 25 °С сравнительно стабильны следующие кислородные соединения: Cl_2O, ClO_2, Cl_2O_6, Cl_2O_7, I_2O_5.

Хлорноватистый ангидрид Cl_2O получается по реакции:

$$2HgO + 2Cl_2 \xrightarrow{0\,^\circ C} Cl{-}Hg{-}O{-}Hg{-}Cl + Cl_2O$$

Cl_2O — темно-желтый газ с резким запахом, т. пл. −116 °С, т. кип. 2 °С. Ядовит и может взрываться. При комнатной темпера-

туре медленно распадается на ClO_2 и Cl_2. Молекула Cl_2O имеет угловую форму, $\angle ClOCl = 111°$, $d(O—Cl) = 170$ пм, $\mu = 0{,}3 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. При растворении Cl_2O в воде образует $HOCl$.

Диоксид хлора ClO_2 получают по реакциям:

$$KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_3 + KHSO_4$$

$$3HClO_3 \longrightarrow 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$$

$$2KClO_3 + \underset{\text{щавелевая кислота}}{H_2C_2O_4} + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2CO_2 + 2ClO_2 + 2H_2O$$

Первая реакция основана на неустойчивости $HClO_3$ (происходит процесс диспропорционирования), вторая реакция обусловлена действием мягкого восстановителя $H_2C_2O_4$ (более энергичный реагент привел бы к более глубокому восстановлению Cl^{+5}). Для промышленного получения ClO_2 используют реакцию:

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

ClO_2 — бурый газ с резким запахом, т. кип. 11 °С, т. пл. —59 °С. Ядовит и может взрываться. Молекула ClO_2 угловая, $\angle OClO = 117°$, $d(Cl—O) = 149$ пм, $\mu = 0{,}59 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Она содержит нечетное число электронов и поэтому парамагнитна. ClO_2 является энергичным окислителем. Взаимодействует с водой (на свету медленно) и со щелочью (быстро), при этом происходит диспропорционирование:

$$6ClO_2 + 3H_2O \longrightarrow 5HClO_3 + HCl$$

$$2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

Оксид хлора (VI) Cl_2O_6 получают по реакции:

$$2ClO_2 + 2O_3 \longrightarrow 2O_2 + Cl_2O_6$$

В отличие от Cl_2O и ClO_2, это вещество при комнатной температуре представляет собой вязкую жидкость темно-красного цвета. Cl_2O_6 плавится при 3,5 °С, уже при этой температуре постепенно разлагается на ClO_2 и O_2. В газовой фазе происходит распад

$$Cl_2O_6 \rightleftarrows 2ClO_3$$

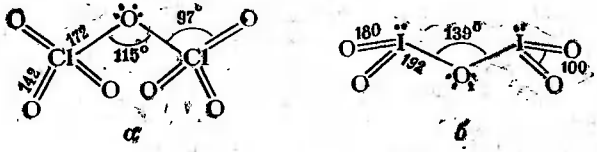
Cl_2O_6 взаимодействует с водой и щелочами диспропорционируя:

$$2KOH + Cl_2O_6 \longrightarrow KClO_3 + KClO_4 + H_2O$$

Хлорный ангидрид Cl_2O_7 получают путем обезвоживания хлорной кислоты $HClO_4$:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 2Cl_2O_7 + 4HPO_3$$

Хлориый ангидрид Cl_2O_7 (рис. 3.80*а*) — маслянистая жидкость, т. пл. —90 °С, т. кип. 83 °С. Взрывает при нагревании до 120 °С, но более стабилен, чем другие оксиды хлора. При растворении Cl_2O_7 в H_2O образуется $HClO_4$.



а б

Рис. 3.80. Строение молекул Cl_2O_7 (*а*) и I_2O_5 (*б*).

Иодноватый ангидрид I_2O_5 получают осторожным нагреванием иодноватой кислоты:

$$2HIO_3 \xrightarrow{240\,^\circ C} I_2O_5 + H_2O$$

I_2O_5 — бесцветное кристаллическое соединение (рис. 3.80*б*). При растворении I_2O_5 в воде образуется HIO_3. В отличие от оксидов других галогенов I_2O_5 — термодинамически устойчивое соединение. Он разлагается на I_2 и O_2 только при нагревании до 300 °С. Это окислитель средней силы:

$$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$$

Данную реакцию применяют для количественного определения CO (титруют выделившийся иод).

Известны следующие кислородсодержащие кислоты галогенов:

$w_Г = +1$	HClO	HBrO	HIO
	хлорноватистая соли — гипохлориты	бромноватистая соли — гипобромиты	иодноватистая соли — гипоиодиты
$w_Г = +3$	$HClO_2$ хлористая соли — хлориты		
$w_Г = +5$	$HClO_3$ хлорноватая соли — хлораты	$HBrO_3$ бромноватая соли — броматы	HIO_3 иодноватая соли — иодаты
$w_Г = +7$	$HClO_4$ хлорная соли — перхлораты		H_5IO_6 иодная соли — периодаты

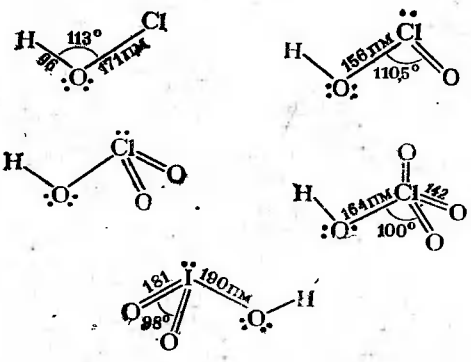
Строение молекул некоторых из указанных кислот представлено на рис. 3.81.

При растворении галогенов в воде происходит реакция:

$$H_2O + Г_2\,(р) \rightleftarrows H^+\,(р) + Г^-\,(р) + HOГ\,(р)$$

При комнатной температуре в насыщенном водном растворе Cl_2 ~70% хлора находится в виде Cl_2, для иода равновесие почти полностью смещено налево. Константы равновесия данных реакций для хлора, брома и иода равны соответственно $4{,}2 \cdot 10^{-4}$, $7{,}2 \cdot 10^{-9}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-13}$. Добавление щелочи сдвигает равновесие вправо; при действии хлора, брома и иода на холодные растворы

Рис. 3.81. Строение молекул кислородсодержащих кислот хлора и HIO_3.



щелочей протекают реакции, в результате которых получается смесь галогенида и соли НОГ:

$$Г_2 + 2KOH \longrightarrow KOГ + KГ + H_2O$$

В промышленности проводят реакции хлора с растворами KOH или NaOH для получения раствора, называемого «жавелевой водой», а также с $Ca(OH)_2$ для получения смеси хлорида и гипохлорита кальция — белильной извести (ее формулу часто записывают $CaOCl_2$).

Кислоты НОГ в свободном виде нестойки, очень быстро разлагаются, сравнительно устойчивы они лишь в разбавленных водных растворах. Наиболее стабильна HOCl. Раствор HOCl получают, удаляя HCl из равновесной смеси HOCl и HCl. Это можно осуществить добавлением в эту смесь $CaCO_3$ и последующей отгонкой раствора HOCl при пониженном давлении; HCl можно связать также с помощью HgO (в избытке):

$$2HgO + 2HCl \longrightarrow Cl—Hg—O—Hg—Cl\downarrow + H_2O$$

Являясь очень слабой кислотой, HOCl практически не реагирует с $CaCO_3$ и HgO. При выделении из раствора HOCl разлагается на Cl_2O и H_2O. Растворы HOCl и гипохлоритов имеют желто-зеленую окраску, похожую на цвет газообразного хлора, и резкий запах.

НОГ — слабые кислоты; в ряду HOCl — HOBr — HOI их сила уменьшается: $K_{HOCl} = 3{,}4 \cdot 10^{-8}$, $K_{HOBr} = 2 \cdot 10^{-9}$, $K_{HOI} = 1 \cdot 10^{-11}$. Кислота HOI диссоциирует и по типу основания, причем основные свойства ($K_в = 3 \cdot 10^{-10}$) выражены сильнее, чем кислотные.

В водном растворе НОГ диспропорционируют

$$3HOГ \longrightarrow 2HГ + HГO_3$$

Данная реакция идет медленно в случае HOCl и быстро для HOBr и HOI. Далее происходит вторичный процесс

$$HГO_3 + 5HГ \longrightarrow 3Г_2 + 3H_2O$$

HOCl разлагается под действием света:

$$2HOCl \longrightarrow 2HCl + O_2$$

Аналогичная реакция происходит при каталитическом разложении гипохлоритов в растворе:

$$2CaOCl_2 \xrightarrow{Co^{2+}} 2CaCl_2 + O_2$$

НОГ — сильные окислители, например:

$$5HOCl + I_2 + H_2O \longrightarrow 5HCl + 2HIO_3$$

Окислительная активность в ряду HOCl(р) — HOBr(р) — HOI(р) снижается.

Соли НОГ более устойчивы, чем кислоты, хотя в растворе при комнатной температуре они медленно диспропорционируют:

$$3MOГ \longrightarrow MГO_3 + 2MГ$$

При нагревании растворов эти реакции идут быстро. МГО — сильные окислители:

$$CaOCl_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

$$NaOCl + 2KI + H_2SO_4 \longrightarrow NaCl + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Окислительная активность солей НОГ в нейтральных растворах обусловлена их гидролизом, в результате которого выделяются кислоты НОГ, более активные, чем ионы $OГ^-$ (р).

Хлористая кислота $HClO_2$ (см. рис. 3.81) в свободном виде неустойчива; ангидрид этой кислоты неизвестен. $HClO_2$(р) получают из ее солей — хлоритов, образующихся в результате реакций

$$2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaClO_2 + O_2 + 2H_2O$$

$$2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

В водном растворе $HClO_2$ — кислота средней силы ($K = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$). Даже в разбавленном водном растворе $HClO_2$ быстро разлагается:

$$4HClO_2 \longrightarrow HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$$

Из солей наибольшее применение имеет хлорит натрия $NaClO_2$, который получают по реакции

$$2ClO_2 + PbO + 2NaOH \longrightarrow PbO_2\downarrow + 2NaClO_2 + H_2O$$

В свободном виде хлорноватая и бромноватая кислоты $HClO_3$ и $HBrO_3$ нестабильны, $HClO_3$ диспропорционирует на ClO_2 и $HClO_4$, $HBrO_3$ разлагается на H_2O, Br_2 и O_2. Лишь иодноватая кислота HIO_3 — устойчивое (кристаллическое) соединение, разлагающееся при нагревании с образованием иодноватого ангидрида I_2O_5 и H_2O (для $HClO_3$ и $HBrO_3$ ангидриды не известны).

Кислоты $HГO_3$ (р) — сильные одноосновные кислоты, $HClO_3$ (р) диссоциирует практически нацело; для HIO_3 (р) $K = 0{,}2$.

Кислоты $HГO_3$ (р) получают действием на их соли разбавленной H_2SO_4:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HClO_3 + BaSO_4\downarrow$$

Исходную соль получают обработкой раствора $Ba(OH)_2$ хлором:

$$6Ba(OH)_2 + 6Cl_2 \xrightarrow{t} 5BaCl_2 + Ba(ClO_3)_2 + 6H_2O$$

Подобным образом получают $HBrO_3$ (р); можно также воспользоваться окислением бромной воды хлором:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HBrO_3 + 10HCl$$

HIO_3 получают окислением иода концентрированной HNO_3:

$$3I_2 + 10HNO_3 \longrightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

В ряду $HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3$ сила кислот снижается. $HГO_3$ — сильные окислители:

$$HClO_3 + 5HCl \longrightarrow 3Cl_2 + 3H_2O$$

Окислительная активность в ряду $HClO_3 — HBrO_3 — HIO_3$ уменьшается.

Соли $HГO_3$ получают по реакции диспропорционирования:

$$3Г_2 + 6MOH\,(р) \xrightarrow{t} 5MГ + MГO_3 + 3H_2O$$

При нагревании соли кислот $HГO_3$ разлагаются, например:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

Активным катализатором этой реакции является MnO_2.

Соли $MГO_3$ при нагревании реагируют как сильные окислители:

$$3P_4 + 10KClO_3 \longrightarrow 3P_4O_{10} + 10KCl$$

$$3S + 2KClO_3 \longrightarrow 3SO_2 + 2KCl$$

В растворе $MГO_3$ не являются окислителями.

Хлорная кислота $HClO_4$ известна в свободном виде. Это подвижная, дымящая на воздухе жидкость, т. пл. —101 °С. Ее получают отгонкой при пониженном давлении из смеси перхлората с H_2SO_4:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_4 + KHSO_4$$

$HClO_4$ и ее соли получают также электрохимическим окислением хлоратов или хлоридов (анод — платина):

$$ClO_3^- - 2e^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+$$

$$Cl^- - 8e^- + 4H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 8H^+$$

Безводная $HClO_4$ — очень сильный окислитель. При нагревании легко разлагается:

$$4HClO_4 \longrightarrow 4ClO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

$HClO_4$ — одна из наиболее сильных кислот. При охлаждении раствора $HClO_4$ образуется кристаллогидрат $HClO_4 \cdot H_2O$, изоморфный NH_4ClO_4 (этот факт свидетельствует о том, что первый гидрат имеет структуру $H_3O^+ClO_4^-$ и является перхлоратом гидроксония).

Перхлорат калия $KClO_4$ получают нагреванием $KClO_3$ без катализатора; наряду с разложением $KClO_3$ с выделением кислорода происходит реакция

$$4KClO_3 \xrightarrow{t} 3KClO_4 + KCl$$

Другие перхлораты обычно получают действием $HClO_4$ на основания или карбонаты. Большинство перхлоратов хорошо растворимо в воде. Мало растворимы $KClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$. Безводный $Mg(ClO_4)_2$ жадно поглощает воду, образуя кристаллогидраты. Это один из наиболее сильных осушителей (техническое названиие ангидрон). Он удобен тем, что после поглощения воды может быть вновь обезвожен нагреванием.

В растворе перхлораты не проявляют окислительных свойств, но в сухом состоянии при повышенной температуре — это одни из наиболее мощных окислителей.

Иодная кислота H_5IO_6 — пятиосновная кислота. Для ее получения используют реакции:

$$5Ba(IO_3)_2 \xrightarrow{t} Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 \downarrow + 9O_2$$

$$Ba_5(IO_6)_2 + 5H_2SO_4 \longrightarrow 5BaSO_4\downarrow + 2H_5IO_6$$

Соли H_5IO_6 — периодаты — получают также, окисляя иодаты электрохимически или действием хлора.

H_5IO_6 — гигроскопичное кристаллическое вещество, т. пл. $\sim 130\,^\circ C$. Хорошо растворимо в воде. Ион $(IO_6)^{5-}$ октаэдрический, $d(I—O) = 185$ нм.

В водном растворе H_5IO_6 — слабая кислота ($K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 10^{-15}$).

В растворах периодатов имеют место равновесия:

$$IO_6^{5-} + 2H^+ \rightleftarrows IO_5^{3-} + H_2O$$

$$IO_5^{3-} + 2H^+ \rightleftarrows IO_4^- + H_2O$$

$$2IO_4^- + H_2O \rightleftarrows I_2O_9^{4-} + 2H^+$$

Первые две реакции преобладают в кислой среде, третья — в щелочной. В зависимости от условий (концентрация, pH), образуются соли, содержащие IO_6^{5-}, IO_5^{3-}, IO_4^- и $I_2O_9^{4-}$ — соответственно орто-, мезо-, мета- и дипериодаты.

Рассмотрим теперь межгалогенные соединения.

Известен ряд соединений галогенов друг с другом, например $BrCl$, ICl_3, BrF_5, IF_7. Межгалогенные соединения получаются прямым синтезом. Все эти вещества — окислители; особенно энергичны фторсодержащие соединения. Конфигурацию молекул межгалогенных соединений хорошо объясняет метод Гиллеспи. Строение молекул ClF_3, BrF_5, IF_7 было показано ранее на рис. 1.27.

Межгалогенные соединения подвержены гидролизу, в результате которого образуются стабильные в водных растворах соединения, содержащие галогены в степенях окисления, представленных в межгалогенном соединении, например:

$$Br^{+}Cl^- + H_2O \longrightarrow HCl^- + HBr^{+}O$$

$$Br^{+5}F_5^- + 3H_2O \longrightarrow 5HF + HBr^{+5}O_3$$

$$I^{+7}F_7^- + 6H_2O \longrightarrow 7HF + H_5IO_6^{+7}$$

При гидролизе соединений I^{+3} образуется смесь продуктов, содержащих I^- и I^{+5}:

$$3I^{+3}Cl_3^- + 6H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 9HCl^- + HI^- + 2HI^{+5}O_3$$

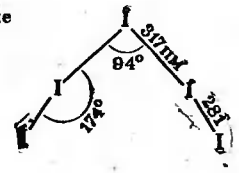


Рис. 3.82. Строение иона I_5^-.

Известен ряд межгалогенных и полигалогенных ионов. К первым относятся линейный ион ICl_2^- и квадратный ион BrF_4^-. Подобные ионы получаются в результате самоионизации межгалогенных соединений в жидкой фазе:

$$2BrF_3 \longrightarrow BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Существуют гомонуклеарные комплексы $[I_n]^-$, где $n = 3 \div 9$. На рис. 3.82 показано строение $I_5^-(I^- \cdot 2I_2)$. Благодаря образованию в растворе полииодидов (KI_3, KI_5 и др.) элементный иод очень хорошо растворим в растворе иодида калия. Этими растворами иода часто пользуются в лабораторной практике.

Известен ряд веществ, молекулы которых во многих случаях реагируют аналогично $Г_2$. Это $(CN)_2$, $(SCN)_2$, $(SeCN)_2$, ГCN, и некоторые другие. Их взаимодействие со щелочами протекает подобно взаимодействию $Г_2$:

$$(CN)_2 + 2KOH \longrightarrow KCN + KOCN + H_2O$$

Указанные вещества иногда называют псевдогалогенами.

6. Применение. Хлор в больших количествах используется для производства хлорорганических продуктов: растворителей, мономеров и полимеров, промежуточных продуктов, ядохимикатов. Получение хлора (и попутно NaOH) является одним из важнейших химических производств. Годовая выработка этих продуктов составляет миллионы тонн. Из хлорсодержащих полимеров в очень больших количествах получают поливинилхлорид ···—CH_2—CHCl—CH_2—CHCl—···, используемый для изготовления изоляции проводов, защитных покрытий, химической аппаратуры, бытовых изделий и т. д.

Гипохлориты (а также ClO_2) применяют для отбелки тканей и бумажной массы, а также для дезинфекции. В значительных количествах получают хлористоводородную кислоту, применение которой очень разнообразно.

Перхлораты применяют в качестве окислителей во взрывчатых смесях и ракетном топливе.

Галогениды алюминия $AlCl_3$, $AlBr_3$ и другие галогениды служат катализаторами в органическом синтезе. Во многих органических синтезах используют элементные бром и иод, бромид и иодид фосфора, иодистый водород. AgBr применяется для фотографии. Распыление в облаках аэрозолей AgI и PbI_2 часто используют для искусственного вызывания дождя и борьбы с градом.

Галогены

$w = 0$

Элементные вещества. Реш. I_2 см. рис. 3.83. Растворимость $Г_2$ в H_2O при 20 °С: 0,68% (масс.) Cl_2, 3,5% Br_2, 0,03% I_2. При охлаждении концентрированных водных растворов Cl_2 и Br_2 выделяются кристаллы клатратов. В образующей их перестроенной кристаллической решетке льда («хозяин») на 46 молекул H_2O приходится 6 больших (590 пм) и 2 малых (520 пм) полости. В клатрате хлора молекулы Cl_2 («гость») занимают все полости, в клатрате Br_2 — только большие. Поэтому данные соединения имеют состав: $(Cl_2)_8 \cdot (H_2O)_{46}$, или $Cl_2 \cdot 5{,}75H_2O$ (т. пл. 9,6 °С); $(Br_2)_6 \cdot (H_2O)_{46}$, или $Br_2 \cdot 7{,}67H_2O$ (т. пл. 6 °С с разл.). С крахмалом I_2 образует клатрат $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot I_m$, в котором цепи ···—I—I—I—I—··· расположены в каналах реш. амилозы.

Полигалогениды. $RbBr_3$ (к) — разл. при 140 °С; $CsBr_3$ — т. пл. 180 °С; $CsBr_5$ (к) — красный; $KI_3 \cdot H_2O$ — бурый, т. пл. 38 °С, разл. при 225 °С; CsI_3 — т. пл. 207 °С; $KI_5 \cdot 2C_6H_6$ (к); $RbI_9 \cdot 4C_6H_6$ (к); Cs_2I_8 (к) — фиолетовый; $Cs[BrCl_2]$ — желтый; т. пл. 205 °С; $M[ICl_2]$, M = K (разл. при 215 °С), Cs (т. пл. 238 °С, разл. при 290 °С); $M[ClF_2]$, M = K — Cs, разл. при ~230 °С. Cs[I(IBr)] (к) применяют для получения чистых соединений цезия, так как K и Rb не образуют аналогичных комплексов. $H[ICl_4] \cdot 4H_2O$ (к) — оранжевый; $K[ICl_4]$ (к) — желтый, т. пл. 116 °С (с разл.).

$w = +1$

HOF (г) — молекула угловая, $d(F—O) = 144$ пм, $\angle FOH = 97°$, т. пл. —117 °С, разл. при 20 °С на HF и O_2, с H_2O образует HF и H_2O_2.

Гипогалогениты. $LiOCl \cdot H_2O$ (к); NaOCl (к) — взрывается при 70 °С; $NaOCl \cdot 5H_2O$ — т. пл. 24 °С; $NaOCl \cdot 2{,}5H_2O$ — т. пл. 57 °С; $Ba(OCl)_2 \cdot 2H_2O$ (к); $NaOBr \cdot nH_2O$ (к), $n = 5, 7$; $KOBr \cdot 3H_2O$ (к) — светло-желтый. Гипоиодиты существуют только в растворе.

Межгалогенные соединения. ClF — $\mu = 0{,}22 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d(Cl—F) = 163$ пм, т. пл. —156 °С, т. кип. —100 °С; BrF — $\mu = 0{,}43 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, $d(Br—F) = 176$ пм; т. пл. —33 °С, т. кип. 20 °С. IF — красный порошок, $d(I—F) = 191$ пм; BrCl — желтый, $d(Br—Cl) = 214$ пм, т. пл. —54 °С, т. кип. 5 °С (с разл.); ICl, α-форма — красные иглы, т. пл. 27 °С, β-форма — коричневый, т. пл. 14 °С, т. кип. 97 °С (с разл.), $\mu = 0{,}61 \cdot 10^{-29}$ Кл·м; $d(I—Cl) = 232$ пм; IBr — $d(I—Br) = 252$ пм, т. пл. 42 °С, т. кип. 119 °С (с разл.).

$w = +3$

Хлориты. $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ (к); $Ca(ClO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (к); $Ba(ClO_2)_2$ (к). Не р. в H_2O: $AgClO_2$ — желтый, $Pb(ClO_2)_2$.

Бромиты. $LiBrO_2 \cdot H_2O$ (к); $Ba(BrO_2)_2$ (к).

Соли брома и иода. $Br(SO_3F)_3$ — оранжевый, т. пл. 59 °С, $I(NO_3)_3$ (к) — разл. при $t > 0$ °С; IPO_4 (к); $I(ClO_4)_3$ (к); $I(SO_3F)_3$ (к); $I(CH_3COO)_3$ (к); $I_2(SO_4)_3$ (к); соли I^{+3} бесцветные или желтые.

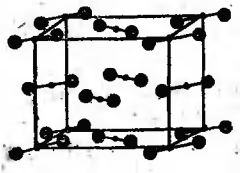


Рис. 3.83. Кристаллическая решетка иода.

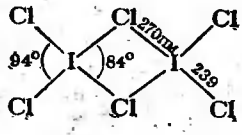


Рис. 3.84. Строение димеров I_2Cl_6.

Соли иодила $(IO)^+X^-$ ($X = HSO_4$, $SO_4/2$, SO_3F) — желтые, в реш. спирали ····—I—O—I—O—····, $d(I-O) = 197$ пм, $\angle OIO = 95°$, $\angle IOI = 127°$.

Межгалогенные соединения. ClF_3 — $\mu = 0{,}18 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. —76 °С, т. кип. 12 °С; BrF_3 — $\mu = 0{,}60 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9 °С, т. кип. 127 °С, данные молекулы Т-образные, $d(Cl-F) = 170$ пм (аксиальное) и 160 пм (экваториальное), $\angle FClF = 87°$, $d(Br-F) = 181$ пм (аксиальное) и 172 пм (экваториальное), $\angle FBrF = 86°$; ICl_3 — реш. состоит из плоских димеров (рис. 3.84), желтый, т. пл. 101 °С (под давлением), т. кип. 64 °С (с разл.).

$w = +5$

Галогенаты. $NaClO_3$ — т. пл. 262 °С (с разл.); $KClO_3$ — т. пл. 368 °С, разл. при 400 °С; $Ca(ClO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ba(ClO_3)_2$ — т. пл. 414 °С; $AgClO_3$ — т. пл. 230 °С, разл. при 270 °С.

$NaBrO_3$ — т. пл. 381 °С; $KBrO_3$ — т. пл. 434 °С, разл. при 370 °С; $Ba(BrO_3)_2$ — т. пл. 260 °С (с разл.); $Ba(BrO_3)_2 \cdot H_2O$ (к).

$NaIO_3$ (к); KIO_3 (к). Мало р. в H_2O: $AgIO_3$, $Zr(IO_3)_4$, $Th(IO_3)_4$, $Ln(IO_3)_3$ (Ln — лантаноид).

Полииодаты KHI_2O_6 и $NaH_2I_3O_9$.

Пентафториды. ClF_5, т. пл. —93 °С, т. кип. —13 °С; BrF_5 — $\mu = 0{,}5 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. —61 °С, т. кип. 41 °С, разл. при 400 °С; IF_5 — $\mu = 0{,}73 \cdot 10^{-29}$ Кл·м, т. пл. 9 °С, т. кип. 100 °С, разл. при 400 °С. Молекулы IF_5 имеют пирамидальное строение, причем атом I находится в центре основания пирамиды; аксиальные межатомные расстояния $d(Cl-F) = 158$ пм; $d(Br-F) = 178$ пм, $d(I-F) = 175$ пм; экваториальные: $d(Cl-F) = 167$ пм; $d(Br-F) = 168$ пм; $d(I-F) = 187$ пм.

$w = +7$

Пергалогенаты. $LiClO_4$ — т. пл. 247 °С; $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ (к); $NaClO_4$ — т. пл. 482 °С (с разл.); $NaClO_4 \cdot H_2O$ (к); $KClO_4$ — т. пл. 610 °С (с разл.); $Ba(ClO_4)_2$ — т. пл. 505 °С; $Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$; $AgClO_4$ — разл. при 486 °С.

$NaH_4IO_6 \cdot H_2O$ — разл. при 175 °С; Na_5IO_6 — разл. при 800 °С; Ag_5IO_6 не р. в H_2O; $K_4H_2I_2O_{10}$ (к); $Ca_2I_2O_9$ — не р. в H_2O; KIO_4 мало р. в H_2O; $NaIO_4$ (к); K_3IO_5 (к); Ag_3IO_5 не р. в H_2O.

Оксофториды. ClO_3F — молекула тетраэдрическая, $d(Cl-O) = 140$ пм, $d(Cl-F) = 161$ пм, $\angle OClO = 115°$, $\angle FClO = 103°$, т. пл. —148 °С, т. кип. —47 °С, разл. при 400 °С; ClO_4F, т. пл. —167 °С, т. кип. —16 °С, взрывчат.; ClO_2F_3, т. пл. —81 °С, т. кип. —22 °С, при 105 °С разл. на ClO_2F и F_2; IO_2F_2 — желтый, т. пл. 43 °С, т. кип. 147 °С; IOF_5 (ж) — т. пл. —15 °С.

Тетрафтороиодиая к-та $H[IO_2F_4]$ — т. пл. 36 °С, очень сильная к-та, гидролизуется с образованием HF и H_5IO_6.

Гептафторид иода IF_7, молекула — пентагональная бипирамида, $d(I-F) = 183$ пм (экваториальное) и 194 пм (аксиальное); т. пл. 6 °С (под давлением), возг. при 5 °С, разл. при 530 °С.

7.8. ПОДГРУППА VIIIA (ГЕЛИЙ, НЕОН, АРГОН, КРИПТОН, КСЕНОН, РАДОН)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Наибольшее значение имеют соединения ксенона. Для него характерны степени окисления: +2 (XeF_2), +4 (XeF_4), +6 (XeF_6, XeO_3, $XeOF_4$, Ba_3XeO_6), +8 ($Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$).

2. Природные ресурсы. Благородные газы находятся преимущественно в атмосфере; их содержание составляет: He $5{,}24 \cdot 10^{-4}$% (об.); Ne — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$%; Ar — 0,93%, Kr — $3 \cdot 10^{-4}$%, Xe — $0{,}39 \cdot 10^{-4}$%.

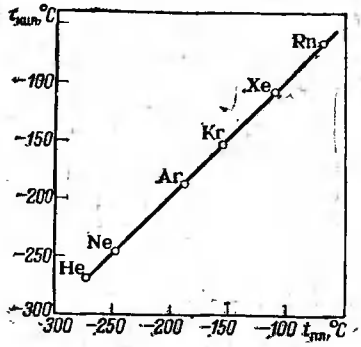
Радон образуется при радиоактивном распаде радия и в ничтожных количествах встречается в содержащих уран минералах, а также некоторых природных водах. Гелий, являющийся продуктом радиоактивного распада α-излучающих элементов, иногда в заметном количестве содержится в природном газе и газе, выделяющемся из нефтяных скважин. В огромных количествах этот элемент находится на Солнце и звездах. Это второй по распространенности (после водорода) из элементов космоса.

3. Получение. Благородные газы выделяют попутно при ректификации жидкого воздуха с целью получения кислорода. Аргон получают также при синтезе NH_3 из непрореагировавшего остатка газовой смеси (N_2 с примесью Ar). Гелий извлекают из природного газа глубоким охлаждением (CH_4 и другие компоненты газовой смеси сжижаются, а He остается в газообразном состоянии). В большом количестве производят Ar и He, других благородных газов получают значительно меньше, они дороги.

4. Свойства. Благородные газы — бесцветные, газообразные при комнатной температуре вещества. Конфигурация внешнего электронного слоя атомов гелия $1s^2$, остальных элементов подгруппы VIIIA — ns^2np^6. Завершенностью электронных оболочек объясняется одноатомность молекул благородных газов, весьма малая их поляризуемость, низкие т. пл., т. кип., $\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{пар}$ и химическая инертность. В ряду He — Rn физические свойства изменяются симбатно росту их атомной массы; наблюдающийся при этом параллелизм в изменении родственных свойств приводит к простым зависимостям (рис. 3.85).

Рассматриваемые вещества при низкой температуре образуют друг с другом твердые растворы (исключением является гелий). Известны клатратные соединения благородных газов, в которых их атомы заключены в пустоты кристаллических решеток различных веществ. Такие соединения — гидраты благородных газов — образует лед (наиболее прочен клатрат с ксеноном). Состав гидратов отвечает формуле $8Э \cdot 46H_2O$, или $Э \cdot 5{,}75H_2O$. Известны клатраты с фенолом, например $Xe \cdot 3C_6H_5OH$. Весьма прочны клатраты благородных газов с гидрохиноном $C_6H_4(OH)_2$. Их получают, кристаллизуя гидрохинон под давлением благородного газа (4 МПа.) Эти клатраты вполне стабильны при комнатной температуре. He и Ne не образуют клатратов, так как их атомы слишком малы и «ускользают» из пустот кристаллических решеток.

Гелий обладает уникальными особенностями. При 101 кПа он не кристаллизуется (для этого необходимо давление, превышающее 2,5 МПа при $T = 1$ К, рис. 3.86). Кроме того, при $T = 2{,}19$ К (при нормальном давлении) он переходит в низкотемпературную жидкую модификацию He(II), обладающего поразительными особенностями: спокойным кипением, огромной способностью проводить теплоту (в 300 000 000 раз больше обычного He) и отсутствием вязкости (сверхтекучестью). Сверхтекучесть He(II) была



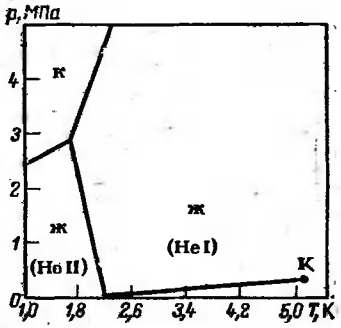


Рис. 3.85. Взаимосвязь между температурами плавления и кипения элементных веществ подгруппы гелия.

Рис. 3.86. Диаграмма состояния гелия.
К — критическая точка.

открыта П. Л. Капицей (1938 г.) и объяснена на основе квантово-механических представлений Л. Д. Ландау (1941 г.).

5. Соединения. Возможность существования соединений благородных газов (фторидов Kr и Xe) впервые была предсказана в 1933 г. Л. Полингом (США). В 1962 г. Н. Бартлеттом (Канада) был синтезирован гексафторплатинат ксенона $Xe[PtF_6]$ (из Xe и PtF_6). Вскоре были получены еще четыре подобных соединения — $Xe[PtF_6]_2$, $Xe[RuF_6]$, $Xe[RhF_6]$ и $Xe[PuF_6]$ а также фториды Xe. Сейчас известны соединения криптона, ксенона и радона. Соединения криптона немногочисленны, они существуют только при низкой температуре. Соединения радона должны быть наиболее многочисленны и прочны, но их получению и исследованию мешает очень высокая α-радиоактивность Rn, так как излучение разрушает образуемые им вещества. Поэтому данных о соединениях Rn мало.

Ксенон непосредственно взаимодействует только с фтором и некоторыми фторидами, например PtF_6. Фториды ксенона служат исходными веществами для получения других его соединений.

При нагревании с фтором при атмосферном давлении образуется в основном XeF_4 (т. пл. 135 °C). При действии избытка фтора и давлении 6 МПа получается XeF_6 (т. пл. 49 °C). Действуя на смесь Xe с F_2 или CF_4 электрическим разрядом или ультрафиолетовым излучением, синтезируют XeF_2 (т. пл. 140 °C).

Строение и химическая связь во фторидах ксенона были рассмотрены ранее (см. разд. 2.5).

Все фториды ксенона энергично реагируют с водой, подвергаясь гидролизу, который обычно сопровождается диспропорционированием. Гидролиз XeF_4 в кислой среде происходит по схеме:

$$3Xe^{+4} \longrightarrow Xe^0 + 2Xe^{+6}$$

а в щелочной среде так:

$$2Xe^{+4} \longrightarrow Xe^0 + Xe^{+8}$$

Гексафторид ксенона XeF_6 активнее тетрафторида XeF_4. Он является акцептором ионов F^- и может образовывать фтороксенаты, например $CsXeF_7$ и Cs_2XeF_8. Известны также аддукты, например $XeF_6 \cdot BF_3$, $XeF_6 \cdot SbF_5$.

Низкотемпературным продуктом гидролиза XeF_4 водяным паром является оксофторид $XeOF_2$ (очень взрывчат). Гидролизом XeF_6 под действием влажного воздуха получают $XeOF_4$ (жидкость, т. пл. —41 °С):

$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$$

Дальнейший гидролиз приводит к образованию триоксида ксенона XeO_3. Это твердое соединение, очень мощное взрывчатое вещество, взрывается от слабого нагревания или сотрясения. При комнатной температуре XeO_3 постепенно разлагается на Xe и O_2. Молекула XeO_3 пирамидальная, $\angle OXeO = 103°$, $d(Xe—O) = 176$ пм. XeO_3 хорошо растворим в воде (водные растворы XeO_3 безопасны). Равновесие

$$XeO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 \rightleftarrows H^+ + HXeO_4^-$$

в нейтральной среде значительно смещено влево. В сильно щелочной среде оно смещено вправо с образованием ксенатов щелочных металлов $MHXeO_4$, M_2XeO_4, а также солей ксеноновой кислоты H_6XeO_6 ($K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-11}$). Малорастворимый Ba_3XeO_6 довольно стабилен, разлагается при 250 °С.

При действии озона на щелочные растворы ксенатов образуются перксенаты $Э_4XeO_6$. В частности, получен $Na_4XeO_6 \cdot 2H_2O$. Это довольно устойчивое соединение, разлагается только при 300 °С. Ион XeO_6^{4-} (р) — самый сильный из известных окислителей. Перксенаты образуются также при диспропорционировании ксенатов, которое медленно происходит в щелочном растворе:

$$2HXeO_4^- + 2OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Перксенаты $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $Ba_2XeO_6 \cdot 1{,}5H_2O$ малорастворимы в воде.

При взаимодействии перксенатов с безводной серной кислотой при низкой температуре образуется тетраоксид ксенона XeO_4 — неустойчивое соединение, легко разлагающееся на XeO_3, Xe и O_2.

Для криптона получены фториды KrF_2, KrF_4, неустойчивая криптоновая кислота $KrO_3 \cdot H_2O$ и ее соль $BaKrO_4$.

В заключение отметим параллелизм в свойствах элементов подгрупп VIIA и VIIIA (рис. 3.87).

6. Применение. В наибольших количествах используется аргон. Его основным потребителем является металлургия Be, Ti, Ta, Li и других металлов, реагирующих со всеми газами, кроме благородных. Часто применяют аргоно-дуговую сварку нержавеющей стали, алюминиевых и магниевых сплавов, титана и других металлов; сварной шов в этом случае получается исключительно чистый и прочный. Весьма эффективна сварка гелиевой дугой. Атом He

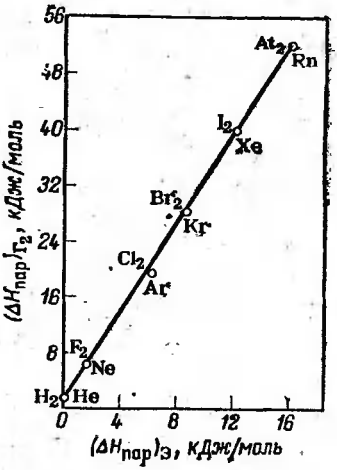


Рис. 3.87. Взаимосвязь между теплотами парообразования элементных веществ подгрупп VIIIA (Э) и VIIA ($Г_2$)

имеет наибольшую первую энергию ионизации, поэтому для создания дуги необходимо сравнительно большое напряжение, дуга имеет очень высокую температуру, и сварка происходит быстро.

Гелий, так же как и аргон, используют для создания защитной атмосферы при работе с веществами, реагирующими с кислородом, азотом и другими газами. Смесь гелия с кислородом применяют для дыхания при подводных работах на большой глубине. Это связано с очень малой растворимостью He в воде. Если же пользоваться воздухом, то при высоком давлении азот значительно растворяется в крови, что вызывает тяжелые последствия.

Очень велико значение жидкого гелия для создания сверхнизких температур. Исследования при таких температурах приводят к фундаментальным научным результатам (нахождение энтропии твердых веществ по данным о низкотемпературной теплоемкости, изучение сверхпроводимости, сверхтекучести). «Гелиевые» температуры используют и в технике (охлаждение радиотехнических устройств с целью устранения тепловых «шумов», охлаждение сверхпроводящих электромагнитов).

Неон используют в неоновых лампах, аргон — люминесцентных лампах дневного света. Криптоном наполняют лампы накаливания с целью уменьшения испарения и увеличения яркости свечения вольфрамовой нити. Ксеноном заполняют кварцевые лампы высокого давления, являющиеся наиболее мощными источниками света. Гелий и аргон используют в газовых лазерах.

Соединения ксенона и криптона иногда применяют как окислители и фторирующие агенты в различных реакциях. Например, с помощью KrF_2 были синтезированы ранее неизвестные BrF_7 и AgF_5.

Дополнение

$w = 0$

Благородные газы Ne — Xe — реш. соответствует кубической плотнейшей упаковке; He — реш. α-Fe (при —271 °C и давлении 3 МПа)

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Т. пл., °C	—272,1	—248,6	—189,4	—157,3	—111,9	—71,0
Т. кип., °C	—268,9	—245,9	—185,8	—152,9	—108,1	—61,9

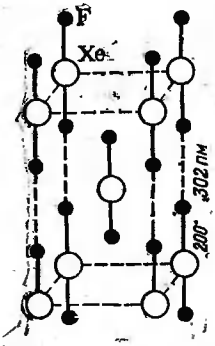


Рис. 3.88. Кристаллическая решетка XeF_2.

$w = +1$

Фтороплатинат ксенона (I) $Xe[PtF_6]$ — красный порошок, возг. в вакууме, при действии на него H_2O образуются Xe, HF, PtO_2, O_2; $Xe[MF_6]$ (к) (M = Pd, Ru, Rh, Sb).

$w = +2$

Дигалогениды XeF_2 (рис. 3.88) — разл. при 600 °С; $XeCl_2$ (к) — разл. при 80 °С; дифторид криптона KrF_2 (к) — реш. состоит из слоев линейных молекул, $d(Kr-F) = 189$ пм, разл. при 0 °С, взрывчат; $KrF_2 \cdot XeF_6$ — т. пл. 40 °С (с разл.).

Фтороплатинат ксенона (II) $Xe[Pt^{+5}F_6]_2$ (к); $Xe[Pt_2^{+4}F_{10}]$ (к) — желтый; XeX_2 ($X = ClO_4$, SO_3F, $SeOF_5$, CF_3COO) — устойчивы при 20 °С.

$w = +4$

Гидроксид ксенона(IV) $Xe(OH)_4$ — т. пл. 90 °С, т. кип. 115 °С, взрывчат; оксодифторид ксенона(IV) $XeOF_2$ (рис. 3.89) — т. пл. 90 °С; XeF_4 — молекула квадратная, $d(Xe-F) = 195$ пм. $[XeF_3]^+[SbF_6]^-$ — т. пл. 109 °С; $[XeF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$ — желто-зеленый, т. пл. 81 °С, катион XeF_3^+ имеет Т-образную форму.

$w = +6$

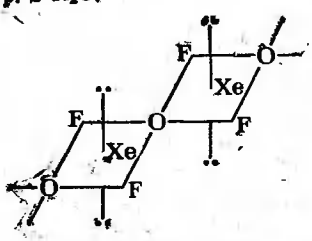
Ксенаты. $MHXeO_4$ (к) (M = Na — Cs); M_2XeO_4 (к).

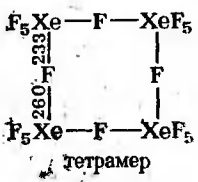
XeO_2F_2 — т. пл. 31 °С, выше 25 °С разл. на XeF_2 и O_2; $XeOF_4$ (ж) — молекула представляет собой тетрагоиальную пирамиду с атомом O в вершине, $d(Xe-F) = 190$ пм, $d(Xe-O) = 170$ пм; $[XeOF_3]^+[SbF_6]^-$ — т. пл. 104 °С, $[XeOF_3]^+[Sb_2F_{11}]^-$ — т. пл. 61 °С. XeF_6 — молекула представляет собой искаженный октаэдр, реш. состоит из циклических тетрамеров и гексамеров (в отношении 3 : 1), образованных из F^- и XeF_5^+ (рис. 3.90), разл. при 50 °С, взрывчат; M_2XeF_8 (к) (M = Na — Cs) — желтые гигроскопичные, разл. при ~400 °С.

$w = +8$

Тетраоксид ксенона XeO_4 (г) — светло-желтый, возг. при —196 °С, взрывчат, молекула тетраэдрическая, $d(Xe-O) = 174$ пм.

Перксенаты $M_4^+XeO_6$ (к). Перксенаты Li, Ba, Ag, Zn, Pb, La, Th мало р. в H_2O.





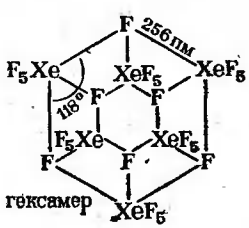


Рис. 3.89. Фрагмент структуры $XeOF_2$ (к).

Рис. 3.90. Фрагменты структуры XeF_6 (к).

ХИМИЯ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ

Химия *d*-элементов во многом отличается от химии *s*- и *p*-элементов, что связано с большим числом степеней окисления *d*-элементон и образованием ими различных комплексов. Кроме того, *d*-элементы в отличие от *s*- и *p*-элементов имеют много общих черт. Отметим некоторые общие закономерности, характеризующие свойства *d*-элементов.

Все *d*-элементы являются металлами. Как правило, они отличаются высокой твердостью, тугоплавкостью (особенно элементы подгруппы VIБ и более всего W), энтальпией сублимации (рис. 3.91), значительной электропроводностью. Иттрий и лантан более сходны с лантаноидами, чем с *d*-элементами.

Для каждой декады *d*-элементов наиболее устойчивы электронные конфигурации d^0 (Sc, Y, La), d^5 (Mn, Tc, Re) и d^{10} (Zn, Cd, Hg). Повышенная стабильность незаполненных, наполовину заполненных и полностью заполненных *d*-оболочек у *d*-элементом сказывается, например, в устойчивости $Ti^{+4}(d^0)$, $Fe^{+3}(d^5)$ и $Zn^{+2}(d^{10})$ и в нестабильности Cr^{+2} и Mn^{+3}, имеющих конфигурацию d^4.

При образовании соединений используются *s*-электроны и часть или все *d*-электроны, причем последние участвуют лишь после того, как приняли участие в образовании связи внешние *s*-электроны. Исключениями являются подгруппа цинка, в атомах элементон которой нет валентных *d*-электронов, а также Pd ($4d^{10}5s^0$), в атоме которого в невозбужденном состоянии нет внешних *s*-электронов. Отсюда особенность *d*-элементов: большой набор их валентных состояний и, как правило, широкие пределы изменения окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств. По многообразию валентных состояний *d*-элементы отличаются от всех других, в том числе и от *f*-элементов.

В отличие от главных подгрупп, устойчивость соединений, отвечающих высшим значениям степени окисления w, по группе растет: так, у железа $w_{макс} = +6$, а у рутения и осмия $+8$. Для данного элемента $w_{макс}$ зависит от природы «химического партнера», так, в галогенидах она меньше, чем в оксидах. При данной степени окисления к атому элемента присоединяется вдвое больше атомов Г, чем О, поэтому взаимное отталкивание двух $Г^-$ оказывается больше, чем двух O^{-2} (эта особенность отчетливо проявляется у атомов *3d*-элементов, которые меньше остальных). Действительно, стабильны V_2O_5, CrO_3, MnO_2, Re_2O_7, RuO_4, OsO_4, но не образуются VCl_5, $CrCl_6$, $MnCl_4$, $ReCl_7$, $RuCl_8$, $OsCl_8$. В высших фторидах *d*-элементы часто имеют более высокие степени окисления, чем в высших хлоридах; это обусловлено большой электроотрицательностью фтора и малым радиусом его атома.

По значениям ΔG_f° сходных соединений, например ΔG_f° оксидов (в частности, Mn_nO_m), нельзя судить об их прочности в зависимости от w. Так, значения $\Delta G_{f\,MnO}^\circ$ (−363 кДж/моль), $\Delta G_{f\,MnO_2}^\circ$ (−466), $\Delta G_{f\,Mn_2O_3}^\circ$ (−878) и $\Delta G_{f\,Mn_3O_4}^\circ$ (−1280) хотя и расположены в порядке возрастания по абсолютной величине, но отвечают константам равновесия, в выражениях которых давление кислорода возводится в различную степень. Отнесение ΔG_f° к 1 моль кислорода также не делает их сопоставимыми, так как эти оксиды (кроме MnO) диссоциируют не на Mn и O_2, а на соответствующий низший оксид и кислород. Из значений ΔG° реакций

$$4MnO_2\,(к) = 2Mn_2O_3\,(к) + O_2\,(г); \quad \Delta G^\circ = 108\ кДж$$
$$6Mn_2O_3\,(к) = 4Mn_3O_4\,(к) + O_2\,(г); \quad \Delta G^\circ = 148\ кДж$$
$$2Mn_3O_4\,(к) = 6MnO\,(к) + O_2\,(г); \quad \Delta G^\circ = 382\ кДж$$
$$2MnO\,(к) = 2Mn\,(к) + O_2\,(г); \quad \Delta G^\circ = 726\ кДж$$

следует, что стабильность оксидов в ряду MnO_2—Mn_2O_3—Mn_3O_4—MnO увеличивается. В этом же ряду в согласии с уравнением $\Delta G^\circ = -RT \ln p_{O_2}$ наблюдается снижение p_{O_2} (для реакций последовательного отщепления кислорода).

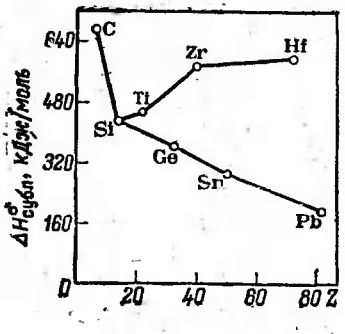


Рис. 3.91. Зависимость стандартной энтальпии субли-мации элементных веществ IV группы от порядкового номера элемента.

В каждой подгруппе свойства первых элементов (IV периода) заметно отличаются от свойств остальных элементов. Сходство элементов V и VI периодов обусловлено лантаноидным сжатием. Наиболее склонен к образованию соединений в низкой степени окисления самый легкий элемент данной подгруппы, т. е. в пределах каждой подгруппы растет устойчивость высших степеней окислеиия (например, высшими хлоридами 3*d*-элементов VI группы являются $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6). Повышение устойчивости высших w обусловлено тем, что все валентные электроны в тяжелых атомах находятся на большом расстоянии от ядра и более эффективно экранированы от него.

Для *d*-элементов характерно не только вертикальное, но и горизонтальное сходство (причем оно наиболее выражено при одинаковых степенях окисления). Так, Fe, Co и Ni больше похожи друг на друга, чем Fe, Ru и Os, не только по характерным значениям w, но и по свойствам однотипных соединений (в частности, значениям стандартных теплот образования), например:

	$ЭCl_2$ (к)	$FeCl_2$	$CoCl_2$	$NiCl_2$	$RuCl_2$	$OsCl_2$
ΔH°_f,	кДж/моль	—400	—310	—304	—230	—191

Но цинк более похож на кадмий, чем на медь:

	$ЭCl_2$ (к)	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$CuCl_2$
ΔH°_f,	кДж/моль	—415	—391	—215

В расплавленном состоянии многие соединения *d*-элементов проводят ток, это можно объяснить частичной их диссоциацией, например:

$$V_2O_5 \rightleftarrows VO_2^+ + VO_3^-$$
$$2VF_5 \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$$

Полярность связей в соединениях с ростом w уменьшается: для $w = 1$ и 2 связь близка к ионной, для $w = w_{макс}$ она приближается к ковалентной. Поэтому, например, низшие оксиды и гидроксиды являются основными, высшие — кислотными, многие низшие галогениды — ионные кристаллы (хорошо растворимые соли), высшие галогеииды — легкоплавкие, легколетучие вещества, подвергающиеся гидролизу. Граница между ними отвечает $w \approx 3$.

Некоторые степени окнсления *d*-элемеитов, проявляемые ими во вполне устойчивых кристаллических веществах, неизвестны или иехарактерны для ионов в водных растворах. Это обусловлено процессами диспропорционирования (например, для соединений Mn^{+6}) и, при малых w, восстановлением H_2O до H_2 (в частности, для Cr^{+2}). При контакте с воздухом возможно и окисление растворенных соединеиий кислородом.

Восстановительная актнвность элементов в одной и той же w в пределах каждой декады снижается: так, если Ti^{+2} — энергичный восстановитель, то Zn^{+2} восстановителем не является. Соотнетствующим образом меняется и прочность аналогичных веществ. Наоборот, при $w_{макс}$ окислительная активность растет, так, если Ti^{+4} и V^{+5} — слабые окислители, то Cr^{+6} и Mn^{+7} — энергичные окислители. Невысокая стабильность многих соединений подгрупп VIIIБ и IБ объясняет существование в природе ряда металлов в свободном состоянии (подгруппа меди, семейство платины).

Рис. 3.92 иллюстрирует прочность однотипных соединений на примере оксидов ЭО и сульфидов ЭS. Из приведенных зависимостей вытекает ряд выводов,

в частности заключение о трудности восстаиовления TiO и VO и о легкости восстановления CuO, о меньшей прочности сульфидов по сравнению с оксидами (и поэтому о легкой их окисляемости).

Среди соединений, содержащих *d*-элементы, много соединений переменного состава. К ним относится большинство оксидов; этим оксиды *d*-элементов отличаются от оксидов элементов главных подгрупп. Так, если в системе магний — кислород могут быть только две твердые фазы строго определенного состава (Mg и MgO), то в системе тнтан — кислород имеется много различных фаз, как переменного, так и практически постоянного состава (рис. 3.93). Прн мольном соотношеиин $O : Ti < 0{,}5$ образуется гомогенная фаза, которую можно рассматривать как твердый раствор, состоящий из $Ti_2O(TiO_{0,5})$ и титана. Прн соотношении $O : Ti > 0{,}5$ формируется смесь двух фаз — $TiO_{0,5}$ и $TiO_{0,8}$; при $O : Ti = 0{,}8$ система вновь становится гомогенной, оставаясь такой вплоть до соотношения $O : Ti \leqslant 1{,}2$. Таким образом, в данной системе имеются две обширные области гомогенности (их границы с нагреванием несколько расширяются). В зоне, богатой кислородом, помимо TiO_2 с очень узкой областью гомогенности ($TiO_{1,989}$ — $TiO_{2,000}$) имеется «гомологический ряд» фаз.

Переход в EX_x от одного соотношения к другому сопровождается не только постепенным изменением свойств (в приведенном примере энтальпий образования), но и постепенным изменением природы химической связи. Так, в ряду Ti — O (твердый раствор) Ti_2O_3 — Ti_3O_5 — Ti_5O_9 — $Ti_{10}O_{19}$ — TiO_2 связь меняется от металлической до почти ковалентиой. Большое число соединений в системах элемент — кислород связано также и с тем, что многие оксиды *d*-элементов являются солеподобными: так, Cr_5O_{12} — это. $Cr_2^{+3}(Cr^{+6}O_4)_3$, $V_3O_7 - V^{+4}(V_2^{+5}O_7)$ и т. д.

Среди сульфидов также есть соединения переменного состава; при повышенном против стехиометрического содержании серы возможно образоваиие цепей S — S. Нитриды и карбиды — обычно фазы внедрения; нх аналогами являются силициды и фосфиды. Известны также галогениды переменного состава (в частности, $NbCl_{3,00}$ — $NbCl_{3,13}$).

В отличие от элемеитов главных подгрупп, которые образуют с водородом солеобразные, полимерные или летучие соединения, *d*-элементы образуют соединения внедрения. У этих соединений даже при большом содержании водорода сохраняется высокая электропроводность и металлический блеск и, в отличие от гидридов главных подгрупп, плотность снижается, хрупкость возрастает. Большинство EH_x имеет переменный состав.

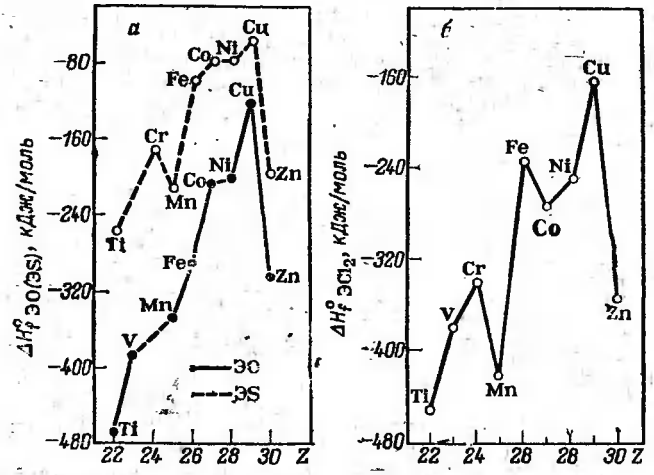


Рис. 3.92. Зависимоеть стандартной эитальпии образования оксидов и сульфидов (*а*) и хлоридов (*б*) *d*-элементов четвертого периода от порядкового номера элемента.

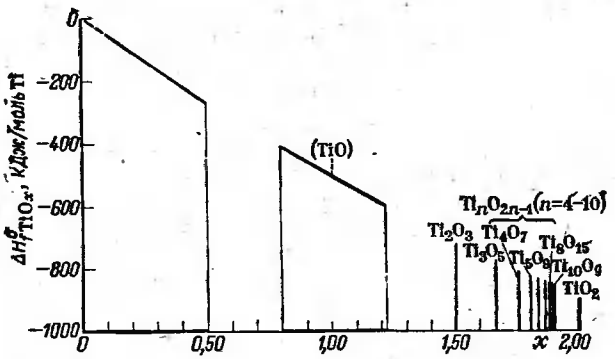


Рис. 3.93. Зависимость стандартной энтальпии образования оксидов титана от кислородного индекса.

Большинство *d*-элементов образуют соединения, содержащие связи Э — Э. Для тяжелых элементов (Nb, Ta, Mo, W, Re) они наиболее типичны в низших степенях окисления. Эти вещества называются кластерами (от английского cluster — группа, рой, гроздь). К ним относятся некоторые карбонилы, низшие галогениды, оксогалогениды, низшие оксиды и ряд сульфидов. Расстояние Э — Э в кластерах иногда меньше, чем в металлах, что указывает на прочность связей Э — Э.

Примером кластера служит диамагнитный ион $(W_2Cl_9)^{3-}$. В нем между атомами вольфрама одна σ- и две π-связи; связь W ≡ W (240 пм) короче металлической связи W—W (280 пм). В отличие от $(W_2Cl_9)^{3-}$, ион $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ не является кластером; это сдвоенный октаэдр, в котором атомы хрома не связаны друг с другом непосредственно (их объединяют хлорные мостики). Действительно, ион $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ парамагнитен, имеет три неспаренных электрона и расстояние между атомами хрома 310 пм, что больше $d(Cr — Cr) = 254$ пм в решетке металлического хрома.

Образование кластерных соединений с низшей ϖ (например, у $ЭГ_n$, где n невелико) означает, что при переходе Э в $ЭГ_n$ не происходит разрушение всех связей Э—Э (с заменой их на связь Э—Г). Часть этих связей (несколько изменеиных) сохраняется, что обусловливает стойкость $ЭГ_n$, так как разрыв всех связей Э—Э потребовал бы большой затраты энергии (так как теплоты атомизации у *d*-элементов велики). Известны кластеры с треугольной ($Э_3$) и октаэдрической ($Э_6$) группами атомов металла, наиболее распространены последние. На рис. 3.94 представлен катион $(Э_6Г_{12})^{2+}$ шестиядерного кластера Nb_6Cl_{14}.

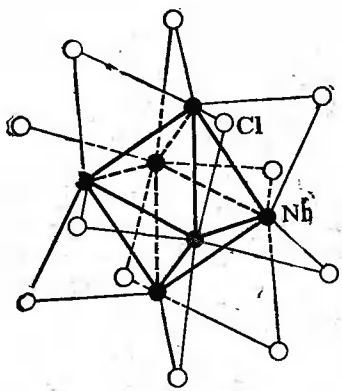


Рис. 3.94. Строение иона $(Nb_6Cl_{12})^{2+}$.

Обращаясь к химическим свойствам *d*-элементов, отметим характерное их отличие от элементов главных подгрупп: многие свойства их соединений, в том числе т. пл., S°, ΔH°_f, ΔG°_f, отвечающих высшим степеням окисления, не проявляют вторичной периодичности (рис. 3.95). Однотипность такого рода зависимостей приводит к соотношению, которое иллюстрирует рис. 3.96.

Галогениды $ЭГ_n$ нередко восстанавливаются водородом легче, чем ЭО, так как первый процесс сопровождается большим изменением

(увеличением) энтропии. Из всех $ЭГ_n$ наименее прочны $ЭI_n$ (на этом основан иодидный способ очистки металлов, см. разд. 8.2). Так как для процесса взаимодействия оксидов с галогенами $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то прямое вытеснение кислорода галогенами исключено, поэтому проводят связывание кислорода, что дает выигрыш в энергии, а часто и рост энтропии. Так, если процесс

$$TiO_2\,(к,\ рутил) + 2Cl_2\,(г) = TiCl_4\,(г) + O_2\,(г); \qquad \Delta G^\circ = 162\ кДж$$

невозможен, то реакция

$$TiO_2\ (к,\ рутил) + 2C\ (графит) + 2Cl_2\ (г) = TiCl_4\ (г) + 2CO\ (г);\ \Delta G^\circ = -112\ кДж$$

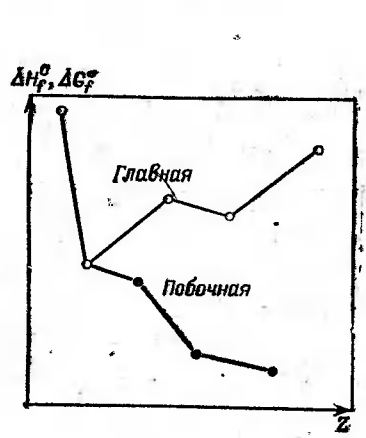
осуществима.

Летучесть $ЭГ_n$ растет при увеличении n, что обусловливает диспропорционирование низших $ЭГ_n$ при нагревании. Это объясняет и тот факт, что некоторые высшие галогениды более стойки не в твердом, а газообразном состоянии.

Несколько отличаются все элементы подгруппы цинка. Это обусловлено тем, что их атомы в невозбужденном состоянии имеют заполненные d-орбитали. По свойствам они приближаются к элементам основных подгрупп — они более энергичные восстановители, чем соседние d-элементы, сравнительно легкопланки и летучи, их ионы в водных растворах не окрашены и т. д.

Отличие свойств элементов подгруппы IIБ можно показать на следующем примере. Обычно для ряда сходных процессов между ΔH и ΔG существует приближенная линейная взаимосвязь. Она справедлива, в частности, и для процессов образования оксидов $3d$-элементов из простых веществ (рис. 3.97). Следует обратить внимание на то, что положение точки на рис. 3.97 для ZnO не соответствует положению цинка в первой вставной декаде, которую он замыкает (см. также рис. 3.92).

Для элементов побочных подгрупп весьма характерно образование разнообразных координационных соединений (особенно для $4d$- и $5d$-элементов), а также высокая их прочность, обусловленная тем, что d-орбитали простираются далеко от ядра атома (иона). Поэтому d-элементы подвергаются сильному влиянию координационного окружения и сами оказывают значительное влияние на



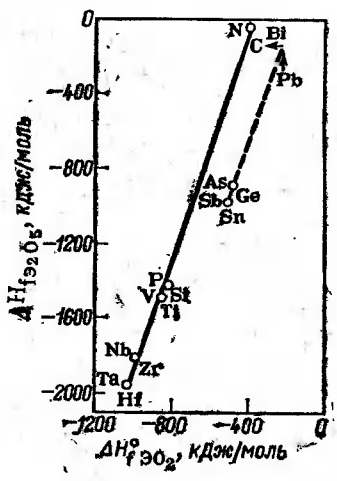


Рис. 3.95. Зависимость стандартных энтальпий и энергии Гиббса образования однотипных соединений главной и побочной подгрупп от порядкового номера элемента (схема).

Рис. 3.96. Взаимосвязи между стандартными энтальпиями образования высших оксидов элементов IV и V групп.

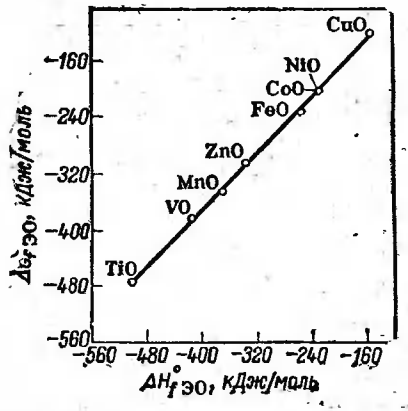


Рис. 3.07. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса образования оксидов ЭО d-элементов четвертого периода.

соседние атомы (ионы). В частности, типично образование карбонилов и сэндвич-соединений $ЭR_2$, где $R = C_5H_5$, C_6H_6 и другие циклические непредельные углеводороды. Карбонилы $Э(CO)_n$ и $Э_n(CO)_m$ легкоплавки, не растворимы в воде, индифферентны к кислотам и осиованиям, растворяются в неполярных растворителях, легколетучи, что указывает на ковалеитиость связей металл — CO.

Большинство соединений d-элементов окрашены. Окраска объясняется расщеплением уровней d-ионов в поле лигандов; это делает возможным переход (при поглощении квантов света) d-электронов с низшего уровня на высший.

Велика роль соединений d-элементов в каталитических процессах. При весьма низком содержании в растительных и животных организмах они вместе с тем имеют существенное биологическое значение.

Многие особенности, характерные для d-элементов, наблюдаются также и для f-элементов, которые более похожи на d-элементы, чем иа s- и p-элементы. f-Элементы представлены лантаноидами и актиноидами, в атомах которых заполняются соответственно $4f$- и $5f$-оболочки. Лантаноиды очень сходны по химическим свойствам. Близость свойств соединений лантаноидов обусловлена тем, что застройка внутренней $4f$-оболочки мало сказывается на состоянии валентных электронов. В образовании химической связи $4f$-электроны лантаноидов обычно не принимают участия.

В атомах актиноидов $5f$-электроны являются «более внешними», чем $4f$-электроны в атомах лантаноидов, их энергии сопоставимы с энергиями $6d$-электронов. Поэтому $5f$-электроиы атомов актиноидов во многих случаях участвуют в образовании связей (наряду с $6d$- и $7s$-электронами). Отсюда значительное отличие актиноидов друг от друга и проявление ими высоких степеней окисления (до +7).

Близость энергий $5f$- и $6d$-электронов атомов актиноидов объясняет сходство свойств первых элементов семейства актиноидов с d-элементами. Так, хотя строение внешних электронных оболочек невозбужденных атомов урана и вольфрама различны

$$U\ 5f^36d^17s^2 \qquad W\ 4f^{14}5d^46s^2$$

однако при сравнительно небольшом энергетическом воздействии U переходит в возбужденное состояние и он становится аналогом вольфрама

$$U\ 5f^36d^17s^2 \longrightarrow U^*\ 6d^47s^2$$

Поэтому свойства урана во многом похожи на свойства вольфрама.

С ростом порядкового номера элемента связь $5f$-электронов с ядром упрочняется, поэтому при переходе от перных актиноидов к последним степень окисления +3, отвечающая отделению только $6d$- и $7s$-электронов, становится все более характерной.

8.1. ПОДГРУППА IIIБ (СКАНДИЙ, ИТТРИЙ, ЛАНТАН, АКТИНИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для рассматриваемых элементов характерно проявление одной степени окисления +3. Наибольшее практическое значение имеют $Э_2O_3$, $ЭCl_3$, $Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Sc — $6 \cdot 10^{-4}$%, Y — $2{,}8 \cdot 10^{-3}$%, La — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$%, Ac — $5 \cdot 10^{-15}$% (природный изотоп $^{227}_{89}Ac$ — ничтожно малая примесь в минералах, содержащих уран).

Эти элементы встречаются только в виде соединений. Близкие по свойствам иттрий, лантан и лантаноиды находятся в природных образованиях вместе (их объединяют названием *редкоземельные элементы* — РЗЭ; заметно отличающийся Sc обычно не относят к РЗЭ).

Иногда встречается так называемый монацитовый песок — изоморфная смесь ортофосфатов редкоземельных элементов $ЭPO_4$ и ортосиликата тория $ThSiO_4$. Известно много других минералов, содержащих РЗЭ и Sc. Это фосфаты, силикаты, в частности тортвейтит $(Y, Sc)_2Si_2O_7$ и другие соединения. РЗЭ — постоянная примесь (до 3%) к фосфоритам и апатитам.

3. Получение. Извлечение Sc, Y, La из руд сопряжено с трудоемкими операциями — обогащением и последующей переработкой различными химическими методами для получения промежуточных продуктов $Э_2O_3$ или $ЭГ_3$. Сравнительно проста технология переработки скаидийсодержащих минералов. Ниже дана схема производственных процессов получения Sc_2O_3:

$$Sc_2Si_2O_7 \xrightarrow{C,\ t} Sc_4C_3 \xrightarrow{HCl\ (р)} ScCl_3 \xrightarrow{H_2C_2O_4\ (р)} Sc_2(C_2O_4)_3\ (к) \xrightarrow{t} Sc_2O_3$$

Металлические Sc, Y, La получают путем металлотермического восстановления $ЭCl_3$ и $Э_2O_3$ магнием. Из образующегося сплава магния с металлом магний удаляют высокотемпературной отгонкой в вакууме. Для получения Sc, Y, La используют также взаимодействие фторидов и хлоридов с кальцием (получение Sc, Y), щелочными металлами (получение Y, La), а также электролиз расплавов фторидов или хлоридов с добавками NaCl или KCl, вводимыми для понижения температуры плавления. Так, возможность течения процесса

$$2YF_3\ (к) + 3Ca\ (к) = 2Y\ (к) + 3CaF_2\ (к)$$

обусловлена тем, что для него $\Delta G^\circ = -245$ кДж.

Поскольку отделить лантан от других РЗЭ трудно, часто получают сплав всех РЗЭ, в котором преобладают La и Ce. Этот материал называют мишметаллом (по-немецки — смешанный металл).

4. Свойства. Y, La, Ac — серебристо-белые металлы. Sc имеет желтоватый оттенок. Sc и Y не изменяются на воздухе, а La и Ac быстро тускнеют, покрываясь пленкой гидроксида. Лантан пирофорен, отделенные в результате трения или удара частицы металла сами загораются на воздухе. Некоторые свойства Sc, Y, La и Ac указаны в табл. 3.6.

Sc, Y, La, Ac — первые *d*-элементы в соответствующих периодах, —строение внешних электронных оболочек их атомов

$(n-1)d^1ns^2$, тогда как элементы главной подгруппы (IIIA) имеют конфигурацию внешнего слоя ns^2p^1. Поэтому свойства простых веществ подгрупп IIIA и IIIБ сильно различаются. Вместе с тем ионы Al^{3+} и Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+} являются аналогами, так как все они имеют электронную конфигурацию атомов благородных газов. Наоборот, ионы Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}, у которых внешний электронный слой содержит 10 *d*-электронов, не являются аналогами Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+}.

Данная закономерность обусловливает своеобразное изменение свойств соединений элементов третьей группы периодической системы: зависимость свойств от порядкового номера элемента является плавной в ряду B — Al — Sc — Y — La, а в подгруппе IIIA она претерпевает резкое изменение при переходе от Al к Ga (рис. 3.98).

Рассматриваемые элементы являются очень активными металлами, по многим свойствам напоминающими магний и кальций. Свойства оксидов и гидроксидов элементов подгруппы IIIБ закономерно изменяются при переходе от Sc к Ac. Гидроксид $Sc(OH)_3$ — слабое основание с признаками амфотерности, а $La(OH)_3$ — неамфотерный гидроксид, сильное основание, напоминающее $Ca(OH)_2$. Подобно CaO, оксид лантана быстро реагирует с водой, выделяя значительное количество теплоты:

$$CaO\,(к) + H_2O\,(ж) = Ca(OH)_2\,(к); \qquad \Delta H^\circ = -58\ кДж$$

$$^1/_2La_2O_3\,(к) + {}^3/_2H_2O\,(ж) = La(OH)_3\,(к); \qquad \Delta H^\circ = -77\ кДж$$

Рассматриваемые металлы вытесняют водород из кислот. При растворении Sc в разбавленной HNO_3 образуется NH_4NO_3:

$$8Sc + 30HNO_3 \longrightarrow 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$$

При нагревании металлы подгруппы IIIБ реагируют с кислородом, образуя $Э_2O_3$, азотом, давая ЭN, и многими другими веществами.

Sc, Y и La склонны к комплексообразованию, причем в пределах подгруппы координационные числа элементов растут: если для Sc типично к. ч. 6, то у Y и La оно достигает 8 и 9. Соли этих элементов $ЭF_3$, $Э_2(SO_4)_3$, $Э_2(CO_3)_3$, $Э_2(C_2O_4)_3$, $Э(NO_3)_3$ образуют с соответствующими солями щелочных металлов координационные

Таблица 3.6. Некоторые свойства Sc, Y, La, Ac

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Sc	1539	2700	3,02	$\varphi^\circ(Sc^{3+}/Sc) = -2,08$
Y	1526	3340	4,47	
La	920	3470	6,16	$\varphi^\circ(La^{3+}/La) = -2,52$
Ac	1050	3300	10,1	$\varphi^\circ(Ac^{3+}/Ac) = -2,6$

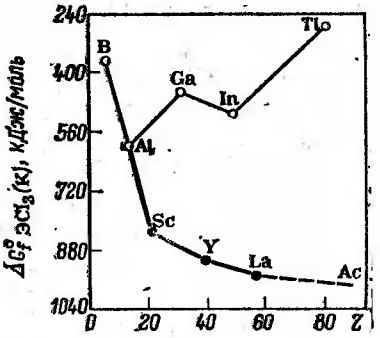


Рис. 3.98. Зависимость стандартных энтальпий образования хлоридов элементов III группы от порядкового номера элемента.

соединения вида $M_n^+[ЭF_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$), $M_3^+ЭX_3$ ($X = SO_4^{2-}$, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$), $M^+[ЭX_2]$ ($X = SO_4^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$), $M_2^+[Э(NO_3)_5]$ и др. Эти комплексы в растворах сравнительно легко диссоциируют, они ближе к двойным солям. Наиболее устойчивы фтороскандаты $M_3^+[ScF_6]$. В кристаллогидратах и водных растворах существуют аквакомплексы $[Sc(H_2O)_6]^{+3}$, $[Y(H_2O)_9]^{3+}$, $[La(H_2O)_9]^{3+}$.

5. Соединения. При нагревании с водородом Sc, Y, La образуют гидриды $ЭH_2$ (при недостатке водорода) и $ЭH_3$ (при избытке H_2). $ЭH_2$ и $ЭH_3$ — твердые вещества серого или черного цвета, электропроводны. $ЭH_2$ имеют решетку флуорита (CaF_2), $ЭH_3$ — фазы внедрения атомов H в структуру $ЭH_2$. Гидриды $ЭH_2$ в отличие от гидридов других *d*-элементов легко окисляются кислородом и реагируют с водой с выделением H_2 (подобно гидридам *s*-элементов).

Тугоплавкие оксиды $Э_2O_3$ образуются при нагревании рассматриваемых металлов с O_2, а также при прокаливании $Э(OH)_3$, $Э(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, $Э_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, $Э_2(C_2O_4)_3 \cdot nH_2O$. Усиление основных свойств оксидов металлов подгруппы IIIБ отвечает возрастанию скорости взаимодействия их с разбавленными кислотами в ряду $Sc_2O_3 — Y_2O_3 — La_2O_3$; это соответствует и следующим данным:

$$Sc_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(ж) = 2Sc(OH)_3; \quad \Delta G^\circ = 5\ кДж$$
$$Y_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(ж) = 2Y(OH)_3; \quad \Delta G^\circ = -68\ кДж$$
$$La_2O_3\,(к) + 3H_2O\,(ж) = 2La(OH)_3; \quad \Delta G^\circ = -154\ кДж$$

В реакции сплавления Sc_2O_3 со щелочью проявляются амфотерные свойства Sc_2O_3:

$$Sc_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{метасканднат}}{2NaScO_2} + H_2O$$

Y_2O_3 и La_2O_3 практически неамфотерны.

Студнеобразные белые осадки гидроксидов $Э(OH)_3$ образуются при обработке солей $Э^{3+}$ растворами щелочей или водным аммиаком. $Sc(OH)_3$ можно получить также гидролитическим осаждением тиосульфатом:

$$2ScCl_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Sc(OH)_3 + 3SO_2 + 3S + 6NaCl$$

Это окислительно-восстановительная реакция, на которой основано количественное (гравиметрическое) определение Sc. Сходство Sc и

Al проявляется в реакции:

$$Sc(OH)_3\,(р) + 3NaOH\,(р) \xrightarrow{t} Na_3[Sc(OH)_6]\,(р)$$

Фториды $ЭF_3$ мало растворимы в воде; их получают действием MF в растворе на соли Sc, Y, La.

Оксофториды ЭOF получают по реакциям:

$$Э_2O_3 + ЭF_3 \xrightarrow{t} 3ЭOF$$

Хлориды $ЭCl_3$ получают прямым синтезом, действием HCl на $Э_2S_3$, хлора на $ЭC_2$ или на нагретую смесь $Э_2O_3$ с C, а также нагреванием $Э_2O_3$ с NH_4Cl:

$$Э_2O_3 + 6NH_4Cl \longrightarrow 2ЭCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

$ЭCl_3$ с хлоридами некоторых металлов образуют двойные соли. Бромиды $ЭBr_3$ получают при действии газообразного HBr на $ЭCl_3$ или $Э_2S_3$. Иодиды $ЭI_3$ образуются при взаимодействии металлов подгруппы IIIБ с I_2, $ЭCl_3$ с HI(г), $Э_2O_3$ с NH_4I. Хлориды, бромиды, иодиды хорошо растворимы в воде, образуют кристаллогидраты.

При термическом разложении кристаллогидратов $ЭCl_3$ получаются оксохлориды, растворимые в концентрированных кислотах:

$$ScCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{-H_2O} ScCl_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{-H_2O,\ -HCl} Sc(OH)_2Cl \xrightarrow{-H_2O} ScOCl$$

Сульфиды металлов подгруппы IIIБ $Э_2S_3$ образуются при взаимодействии этих металлов с серой или $Э_2(SO_4)_3$ с C (при нагревании). Известны также оксосульфиды $Э_2O_2S$.

Сульфаты $Э_2(SO_4)_3$ получают при взаимодействии $Э_2O_3$, $Э(OH)_3$ и $Э_2(CO_3)_3$ с H_2SO_4; они образуют кристаллогидраты, легко растворимые в воде.

Нитраты $Э(NO_3)_3$ получают, действуя HNO_3 на металлы или $Э_2O_3$. Высшие кристаллогидраты имеют состав $Э(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. При нагревании нитраты и их кристаллогидраты превращаются в основные нитраты, а затем в $Э_2O_3$ (при этом выделяются NO_2 и O_2).

Карбонаты $Э_2(CO_3)_3$ образуются при обработке растворов $Э(NO_3)_3$ содой или поташем или при взаимодействии $Э(OH)_3$ с CO_2. Известны также основные карбонаты.

Нитриды ЭN образуются при взаимодействии металлов с N_2, $ЭH_3$ с N_2, при сильном нагревании карбидов Sc, Y, La с N_2 и $Э_2O_3$ с C и N_2. Нитриды Y и La разлагаются водой:

$$ЭN + 3H_2O \longrightarrow Э(OH)_3 + NH_3$$

Карбид лантана LaC_2 получают взаимодействием La_2O_3 с C при высокой температуре. Он легко взаимодействует с водой с образованием $La(OH)_3$ и выделением H_2, C_2H_2 и других углеводородов.

6. Применение. Скандий, иттрий и лантан являются компонентами ряда сплавов, используемых в современной технике.

Скандий сочетает высокую теплостойкость с легкостью, прочностью и значительной химической и коррозионной стойкостью. Поэтому он весьма перспективен как конструкционный материал (авиация, ракетостроение) и легирующая добавка (в металлургии). Однако пока скандий еще не нашел широкого применения вследствие дороговизны.

Иттрий, обладающий малым сечением захвата нейтронов, используется как компонент конструкционных материалов ядерных реакторов. Малые количества Y улучшают легирующее действие различных металлов (Cr, W, Mo и др.). Небольшая добавка (около 0,4%) мишметалла к нихрому значительно увеличивает срок его службы (приблизительно в 10 раз при 1000 °С).

Значительное применение находят соединения Sc, Y и La. Оксиды $Э_2O_3$ и другие соединения используют как катализаторы. Y_2O_3 является высокоогнеупорным материалом. Разработана технология изготовления керамических изделий из Y_2O_3, в том числе и совершенно прозрачных. Прозрачная керамика — твердый раствор ThO_2 и Y_2O_3 — выдерживает нагревание до 2200 °С. Sc_2O_3 и Y_2O_3 используют для изготовления ферритов — магнитных материалов, применяемых в радиоэлектронике и ЭВМ. Соединения Sc, Y и La широко применяют в качестве люминофоров и активаторов в цветном телевидении. Ряд лазерных материалов содержит Y.

Дополнение

Скандий *

$w = 0$

α-Sc — реш. Mg, $d(Sc - Sc) = 320$ пм, при 1335 °С превращается в β-Sc, реш. Cu.

ScC (к), Sc_4C_3 (к).

$w = +3$

Sc_2O_3 — реш. Mn_2O_3, т. пл. 2300 °С; $Sc(OH)_3$, ПР $= 10^{-33}$, при 250 °С превращается в ScO(OH).

ScF_3 — т. пл. 1530 °С; $ScCl_3$ — т. пл. 940 °С (под давлением), т. кип. 965 °С; $ScBr_3$ — т. пл. 960 °С (под давлением), т. кип. 929 °С (возг.); ScI_3 — т. пл. 945 °С (под давлением); т. кип. 910 °С (возг.); в $ScГ_3$ (г): $d(Sc - F) = 191$ пм, $d(Sc - Cl) = 232$ пм, $d(Sc - Br) = 247$ пм, $d(Sc - I) = 268$ пм; $ScCl_3$, $ScBr_3$, ScI_3 образуют кристаллогидраты с 6 молекулами H_2O.

Sc_2S_3 (к) — желтый, полностью гидролизуется; ScN — реш. NaCl, т. пл. 2650 °С, не р. в к-тах и щелочах.

Ацетилацетонат скандия $Sc(C_5H_7O_2)_3$ — т. пл. 187 °С, возг. в вакууме при 200 °С, не р. в H_2O (в отличие от аналогичных соединений РЗЭ).

---

* Соединения Y и La аналогичны соединениям лантаноидов, дополнительный материал о которых приведен в гл. 9.

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для Ti характерны степени окисления +3 ($TiCl_3 \cdot 6H_2O$) и особенно +4 (TiO_2, $TiCl_4$, $TiOSO_4$, $BaTiO_3$); для Zr и Hf: +4 [$ЭO_2$, $ЭCl_4$, $Э(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$; $Э_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$].

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: Ti — 0,63%, Zr — $1{,}7 \cdot 10^{-2}$%, Hf — $3{,}2 \cdot 10^{-4}$%. Таким образом, титан довольно распространен (его на Земле больше, чем углерода), а цирконий и гафний сравнительно редки. Данные элементы находятся только в виде соединений. Основными минералами, содержащими Ti, являются TiO_2 (встречается в различных формах — рутил, брукит, анатаз), ильменит $FeTiO_3$, титаномагнетит $FeTiO_3 \cdot xFe_3O_4$; бадделеит ZrO_2, циркон $ZrSiO_4$. Гафний частично замещает $Э^{+3}$ в тортвейтите $(Sc, Y)_2Si_2O_7$ и является постоянным спутником циркония в его минералах (от 0,5 до 4% по отношению к содержанию циркония).

3. Получение. Титановые руды обогащают комплексными методами, включающими гравитационное обогащение и магнитную сепарацию. Если сырьем является $FeTiO_3$ то его обрабатывают концентрированным раствором H_2SO_4 и получают $FeSO_4$ и $TiOSO_4$, гидролизом последнего выделяют TiO_2. Проводят также нагревание $FeTiO_3$ с коксом и флюсами в электропечах, в результате образуются чугун и шлаки, богатые TiO_2 (до 90%).

Выделенный TiO_2 превращают в $TiCl_4$ с помощью реакции:

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \xrightarrow{t} TiCl_4 + 2CO$$

Из $TiCl_4$ получают металлический титан восстановлением магнием или натрием:

$$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow 2MgCl_2 + Ti$$
$$TiCl_4 + 4Na \longrightarrow 4NaCl + Ti$$

Процесс ведут в реакторах из хромоникелевой стали в атмосфере Ar при 800—900 °C. Непрореагировавший Mg и $MgCl_2$ удаляют вакуумной отгонкой при 1000 °C, Na и NaCl — растворением в воде (с небольшой добавкой HCl).

В описанных процессах титан получается в виде губчатой массы. Для изготовления слитков ее плавят в электродуговой печи. Металл высокой чистоты получают иодидным методом (см. ниже).

Концентраты силикатов циркония и гафния разлагают спеканием с CaO или $CaCO_3$ (продукты спекания обрабатывают концентрированной серной кислотой), сплавлением с NaOH или Na_2CO_3, спеканием с фторосиликатом калия:

$$ZrSiO_4 + K_2SiF_6 \longrightarrow K_2ZrF_6 + 2SiO_2$$

а также путем карбидизации

$$ZrSiO_4 + 4C \xrightarrow{1900\,^\circ C} ZrC + SiO\uparrow + 3CO\uparrow$$

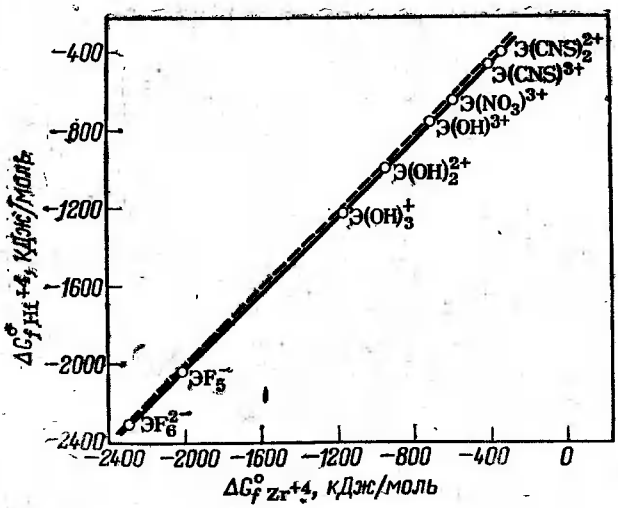


Рис. 3.99. Взаимосвязь между стандартными энергиями Гиббса образования комплексных ионов, содержащих Zr^{+4} Hf^{+4}, в водном растворе.

Прямая почти совпадает с пунктирной линией, отвечающей равенству величин ΔG°_f.

в результате которой образуется летучий при высокой температуре монооксид кремния, и последующего хлорирования:

$$ZrC + 2Cl_2 \xrightarrow{t} ZrCl_4 + C$$

Разделение циркония и гафния труднее, чем любых соседних элементов, включая лантаноиды, так как их химические свойства ближе друг к другу, чем у всех остальных пар родственных элементов (рис. 3.99). Для отделения циркония от гафния применяют дробную кристаллизацию K_2ZrF_6 и K_2HfF_6, ректификацию летучих соединений ($ЭCl_4$ и др.), ионный обмен, селективную экстракцию, последний метод наиболее широко применяют в промышленности.

Металлические Zr и Hf получают натрийтермическим восстановлением $ЭCl_4$ или комплексных фторидов:

$$ЭCl_4 + 4Na \longrightarrow Э + 4NaF$$
$$K_2ЭF_6 + 4Na \longrightarrow Э + 2KF + 4NaF$$

Необходимость применения металлотермического восстановления галогенидов при получении Ti, Zr, Hf обусловлена очень большой прочностью их оксидов, нитридов, карбидов.

Ван Аркелем и де Буром (Голландия, 1924 г.) был разработан оригинальный метод получения очень чистого циркония — иодидная очистка, который в дальнейшем стал использоваться и для получения других элементных веществ высокой чистоты (Ti, Si, B и др.). Метод основан на использовании реакции:

$$Zr\,(к) + 2I_2\,(г) \underset{t}{\rightleftharpoons} ZrI_4\,(г)$$

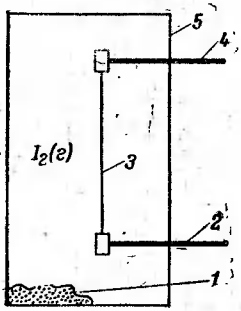


Рис. 3.100. Схема устройства для проведения иодидной очистки циркония:
1 — загрязненный металл (порошок); *2*, *4* — токоподводы; *3* — нагреваемая проволока из чистого Zr; *5* — камера.

Равновесие этой реакции при высокой температуре смещено влево, а при низкой — вправо (ΔS реакции меньше 0).

На рис. 3.100 показана схема устройства для проведения иодидной очистки. В камеру помещают подлежащий очистке цирконий в смеси с небольшим количеством иода. При слабом нагревании ($\sim 300\,°C$) образуется летучий ZrI_4, который разлагается на металлической проволоке из чистого циркония, нагреваемой током до 1300 °С. В результате на проволоке нарастает слой чистого циркония, а выделившийся иод поступает обратно в камеру и реагирует с новыми порциями циркония. Примеси остаются на дне камеры. В данной транспортной реакции происходит как бы «перегонка наоборот» — цирконий переносится (химической реакцией) из менее нагретых участков аппарата в зону сильного нагревания. Высокая чистота продукта обусловлена тем, что примеси, содержащиеся в исходном металле, либо не реагируют с I_2, либо образуют нелетучие иодиды.

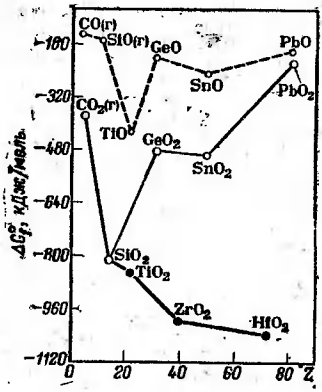
Бестигельной зонной плавкой металла, прошедшего иодидную очистку, получают титан особой чистоты, содержащий 99,9999% Ti.

4. Свойства. Ti, Zr, Hf — серебристо-белые ковкие металлы. При загрязнении O, N, H, C, B и другими примесями теряют пластичность, становятся твердыми и хрупкими. При нагревании сильно поглощают водород и азот, образуя гидриды и нитриды, поэтому сваривать их можно только аргоно-дуговой сваркой. Некоторые свойства Ti, Zr и Hf указаны в табл. 3.7.

Строение внешних электронных оболочек атомов рассматриваемых элементов Ti $3d^24s^2$, Zr $4d^25s^2$, Hf $4f^{14}5d^26s^2$. Не являясь аналогами германия, олова и свинца в состоянии $w = 0$, Ti, Zr и Hf проявляют черты сходства с ними в состоянии $w = 4$. На одном примере это показывает рис. 3.101. Из него также видно, что свойства соединений элементов в ряду C — Si — Ti — Zr — Hf изменяются монотонно (аналогичная закономерность наблюдается в III группе элементов, см. рис. 3.98).

Таблица 3.7. Некоторые свойства Ti, Zr, Hf

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Ti	1668	3260	4,51	$\varphi^\circ(Ti^{3+}/Ti) = -1{,}75$
Zr	1855	4330	6,51	$\varphi^\circ(Zr^{4+}/Zr) = -1{,}43$
Hf	2222	5400	13,31	$\varphi^\circ(Hf^{4+}/Hf) = -1{,}57$



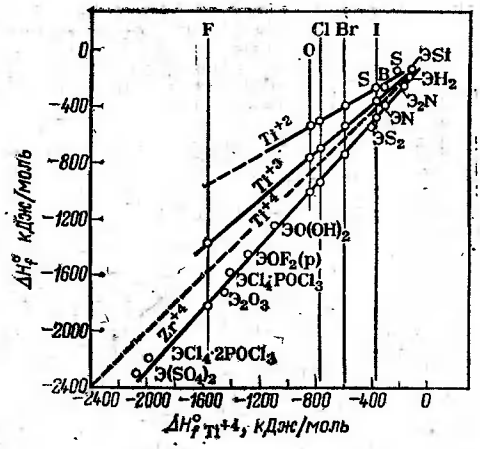


Рис. 3.101. Зависимость ставдартной энергии Гиббса образования оксидов и диоксидов элементов IV группы от порядкового номера элемента.

Рис. 3.102. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования кристаллических соединений Ti^{+4} и Zr^{+4}, Ti^{+3}, Ti^{+2}.

Если для элементов подгруппы IVA $w = 0, 2, 4$, то для элементов побочной подгруппы $w = 0, 2, 3, 4$. Соединений $Э^{+2}$ немного; они неустойчивы (особенно для Zr и Hf), легко окисляются на воздухе. Неустойчивость соединений Ti^{+2} в водном растворе обусловлена тем, что они окисляются водой, хотя кристаллический $TiCl_2$ устойчив даже при сравнительно высокой температуре ($\Delta G_f^\circ = -473$ кДж/моль). Соединения $Э^{+2}$ получают путем восстановления соединений $Э^{+3}$ и $Э^{+4}$.

Известно довольно много соединений Ti^{+3}, как простых, так и комплексных анионного и катионного типов обычно с координационным числом 6. Примером таких комплексов служит парамагнитный октаэдрический комплексный катион $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$; его строение было рассмотрено ранее (см. разд. 2.7).

Соединений Zr^{+3} и Hf^{+3} известно мало.

Наиболее многочисленны соединения $Э^{+4}$, как простые, так и координационные. Они наиболее стабильны.

Рис. 3.102 показывает, что энтальпии образования различных соединений титана и циркония уменьшаются по абсолютному значению при понижении степени окисления элемента и что изменение ΔH_f° (поэтому ΔG_f°) в сопоставляемых рядах $Ti^{+4} - Zr^{+4}$ (Ti^{+3}, Ti^{+2}) происходит закономерно.

Стабильность соединений $Э^{+2}$ и $Э^{+3}$ в пределах подгруппы IVБ снижается, а для соединений $Э^{+4}$ растет. Поэтому Ti^{+4} сравнительно легко восстанавливается до низшей степени окисления, а Zr и Hf почти во всех соединениях четырехвалентны. Этим элементы подгруппы IVБ отличаются от элементов подгруппы германия, для которых характерно усиление тенденции к переходу $Э^{+4} \rightarrow Э^{+2}$ с ростом порядкового номера элемента.

Титан, цирконий, гафний на холоду малоактивны; они весьма устойчивы на воздухе и в воде, что обусловлено образованием на поверхности металлов тонкой, но очень прочной пленки $ЭO_2$. При комнатной температуре Ti, Zr, Hf медленно реагируют с концентрированной HF (образуются TiF_3, $ЭF_4$, $H_2ЭF_6$) и смесью HF и HNO_3:

$$3Э + 18HF + 4HNO_3 \longrightarrow 3H_2ЭF_6 + 4NO + 8H_2O$$

Кроме того, Ti взаимодействует с горячими HCl (образуется $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$), H_2SO_4 [получается $Ti_2(SO_4)_3$] и HNO_3:

$$3Ti + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2TiO_3\downarrow + 4NO$$

При нагревании Ti, Zr, Hf становятся реакционноспособными и интенсивно реагируют с O_2 ($ЭO_2$), $Г_2$ ($ЭГ_4$), N_2 (ЭN), C (ЭC), S (TiS_2, ZrS_2) и другими веществами. Соединения Ti, Zr, Hf с O, H, N, C, Si, B и рядом других элементов имеют переменный состав, и приводимые при рассмотрении этих соединений формулы условны. Титан и цирконий взаимодействуют также с расплавленными щелочами:

$$Э + 4NaOH \longrightarrow Na_4ЭO_4 + 2H_2$$

Hf — с расплавом KHF_2:

$$Hf + 4KHF_2 \longrightarrow K_2HfF_6 + 2KF + 2H_2$$

При сильном нагревании Ti взаимодействует с водяным паром ($TiO_2 \cdot xH_2O$). По некоторым свойствам Ti^{+4} похож на Sn^{+4}. Так, TiO_2 (анатаз) изоморфен SnO_2, $TiCl_4$ и $SnCl_4$ — летучие жидкости с близкими т. кип. и ΔH фазовых переходов, легко гидролизующиеся, образующие сходные комплексные ионы и аддукты, в частности устойчивые соединения с эфирами. Однако соединения Sn^{+4} и Ti^{+4} сильно отличаются по прочности [для $SnCl_4$ (ж) $\Delta G_f^\circ = -458$ кДж/моль, для $TiCl_4$ (ж) $\Delta G_f^\circ = -738$ кДж/моль].

Для каждого элемента с ростом степени окисления w усиливается кислотная активность оксидов. Так, TiO — основной оксид (растворяется в разбавленных кислотах), TiO_2 — амфотерный оксид, с небольшим преобладанием кислотных свойств:

$$TiO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow TiOSO_4 + H_2O$$

$$TiO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2TiO_3 + H_2O$$

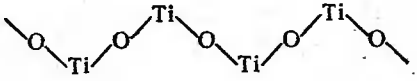
При переходе от Ti к Hf основные свойства оксидов усиливаются.

Повышение w отвечает уменьшению степени ионности связи. Так, если $ЭГ_2$ (например, $TiCl_2$) сходны с солями, то $ЭГ_3$ ($TiCl_3$) имеют менее ионный характер, подвергаются частичному гидролизу, а $ЭГ_4$ ($TiCl_4$) близки к ковалентным соединениям, легкоплавки (их расплав не проводит ток) и подвергаются значительному гидролизу.

С ростом w элементов подгруппы IVБ усиливается тенденция к комплексообразованию. Так, если для Ti^{+2} известно несколько координационных соединений, то для Ti^{+4} их много.

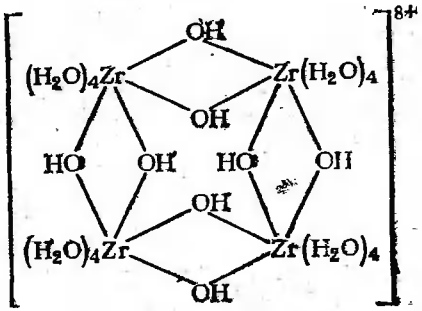
Склонность $Э^{+4}$ к гидролизу велика, но в пределах подгруппы IVБ снижается (в связи с усилением основных свойств). Так, Ti^{+4} в разбавленных растворах практически полностью гидролизуется (образуется $TiO_2 \cdot xH_2O$), а Zr^{+4} и Hf^{+4} подвергаются лишь частичному гидролизу с образованием оксосолей, содержащих группы ZrO^{+2} (цирконил), HfO^{+2} (гафнил), а также $Zr_2O_3^{+2}$ (дицирконил) и $Hf_2O_3^{+2}$ (дигафнил).

При неполном гидролизе растворимых соединений Ti^{+4} образуются соли титанила, содержащие группировку $(TiO)_n^{+2n}$, имеющую цепное строение:



Прочность титанильной и аналогичных групп обусловлена образованием донорно-акцепторных связей $Э \leftarrows O$ за счет незаполненной *d*-ячейки атома Э и свободной электронной пары атома O.

Гидролиз производных Zr^{+4} и Hf^{+4} сопровождается также образованием многоядерных комплексов, например, установлено, что в кристаллической решетке $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ содержатся катионы $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, имеющие строение



5. Соединения. Металлоподобные гидриды титана, циркония и гафния получают нагреванием порошкообразных металлов в атмосфере водорода. Это нестехиометрические соединения, состав наиболее богатых водородом фаз близок к выражаемому формулами $ЭH_2$. Золотистый монооксид титана TiO образуется при высокотемпературном восстановлении TiO_2 (действием Mg, Zn, C, Ti) или нагреванием TiC с ZnO. Монооксид титана растворяется в H_2SO_4:

$$2TiO + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ti_2(SO_4)_3 + H_2 + 2H_2O$$

Нерастворимый в воде черный гидроксид $Ti(OH)_2$ получают по реакции $TiГ_2$ со щелочами. Это сильный восстановитель, медленно реагирует с водой

$$2Ti(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Ti(OH)_3 + H_2$$

Известны TiF_2 и ZrF_2. Дифторид титана устойчив, дифторид циркония при нагревании диспропорционирует ($Zr + ZrF_4$). Дихлорид титана $TiCl_2$ получают восстановлением Ti^{+4} (в растворе) действием амальгамы натрия на хлорид титанила $TiOCl_2$. Дихлорид титана легко окисляется, в воде постепенно разлагается:

$$3TiCl_2 + 3H_2O \longrightarrow 2TiCl_3 + H_2TiO_3 + 2H_2$$

Менее стабильный $ZrCl_2$ образуется при нагревании Zr в среде газообразного $ZrCl_4$.

$ЭBr_2$ получают при нагревании $ЭBr_3$, при более высокой температуре $ЭBr_2$ переходят в $Э + ЭBr_4$. Иодид титана TiI_2 образуется при диспропорционировании TiI_3 и восстановлении TiI_4 (под действием Al). Дииодид циркония ZrI_2 неустойчив (разлагается на Zr и ZrI_4). Дииодид гафния HfI_2 не получен.

Известен также сульфид TiS, образующийся при восстановлении TiS_2 и Ti_2S_3 (под действием H_2), а также $TiCl_4$ (под действием H_2S).

Соединения Ti^{+3} образуются при действии на кристаллические соединения Ti^{+4} водорода при нагревании; в растворе соединения Ti^{+3} получают восстановлением Ti^{+4} активными металлами в кислой среде или на катоде. Так, $TiCl_3$(р) получают по реакции:

$$2TiOCl_2 + Zn + 4HCl \longrightarrow 2TiCl_3 + ZnCl_2 + 2H_2O$$

Ион Ti^{+3}(р) имеет красно-фиолетовую окраску (в водном растворе образуется аквакомплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Соединения Ti^{+3} медленно восстанавливают H_2O, при этом образуются H_2 и соединения Ti^{+4}.

Оксид Ti_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением TiO_2 (с помощью C) или по реакции:

$$3TiO_2 + TiCl_4 + 2H_2 \xrightarrow{t} 2Ti_2O_3 + 4HCl$$

При нагревании Ti_2O_3 на воздухе и кипячении с HNO_3 он переходит в TiO_2. Оксиды Zr_2O_3 и Hf_2O_3 неизвестны.

При обработке растворов соединений Ti^{+3} щелочью образуется фиолетовый гидроксид $Ti(OH)_3$. Это вещество легко окисляется:

$$4Ti(OH)_3 + O_2 \longrightarrow 4H_2TiO_3 + 2H_2O$$

Получены галогениды $TiГ_3$, $ZrГ_3$ и $HfBr_3$. Фторид TiF_3 образуется при растворении титана в HF(р) или при высокотемпературном восстановлении TiF_4 (под действием Si, Mg), $TiCl_3$ — при восстановлении $TiCl_4$ (под действием H_2), $ZrCl_3$ — при восстановлении $ZrCl_4$ (под действием алюминия). При нагревании $TiCl_3$ диспропорционирует (на $TiCl_2 + TiCl_4$), легко реагирует с $Г_2$, образуя $TiГ_4$, окисляется во влажном воздухе:

$$2TiCl_3 + 4H_2O \longrightarrow 2TiO_2 + 6HCl + H_2$$

$TiBr_3$ образуется при растворении титана в концентрированной кислоте HBr или при восстановлении $TiBr_4$ цинком в кислой среде. $ZrBr_3$ получают восстановлением $ZrBr_4$ (под действием Al, H_2),

$HfBr_3$ — восстановлением $HfBr_4$ (под действием Al, H_2). Иодид TiI_3 образуется при электрохимическом восстаиовлении TiI_4 в растворе, содержащем HI.

Известен также ряд других соединений Ti^{+3}, в их числе Ti_2S_3 (образуется при взаимодействии TiS_2 с H_2 или TiO_2 с H_2S при сильном нагревании), сульфат, ряд комплексных соединений, например $K_3[TiCl_6]$, и др.

Соединения Zr^{+3} и Hf^{+3} менее стойки, чем соединения Ti^{+3}. Хлорид $ZrCl_3$ (так же как и $ZrCl_2$) существует только в сухом состоянии.

Соединения $Э^{+4}$ подгруппы IVБ наиболее устойчивы и имеют наибольшее практическое значение. $Э^{+4}$ встречаются в виде гидратированных катионов $Э^{+4}$, групп $ЭО^{+2}$, $Zr_2O_3^{+2}$, анионов $ЭО_3^{2-}$(Ti, Zr), $ЭО_4^{4-}$(Ti, Zr), $ЭF_6^{2-}$, $ЭCl_6^{2-}$(Ti, Zr), $ZrBr_6^{2-}$, $[Э(SO_4)_3]^{2-}$ и некоторых других.

Диоксиды $ЭO_2$ получают прокаливанием $H_2ЭO_3$ и некоторых солей, содержащих $ЭO^{2+}$.

В пределах подгруппы IVБ наблюдается усиление основных свойств $ЭO_2$ и ослабление их окислительной активности. Так, TiO_2 растворяется в концентрированной H_2SO_4 (образуется $TiOSO_4$), в расплавах M^+OH и $M_2^+CO_3$ (образуются мета- и ортотитанаты $M_2^+TiO_3$, $M_4^+TiO_4$), реагирует с оксидами MO ($M^{2+}TiO_3$). Оксид циркония ZrO_2 растворяется в концентрированной HF (образуется ZrF_4) и в расплавах M^+OH и $M_2^+CO_3$ (образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$). Слабокислотный характер ZrO_2 проявляется также в способности коллоидного гидроксида Zr^{+4} адсорбировать щелочи. Все гидратированные $ЭO_2$ побочной подгруппы (в отличие от оксидов элементов главной подгруппы) образуют сравнительно устойчивые пероксидные соединения.

Известны студнеобразная амфотерная ортотитановая (α-титановая) H_4TiO_4 и более инертная метатитановая (β-титановая) H_2TiO_3 кислоты (приведенные формулы приблизительны). Первая кислота образуется при обработке M^+OH и $M_2^+CO_3$ соединений Ti^{+4}, а также при низкотемпературном гидролизе $TiCl_4$, вторая — при нагревании α-титановой кислоты, путем высокотемпературного гидролиза $TiCl_4$, а также при взаимодействии $TiCl_4$ с различными гидролизующимися веществами в растворе, например:

$$TiCl_4 + 2(NH_4)_2S + 3H_2O \longrightarrow H_2TiO_3 + 4NH_4Cl + 2H_2S$$

H_4TiO_4 и H_2TiO_3 — очень слабые кислоты. α-Титановая кислота растворяется в неорганических кислотах, а H_2TiO_3 — только в HF и при нагревании в концентрированной H_2SO_4. При длительном хранении H_4TiO_4 переходит в H_2TiO_3. При сплавлении со щелочами H_2TiO_3 образует в зависимости от количества MOH орто-, мета- или полититанаты.

Амфотерная α-циркониевая кислота (гидроксид циркония) $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ($x \geq 1$) получается при обработке на холоду растворов

солей Zr^{+4} щелочью, $(NH_4)_2S$ и другими веществами; β-циркониевая кислота (гидроксид цирконила) $ZrO(OH)_2$ образуется при кипячении α-кислоты или при нагревании раствора солей Zr^{+4} со щелочами, а также путем гидролиза $M_2^+ZrO_3$. Сплавлением ZrO_2 с избытком M+OH получают ортоцирконаты $M_4^+ZrO_4$, при недостатке M+OH образуются метацирконаты $M_2^+ZrO_3$ и различные полицирконаты. Гидроксид $Hf(OH)_4$ образуется при глубоком высокотемпературном гидролизе солей Hf^{+4}, а также при их взаимодействии со щелочами. Большинство титанатов, цирконатов и гафнатов нерастворимы в воде, те же, которые хорошо растворимы, подвергаются практически полному гидролизу.

Монопероксокислоты $H_4ЭO_5$ получают при взаимодействии H_2O_2 с растворами солей, содержащих $Э^{+4}$. На реакции

$$TiOSO_4 + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{желто-оранжевый}}{H_4TiO_5} + H_2SO_4$$

основано колориметрическое определение титана. Известны и другие пероксосоединения, в частности $K_2[Э(O_2)(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Галогениды $ЭГ_4$ образуются при взаимодействии металлов с галогенами. Однако для их получения удобнее пользоваться другими реакциями, в частности высокотемпературными процессами:

$$ЭO_2 + 2C + 2Г_2 \longrightarrow ЭГ_4 + 2CO \quad (Г = Cl, Br)$$
$$ЭC + 2Г_2 \longrightarrow ЭГ_4 + C \quad (Г = Cl, Br, I)$$

Тетрафторид циркония ZrF_4 получают по реакции:

$$(NH_4)_2ZrF_6 \xrightarrow{t} ZrF_4 + 2NH_3 + 2HF$$

Все $ЭГ_4$ ($Г = Cl, Br, I$) в растворах сильно гидролизуются:

$$TiCl_4 \underset{}{\overset{+H_2O}{\rightleftharpoons}} TiOCl_2 \overset{+2H_2O}{\rightleftharpoons} H_2TiO_3 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_4TiO_4$$

В очень концентрированных растворах $ЭГ_4$ образуют комплексы с НГ:

$$TiCl_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2TiCl_6$$

Галогениды $ЭГ_4$ элементов подгруппы IVB — активные кислоты Льюиса, склонны к реакциям присоединения, образуют аддукты с другими веществами, например $TiГ_4 \cdot POCl_3$, $TiГ_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Известно много галогенкомплексных соединений $M_2^+[TiГ_6]$ ($Г = F, Cl, Br$), $M^{2+}[TiF_6]$, $M_2^+[ZrF_6]$, $M_3^+[ZrF_7]$, $M_4^+[ZrF_8]$, $M_2^+[HfF_6]$, $M_4[HfF_8]$. Указанные соли получают взаимодействием $ЭГ_4$ с M+Г и $M^{+2}Г_2$. Устойчивость $H_2[ЭГ_6]$ растет при переходе от Ti к Hf и снижается при переходе от F к I.

Известны оксогалогениды (соединения титанила, цирконила), например $ZrOГ_2$, и соединения дицирконила и дигафнила $Э_2O_3Г_2$,

например $Zr_2O_3Г_2$ (Г = Cl, Br). Их получают различными способами, в частности гидролизом соответствующих $ЭГ_4$:

$$TiCl_4 + H_2O \longrightarrow TiOCl_2 + 2HCl$$
$$2ZrOCl_2 + H_2O \longrightarrow Zr_2O_3Cl_2 + 2HCl$$

или, например, при концентрировании раствора, полученного по реакции

$$Hf(OH)_4 + 2HCl + 5H_2O \longrightarrow HfOCl_2 \cdot 8H_2O$$

Соли титанила и цирконила устойчивы в кислой среде, в нейтральной среде выпадают осадки ортокислот $H_4ЭO_4$, а при кипячении — метакислот $H_2ЭO_3$:

$$TiOSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{t} H_2TiO_3 + H_2SO_4$$

Сульфиды TiS_2 и ZrS_2 образуются при взаимодействии металлов с S, при сильном нагревании $ЭO_2$ с CS_2 и $ЭCl_4$ с H_2S.

Нитриды ЭN можно получить не только прямым синтезом, но и высокотемпературным взаимодействием ЭС с N_2, $ЭO_2$ с С и N_2. Химически инертный нитрид титана лишь при сильном нагревании реагирует с водяным паром и щелочами:

$$2TiN + 4H_2O \longrightarrow 2TiO_2 + 2NH_3 + H_2$$
$$2TiN + 4KOH + 2H_2O \longrightarrow 2K_2TiO_3 + 2NH_3 + H_2$$

Карбиды ЭС получают высокотемпературным синтезом и взаимодействием $ЭO_2$ с углеродом. Карбиды при высокой температуре становятся реакционноспособными, например:

$$2TiC + N_2 + H_2 \longrightarrow 2TiN + C_2H_2$$

Бориды $ЭB_2$ получают прямым синтезом. Известны ZrB и ZrB_4. Борид гафния HfB_2 получен при взаимодействии $HfCl_4$ с BCl_3 (или BBr_3) и H_2:

$$HfCl_4 + 2BCl_3 + 5H_2 \xrightarrow{t} HfB_2 + 10HCl$$

Нитриды, карбиды и бориды Ti, Zr, Hf тверды, тугоплавки и химически стойки.

6. Применение. Титан очень важный конструкционный материал для современной техники. Титан и его сплавы отличаются высокой прочностью, легкостью, тугоплавкостью, химической стойкостью при обычной температуре. Титан используют в качестве легирующей добавки и как вещество, связывающее кислород, азот, водород и другие примеси в металле в малорастворимые соединения (последние удаляются в шлак). Ферротитан добавляют в специальные марки сталей для повышения их коррозионной стойкости и механической прочности при высоких температурах [ферротитан получают алюмотермическим восстановлением (флюс CaO) предварительно обожженного (для удаления серы) концентрата $FeTiO_3$]. Устройства, изготовленные из титана и его сплавов,

сохраняют работоспособность при высоких и очень низких температурах, во влажном воздухе и в морской воде. Уникальную коррозионную стабильность титана можно показать на следующем примере: пластинка из него, находившаяся в течение 10 лет в морской воде, совершенно не подвергалась разрушению; в этом отношении титан по стойкости не уступает платине. Сплавы титана используют в сверхзвуковых самолетах, так как сплавы алюминия при больших скоростях нагреваются от трения о воздух и утрачивают механическую прочность.

Высокая прочность титана и его исключительная инертность по отношению к плазме крови и веществам, вырабатываемым организмом человека, делают его незаменимым материалом для протезирования (протезы костей, арматура искусственных сердечных клапанов и др.).

Очень твердые материалы на основе TiC (в сочетании с WC) идут на изготовление твердых сплавов (сверла, резцы и т. д.). TiC применяют для удаления кислорода из стали, TiN — для шлифовки драгоценных камней. Из TiB_2 и его сплавов изготавливают детали турбин, турбогенераторов и ракет. TiO_2 — катализатор во многих органических синтезах. Белила на основе TiO_2 характеризуются высокой прочностью, кислотостойкостью и светостойкостью; они обладают удвоенной кроющей способностью по сравнению с цинковыми белилами и в отличие от свинцовых белил не ядовиты и не темнеют под действием H_2S. Лакокрасочная промышленность потребляет около 60% производимой TiO_2. Широко применяется TiO_2 как пигмент для пластмасс, эмалей, как добавка к керамике, фарфору и ситаллам. Кристаллический рутил (TiO_2) используют для изготовления ювелирных изделий. $BaTiO_3$ применяют для изготовления электрических конденсаторов большой емкости (он обладает очень высокой диэлектрической проницаемостью). Соли титана употребляют в качестве протравы тканей и кожи; их применение в качестве дубителей основано на склонности к комплексообразованию с многоосновными органическими кислотами.

Хлорид титана в смеси с триэтилалюминием является катализатором полимеризации этилена (катализатор Циглера и Натта).

Цирконий является конструкционным материалом для ядерных реакторов. Это обусловлено его высокой прочностью, коррозионной стойкостью и очень малым сечением захвата нейтронов. Гафний, обычно сопутствующий цирконию, наоборот, весьма активно поглощает нейтроны. Поэтому необходима глубокая очистка циркония от гафния, что представляет трудную задачу.

ZrC используют для резки стекол и шлифовки. Оксид ZrO_2 (т. пл. 2850 °C) — высокоогнеупорный материал, обладающий небольшим коэффициентом расширения и низкой электропроводностью; он чрезвычайно устойчив (как термически, так и химически). Разработана технология получения фианитов — крупных, совершенно прозрачных кристаллов ZrO_2 с примесью HfO_2 (назва-

ны в честь Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР — ФИАН). Фианиты имеют очень высокий показатель преломления, тверды, прочны и исключительно химически стойки. Их применяют в технике и для изготовления украшений.

Гафний применяют для изготовления регулировочных стержней и защитных устройств атомных реакторов. Сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC, наиболее тугоплавок из твердых веществ (т. пл. 3990 °С), изделия из этого материала обладают максимальной термостойкостью.

Дополнение

$w = 0$

Для Ti, Zr, Hf известны формы α — (реш. Mg) и β — (реш. α-Fe), температура перехода $\alpha \rightarrow \beta$ равна соответственно 882, 862, 1950 °С.

Халькогениды $TiЭ$ (к) ($Э = S — Te$); $Ti_2Э_3$ (к), $TiЭ_2$ (к) обладают металлической проводимостью; $Zr_2Э_3$ (к) и $ZrЭ_2$ (к) — полупроводники; $Hf_2Э_3$, HfS_2 — диэлектрики.

Нитриды. TiN (к), ZrN (к), HfN (к) — реш. NaCl, бронзового цвета, т. пл. соответственно 3200, 2950, 2980 °С, очень тверды, обладают металлической проводимостью; Zr_4N (к), Zr_3N_4 (к).

Карбиды. TiC, ZrC, HfC — реш. NaCl, т. пл. соответственно 3250, 3735, 3890 °С, очень тверды, обладают металлической проводимостью.

$w = +1$

ZrCl (к), HfCl (к) — черные, реш. слоистая графитоподобная, слои имеют строение ...MMClClM...

$w = +2$

Оксид $TiO_{1\pm x}$ — реш. NaCl, т. пл. 1750 °С.

Галогениды. $TiГ_2$ ($Г = Cl — I$) (к) — черные, реш. CdI_2; ZrF_2 (к), $ZrCl_2$ (к) — черный; ZrI_2 (к) — черный.

$Ti(C_5H_5)_2$ — темно-зеленый, т. пл. 173 °С, сэндвич; при действии N_2 образуется $[Ti(N_2)(C_5H_5)_2]_2$. $Ti(C_5H_5)_2(CO)_2$ — красный, т. пл. 90 °С (с разл.).

$w = +3$

Ti_2O_3 — фиолетоный, реш. корунда, т. пл. ~1900 °С.

Галогениды. TiF_3 (к) — фиолетовый, при 950 °С разл. на Ti и TiF_4; $TiCl_3$ (к) — фиолетовый, возг. при 400 °С; $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ (к); $TiBr_3$ (к) — черный; $TiBr_3 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 115 °С; TiI_3 (к) — черный; $ZrCl_3$ (к) — темно-зеленый; $ZrBr_3$ (к) — черный; ZrI_3 (к) — темно-фиолетовый; HfI_3 (к) — черный.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_3$ (к) — зеленый, возг.; $Ti(C_5H_5)_2Cl$ — коричневый, т. пл. 283 °С.

Цианотитанат калия $K_4[Ti(CN)_6]$ (к).

Соли титана(III). $Ti_2(SO_4)_3$ (к) — зеленый; квасцы $MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($M = Rb, Cs$) — красные.

$w = +4$

Рутил TiO_2 — т. пл. 1870 °С, т. кип. ~3000 °С; перовскит $CaTiO_3$ (рис. 3.103), HfO_2 — т. пл. 2900 °С.

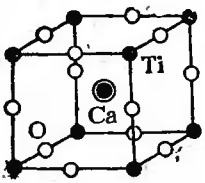


Рис. 3.103. Структура перовскита.

Галогениды. TiF_4 (к) — т. кип. 283 °С; $TiF_4 \cdot 2H_2O$; $TiCl_4$ — т. пл. —23 °С, т. кип. 136 °С; $TiBr_4$ — желтый, т. пл. 40 °С, т. кип. 231 °С, TiI_4 — т. пл. 150 °С т. кип. 377 °С.

ZrF_4, $ZrCl_4$, $ZrBr_4$, ZrI_4 — соответственно т. возг. 903, 331, 357, 431 °С т. пл. (под давлением) 912, 437, 450, 499 °С.

HfF_4 — т. пл. 1025 °С; $HfCl_4$ — т. пл. 432 °С, т. возг. 317 °С; $HfBr_4$ — т. пл. 420 °С, т. возг. 322 °С; HfI_4 — т. возг. 392 °С.

$Ti(ClO_4)_4$ — т. пл. 85 °С, разл. при 110 °С; $Ti(SO_4)_2$ (к); $Ti(NO_3)_4$ — т. пл. 58 °С.

Соли титанила. $TiO(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $TiOSO_4 \cdot H_2O$; $TiO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$; $TiOF_2$ — желтый, разл. при 146 °С на TiO_2 и TiF_4; $TiOCl_2$ — желтый, разл. при 180 °С; $TiOI_2$ — коричневый разл. при 105 °С; $TiO(NCS)_2 \cdot 2H_2O$ — красный.

Соли цирконила, гафнила. $ZrO(C_2O_4) \cdot nH_2O$; $HfO(C_2O_4) \cdot nH_2O$ — мало р. в H_2O; $ZrO(ClO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Соли дицирконила и дигафнила. $Zr_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; $Hf_2O_3(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$; $Zr_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$; $Hf_2O_3Cl_2 \cdot 5H_2O$. Реш. солей титанила, цирконила и гафнила состоит из полимерных цепей —Э—О—Э—О, связанных анионами; вокруг атомов Э находятся атомы О из данной и соседних цепей, образуя октаэдр $[TiO_6]$, восьмивершинники (антипризмы или додекаэдры) $[ZrO_8]$ и $[HfO_8]$ (атомы О в них принадлежат также анионам или молекулам H_2O). Индивидуальные «ильные» ионы $(ЭО)^{2+}$ (Э = Ti, Zr, Hf) не существуют ни в кристаллических решетках, ни в растворах. Соли Zr^{+4} и Hf^{+4}. $Zr(IO_3)_4$ (к), $Hf(IO_3)_4$ (к) мало р. в H_2O.

Сэндвичи. $Ti(C_5H_5)_2Г_2$ (Г = Cl, Br) (к) — красные; $Ti(C_5H_5)_4$. Аналогичные соединения образуют Zr и Hf.

8.3. ПОДГРУППА VБ (ВАНАДИЙ, НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ПРОТАКТИНИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VБ характерна степень окисления +5. Практическое применение находят в основном соединения ванадия: V_2O_5, ванадаты $NaVO_3$, NH_4VO_3.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: V 0,015%, Nb $1 \cdot 10^{-3}$%, Ta $2 \cdot 10^{-4}$%, Pa $1 \cdot 10^{-10}$%. Ванадий, ниобий, тантал — рассеянные элементы, являющиеся, в основном, примесями к различным рудам, содержащим Fe, Ti, Pb и другие элементы. Важнейшими минералами, содержащими V, Nb, Ta, являются патронит $VS_{2-2,5}$, ваниадинит $3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ (свинцово-ванадиевый аналог апатита, изоморфен апатиту), колумбит $Fe(NbO_3)_2$, танталит $Fe(TaO_3)_2$ (часто встречаются изоморфные смеси колумбита и танталита, содержащие наряду с Fe^{+2} также Mn^{+2}). Соединения ванадия сопутствуют железным рудам, фосфоритам и апатитам. Похожие по свойствам соединения ниобия и тантала обычно встречаются вместе. В очень небольших количествах V входит в состав животных и растительных организмов — это микроэлемент, необходимый для их жизнедеятельности.

3. Получение. Примерно половину всего производимого ванадия получают при переработке железных ванадийсодержащих руд. Руду обогащают гравитационным или магнитным методом,

затем в доменном процессе большая часть ванадия переходит в чугун. При производстве стали из ванадистого чугуна получают шлаки, содержащие $FeVO_4$. Шлак прокаливают с NaCl в присутствии кислорода воздуха:

$$4FeVO_4 + 4NaCl + O_2 \longrightarrow 4NaVO_3 + 2Fe_2O_3 + 2Cl_2$$

Действуя на образовавшийся метаванадат натрия разбавленной серной кислотой, получают V_2O_5. Иначе извлекают соединения ванадия из других руд. Однако в большинстве случаев продуктом их переработки является V_2O_5. Применяют и гидрометаллургические методы — извлекают соединения V из водных растворов, получающихся при измельчении руд.

Для получения металлического V восстанавливают V_2O_5 алюминием или VCl_3 жидким магнием. Наиболее чистый металл получают иодидным методом, по которому происходит термическое разложение VI_2.

Трудность выделения чистого V привела к широкому применению феррованадия, получаемого восстановлением ферросилицием метаванадата кальция (или смеси оксидов ванадия и железа в присутствии CaO):

$$Ca(VO_3)_2 + n\text{Fe} \cdot m\text{Si} \longrightarrow \underset{\text{феррованадий}}{V \cdot n\text{Fe}} + \underset{\text{шлак}}{CaO \cdot mSiO_2}$$

Поскольку содержание ниобия и тантала в природных рудах мало, прежде всего руды обогащают различными методами (гравитационным, магнитным, флотационным и химическими). Полученные концентраты перерабатывают, отделяют вначале соединения W, Sn, Fe, Mn, Pb и другие примеси, а затем разделяют соединения Nb и Ta, используя для этого различные методы: дробную кристаллизацию комплексных фторидов, ректификацию галогенидов, селективную экстракцию органическими растворителями и др.

Металлический Nb получают нагреванием при 1700 °C смеси NbC с Nb_2O_5 при пониженном давлении (100—1000 Па) для удаления образующегося CO. Проводят также металлотермическое восстановление K_2NbF_7 (восстановители Na, K), Nb_2O_5 (восстановитель Al), электролиз расплавов K_2NbF_7 с добавкой KCl и NaCl. По всем методам, кроме алюмотермического, образуется порошкообразный Nb, который прессуют и затем плавят в вакуумно-дуговых печах. Так получают монолитный металл. При алюмотермическом восстановлении образуется сплав Nb — Al, из которого Al удаляют с помощью вакуумной переплавки. Для получения особо чистого ниобия проводят бестигельную зонную плавку мощным пучком электронов. Аналогично получают металлический тантал. При электролизе расплава K_2TaF_7 в него добавляют Ta_2O_5.

4. Свойства. V, Nb, Ta, Pa — серебристо-белые металлы (при окислении поверхности они приобретают темную окраску). V, Nb,

Та обладают высокой механической прочностью, при загрязнении (O, N, C, B, H и другими примесями) становятся хрупкими вследствие образования соединений переменного состава. Протактиний радиоактивен. Изотопы $^{234}_{91}Pa$ и $^{231}_{91}Pa$ образуются при радиоактивном распаде соответственно $^{238}_{92}U$ и $^{235}_{92}U$. Некоторые свойства V, Nb, Ta, Pa указаны в табл. 3.8.

Таблица 3.8. Некоторые свойства V, Nb, Ta, Pa

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
V	1950	3309	6,11	$\varphi(V^{2+}/V) = -1,175$
Nb	2468	5127	8,57	
Ta	2996	5300	16,65	
Pa	~1870		15,37	$\varphi^\circ(Pa^{5+}/Pa) = -1,0$

Строение внешних электронных оболочек атомов: V $3d^34s^2$, Nb $4d^45s^1$, Ta $4f^{14}5d^36s^2$ (у Nb происходит «провал» электрона). Эти элементы проявляют все степени окисления от 0 до +5. Рост w отвечает усилению кислотных свойств и усилению тенденции к образованию комплексных соединений. Так, VO — основной оксид, растворяющийся в разбавленных кислотах [ему соответствует основание $V(OH)_2$], а V_2O_3 амфотерный оксид, малорастворимый в кислотах, у VO_2 основные свойства еще преобладают над кислотными [$V(OH)_4$ очень слабое основание], у V_2O_5, наоборот, преобладают кислотные свойства, это ангидрид слабой кислоты HVO_3.

Сравнение (в пределах периода) однотипных соединений элементов данной и предыдущей подгрупп показывает, что первые являются более кислотными. Так, V_2O_5 реагирует с основаниями легче, чем TiO_2.

При комнатной температуре на металлы подгруппы VБ не действуют химические реагенты, вода и воздух; при нагревании они взаимодействуют с O_2 (с образованием $Э_2O_5$), с галогенами (VF_5, VCl_4, VBr_3, VI_3), с S, N_2, C и другими веществами. В порошкообразном состоянии V, Nb и Ta реагируют при высокой температуре с водяным паром с выделением H_2. Ванадий более реакционноспособен, чем ниобий и таитал. Так, при комнатной температуре ванадий растворяется в HF (VF_3), в концентрированной HNO_3 (VO_2NO_3), в царской водке (VO_2Cl), при нагревании — в концентрированной H_2SO_4 ($VOSO_4$), в расплавленных щелочах, карбонатах и нитратах щелочных металлов (ванадаты); Nb и Ta реагируют с HF очень медленно, они растворяются в смеси HF с HNO_3:

$$3Э + 5HNO_3 + 21HF \longrightarrow 3H_2ЭF_7 + 5NO + 10H_2O$$

а также (в присутствии воздуха) в расплавленных щелочах:

$$4Э + 5O_2 + 12KOH \longrightarrow 4K_3ЭO_4 + 6H_2O$$

В пределах подгруппы VB наблюдается ослабление кислотной активности высших оксидов $Э_2O_5$. Соединения V^{+5} наиболее кислотные и в этой степени окисления более всего проявляют склонность к образованию изополисоединений. Известен ряд комплексов $Э^{+5}$. К ним относятся, в частности, фторидные и оксофторидные ацидокомплексы, координационные числа в них увеличиваются от ванадия (к. ч. = 6) к танталу (максимальное к. ч. = 8).

Стабильность $w = +5$ для элементов подгруппы VB возрастает при переходе от V к Ta. Например, реакция восстановления $Э^{+5}$ цинком в кислой среде (H_2SO_4) легко протекает с V^{+5}, причем V^{+5} восстанавливается до V^{+2}.

$$\underset{\text{желтый}}{V^{+5}O_3^-} \longrightarrow \underset{\text{синий}}{V^{+4}OSO_4} \longrightarrow \underset{\text{зеленый}}{V_2^{+3}(SO_4)_3} \longrightarrow \underset{\text{фиолетовый}}{V^{+2}SO_4}$$

В тех же условиях Nb^{+5} восстанавливается до Nb^{+3}, а с Ta^{+5} аналогичная реакция не идет.

Наиболее устойчивы соединения $Э^{+5}$, и они наиболее многочисленны. Вещества, содержащие $Э^{+2}$, $Э^{+3}$ и $Э^{+4}$, часто получают восстановлением соответствующих соединений $Э^{+5}$. Соединения низших степеней окисления элементов подгруппы VB, наоборот, легко окисляются, причем тенденция к окислению в ряду V — — Nb — Ta усиливается. Так, если VBr_3 устойчив в водном растворе, то $NbBr_3$ восстанавливает H_2O:

$$2NbBr_3 + (x + 5)H_2O \longrightarrow Nb_2O_5 \cdot xH_2O + 6HBr + 2H_2$$

Снижением склонности к проявлению низших w объясняется и уменьшение числа соответствующих соединений в ряду V — Nb — — Ta.

Известно много соединений элементов подгруппы VB переменного состава (соединения внедрения — гидриды, нитриды, карбиды, силициды, бориды). Многие галогениды ниобия и тантала с $w = 2, 3, 4$ кластерного типа. Например Nb_6I_{11} содержит кластерный ион $Nb_6I_8^{3+}$.

V, Nb и Ta образуют пероксидные соединения, их устойчивость в пределах подгруппы растет.

Сходное электронное строение, близость атомных и ионных радиусов, обусловленная лантаноидным сжатием, приводит к большому сходству ниобия и тантала (рис. 3.104), в частно-

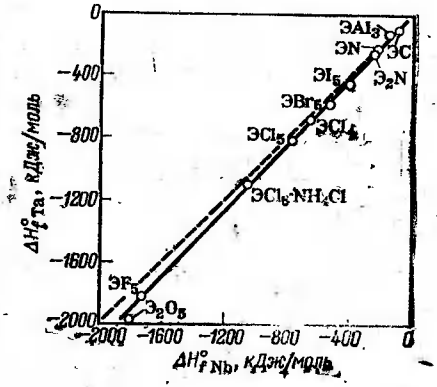


Рис. 3. 104. Взаимосвязь между стандартными энтальпиями образования некоторых кристаллических соединений Nb и Ta.

Пунктирная прямая отвечает равным значениям ΔH° образования аналогичных соединений обоих элементов.

сти, к существованию многочисленных изоморфных соединений.

5. Соединения. С водородом V, Nb, Ta не дают стехиометрических соединений, но легко образуют твердые растворы. Так, 1 об. ч. Nb при комнатной температуре поглощает более 800 об. ч. H_2. Получены также нестехиометрические металлоподобные фазы, состав которых близок к выражаемому формулами ЭН и $ЭH_2$.

Известно сравнительно мало веществ, содержащих $Э^{+2}$; наиболее устойчивы из них соединения V^{+2}. Соединения V^{+2} похожи по свойствам на соединения Ti^{+2} и Cr^{+2}; они очень легко окисляются.

Монооксид ванадия VO получают восстановлением V_2O_5 водородом при 1700 °С, NbO и TaO — восстановлением $Э_2O_5$ углеродом при 1100 °С и при пониженном давлении. VO — соединение переменного состава ($VO_{0,85-1,25}$); он растворяется в разбавленных кислотах с образованием соответствующих солей, содержащих октаэдрические комплексные катионы $[V(H_2O)_6]^{2+}$ с электронной конфигурацией d^3. При обработке этих солей щелочью выпадает осадок $V(OH)_2$, легко окисляющийся на воздухе.

Галогениды $VГ_2$ (Г = Cl, Br, I) получают нагреванием $VГ_3$. При этом происходят реакции диспропорционирования:

$$2VГ_3\,(к) \longrightarrow VГ_2\,(к) + VГ_4\uparrow$$
$$2VГ_3\,(к) \longrightarrow 2VГ_2\,(к) + Г_2\uparrow$$

Наиболее изучен дихлорид ванадия VCl_2. Это сильный восстановитель:

$$3VCl_2 + 2CO_2 \xrightarrow{t} 2VOCl + VCl_4 + 2CO$$

В растворе VCl_2 медленно окисляется водой:

$$2VCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2VOCl + 2HCl + H_2\uparrow$$

Соединений $Э^{+3}$ известно больше, особенно много соединений V^{+3}. Последние встречаются как в виде катионных (V^{+3}, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(H_2O)_4Cl_2]^{+}$, VO^{+}), так и в виде анионных ($[VF]^{3-}$, $[V(SO_4)_2]^{-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$) соединений. Соединения V^{+3} легко окисляются.

Соединений Nb^{+3} и Ta^{+3} известно мало, они представлены в основном галогенидами, многие из которых являются кластерами. Получен сульфид переменного состава $VS_{1,17-1,53}$. Лучше изучены соединения V^{+3}.

Оксид ванадия(III) V_2O_3 получают высокотемпературным восстановлением V_2O_5 водородом. V_2O_3 имеет переменный состав ($VO_{1,60 \div 1,80}$). В воде V_2O_3 практически нерастворим; V_2O_3 растворяется в кислотах с образованием солей, содержащих гидратированный ион V^{3+}.

$$V_2O_3 + 6H_3O^{+} + 3H_2O \longrightarrow 2[V(H_2O)_6]^{3+}$$

Гидроксид $V(OH)_3$ получают взаимодействием солей V^{+3} со щелочами, галогениды VCl_3 — нагреванием VCl_4 в токе N_2, VBr_3 и

VI_3 — взаимодействием элементных веществ, VF_3 — взаимодействием $V(OH)_3$ и HF. Хлориды щелочных металлов образуют с VCl_3 комплексные соли $M[VCl_4]$, $M_3[VCl_6]$, $M_3[V_2Cl_9]$; известны также аквакомплексы — кристаллогидраты $[V(H_2O)_6]Г_3$.

Существуют оксогалогениды VOГ; VOCl получают по реакции

$$V_2O_3 + VCl_3 \xrightarrow{t} 3VOCl$$

Сульфат $V_2(SO_4)_3$ в безводном состоянии практически нерастворим в воде, однако хорошо растворяется кристаллогидрат $V_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$; он образует с сульфатами щелочных металлов и аммония квасцы.

Получены многочисленные соединения V^{+4} и сравнительно немного соединений Nb^{+4} и Ta^{+4}. Для V^{+4} известно больше анионных соединений (содержащих VO_3^{2-}, $V_4O_9^{2-}$, $[VOF_4]^{2-}$ и др.), чем катионных (VO^{+2}, реже — V^{+4}). Соединения V^{+4} характеризуются большой склонностью к комплексообразованию. Обращает на себя внимание обилие соединений, содержащих группу ванадила(IV) VO^{+2}; она входит в виде катиона в состав многих солей, а также содержится в ряде анионных комплексов. В водных растворах группа VO^{+2} гидратирована, входит в состав аквакомплекса $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, окрашенного в синий цвет.

Соединения V^{+4} получают растворением VO_2 или $V(OH)_4$ в кислотах, восстановлением соединений V^{+5} химическими и электрохимическими методами, а также окислением кислородом воздуха соединений ванадия низших степеней окисления в кислых растворах.

Диоксиды $ЭO_2$ образуются при восстановлении $Э_2O_5$ сплавлением со щавелевой кислотой (VO_2), водородом (NbO_2), углеродом (TaO_2). Они нерастворимы в воде, VO_2 ($VO_{1,8 \div 2,17}$) быстро растворяется в кислотах и растворах щелочей, NbO_2 и TaO_2 не растворимы в кислотах и щелочах (при нагревании TaO_2 с растворами щелочей в присутствии кислорода TaO_2 растворяется с образованием танталатов). Растворение VO_2 связано с протеканием реакций:

$$VO_2 + 2HCl + 4H_2O \longrightarrow [VO(H_2O)_5]Cl_2$$

$$4VO_2 + 2KOH \longrightarrow \underset{\text{ванадат (IV)}}{K_2V_4O_9} + H_2O$$

Диоксиду ванадия VO_2 отвечает гидрат $VO_2 \cdot H_2O$ или гидроксид ванадила(IV) $VO(OH)_2$, образующийся при действии щелочей на растворы солей ванадила(IV).

Соли тетраванадиевой(IV) кислоты $H_2V_4O_9$ — тетраванадаты(IV) или гипованадаты образуются при растворении VO_2 или $VO(OH)_2$ в растворах щелочей. Сплавлением VO_2 со щелочами получают ванадаты(IV) состава $M_2^{+}VO_3$, $M_2V_2O_5$ и др.

Известны два галогенида V^{+4} — VF_4 и VCl_4. Первый получают из второго действием фтористоводородной кислоты. Тетрахлорид

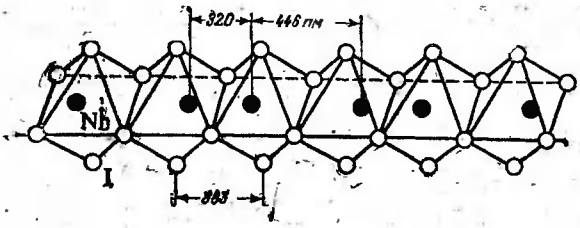


Рис. 3.105. Структура кристаллического NbI_4.

ванадия VCl_4 — легколетучая жидкость, напоминающая $TiCl_4$. Его получают прямым синтезом, хлорированием нитрида или карбида ванадия и феррованадия, а также действием CCl_4 на раскаленный V_2O_5. Оба галогенида гидролизуются с образованием $VOГ_2$.

Тетрахлорид ниобия $NbCl_4$ получают как прямым синтезом, так и восстановлением $NbCl_5$ с помощью Nb или Al. При нагревании он диспропорциоиирует на $NbCl_3$ и $NbCl_5$. Строение кристаллического NbI_4 изображено иа рис. 3.105. Тетрахлорид тантала $TaCl_4$ получают восстановлением $TaCl_5$ алюминием. $TaCl_4$ — энергичный восстановитель, в отличие от VCl_4, взаимодействие его с водой и щелочью является окислительно-восстановительным процессом:

$$4TaCl_4 + 10H_2O \longrightarrow 2TaCl_3 + Ta_2O_5 \cdot 5H_2O + 10HCl$$

$$2TaCl_4 + 14NaOH \longrightarrow 2Na_3TaO_4 + 8NaCl + 6H_2O + H_2$$

Известны все галогениды ванадила $VOГ_2$. $VOCl_2$ образуется при гидролизе тетрахлорида ванадия или взаимодействии V_2O_5 с хлористоводородной кислотой:

$$V_2O_5 + 6HCl \longrightarrow 2VOCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

Наиболее употребим сульфат ванадила $VOSO_4 \cdot 2H_2O$. Он гидролизуется в растворе:

$$VOSO_4 + H_2O \rightleftarrows VO_2 + H_2SO_4$$

и разлагается при нагревании. Известен безводный $VOSO_4$ и гидраты $VOSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 2$; 3; 3,5; 5; 6,5).

Сульфид ванадия(IV) VS_2 получают при действии кислот на растворы тиованадатов(IV), образующиеся при действии $(NH_4)_2S$ на растворы ванадатов(IV). Сульфиды NbS_2 и TaS_2 получают прямым синтезом.

Наиболее разнообразны и устойчивы соединения $Э^{+5}$. Они содержат $ЭO^{3+}$, VO_2^+, HVO_4^{2-}, $(Э_2O_7)^{4-}$, $ЭO_3^-$ (для V, Nb), $(V_3O_9)^{3-}$, $(Э_nO_{3n})^{n-}$, (для Nb, Ta), $(Э_nO_{3n+1})^{(n+2)-}$ (для Nb, Ta), $[Э(O_2)_4]^{3-}$ (для Nb, Ta), $[Nb(O_2)O_3]^{3-}$, $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ ($n = 0$, 1, 2, 3), $[ЭF_6]^-$, $[NbCl_6]^-$, $[ЭF_7]^{2-}$ (для Nb, Ta), $[TaF_8]^{3-}$, $[ЭOF_4]^-$ (для V, Ta), $[NbOГ_4]^-$ ($Г = Cl$, Br), $[ЭOF_5]^{2-}$ (для Nb, Ta), $[NbOF_5]^{2-}$ ($Г = Cl$, Br), $[ЭOF_6]^{3-}$ (для Nb, Ta). Из этого перечня, к которому можно было бы прибавить ряд анионов, отвечающих изополиванадатам, гетерополи-

ванадатам, пероксосоединениям, сульфидным и оксосульфидным соединениям ванадия, можно сделать ряд общих выводов: а) соединения $Э^{+5}$, особенно V^{+5}, многочисленны, б) большинство соединений анионного типа (это отвечает кислотным свойствам); в) склонность к комплексообразованию (в пределах подгруппы VB наблюдается рост координационного числа атомов элементов — если для V наиболее типичны к. ч. 4 и 6, то для Nb и Ta — к. ч. 6 и 7); г) тенденция оксоанионов к образованию изополисоединений.

Оксиды $Э_2O_5$ образуются при нагревании Э в среде O_2, прокаливании на воздухе различных соединений, например ЭN, ЭС, термическом разложении NH_4VO_3. Последняя реакция применяется на практике для получения V_2O_5, из которого готовят большинство других соединений V. Оксид V_2O_5 быстро растворяется в растворах щелочей с образованием различных ванадатов:

$$V_2O_5 + 6KOH \longrightarrow \underset{\text{ортованадат}}{2K_3VO_4} + 3H_2O$$

$$V_2O_5 + 4KOH \longrightarrow \underset{\substack{\text{пированадат} \\ \text{(диванадат)}}}{K_4V_2O_7} + 2H_2O$$

$$3V_2O_5 + 6KOH \longrightarrow \underset{\text{триметаванадат}}{2K_3V_3O_9} + 3H_2O$$

V_2O_5 растворяется также в концентрированных кислотах с образованием соединений ванадила(V), содержащих группу VO_2^+. Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в воде и кислотах практически не растворяются, со щелочами взаимодействуют при сплавлении (образуются различные ниобаты и танталаты).

Метасоли существуют в полимерной форме; формулы метаванадатов часто записывают упрощенно, не указывая степень полимеризации, M^+VO_3.

Состав водных растворов ванадатов зависит как от их концентрации, так и от pH раствора (рис. 3.106). Области существования частиц различных типов отделены условно (они перекрывают друг друга). С увеличением содержания ванадия растет тенденция к образованию поливанадиевых комплексов. Независимо от концентрации ванадия в сильно щелочных растворах существуют только

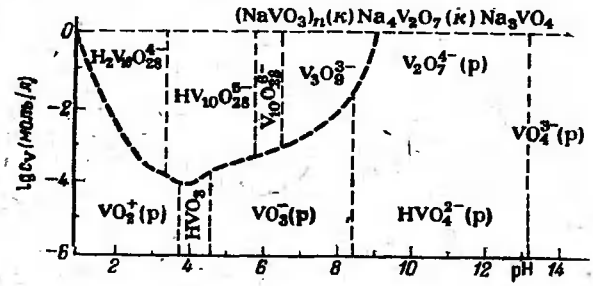


Рис. 3.106. Диаграмма состав раствора — pH для водных растворов ванадатов.

ортованадат-ионы, в сильно кислых — лишь ванадил(V)-ионы. При сравнительно больших концентрациях V^{+5}, например, при $c = 0{,}1$ моль/л рост pH обусловливает образование различных поливанадат-ионов, при малых концентрациях, например, при $c = 10^{-3}$ моль/л, область pH их образования сокращается, а при очень малом содержании ванадия ($c < 10^{-4}$ моль/л) эти ионы не образуются. Таким образом, рост pH приводит к последовательному переходу:

$$VO_2^+ \longrightarrow HVO_3 \longrightarrow VO_3^- \longrightarrow HVO_4^{2-} \longrightarrow VO_4^{3-}$$

Из рис. 3.106 можно сделать и другие выводы. Так, равновесие

$$H^+ + VO_3^- \rightleftarrows HVO_3 \rightleftarrows VO_2^+ + OH^-$$

в очень кислой среде сдвигается вправо. При pH = const изменение концентрации ванадия также вызывает изменение состава частиц. Например, при pH ≈ 6 в концентрированных растворах образуются декаванадат-ионы, а в разбавленных растворах ионы VO_3^-.

Из водных растворов ванадатов в зависимости от pH и концентрации можно выделить орто-, пиро (ди)-, триметa- и декаванадаты (многие из них образуют кристаллогидраты). Большинство ванадатов окрашены, многие мало растворимы в воде. Ванадаты можно получить также сплавлением стехиометрической смеси V_2O_5 с оксидами или карбонатами щелочных металлов.

Пированадаты получают кристаллизацией из подкисленных водных растворов ортованадатов (см. рис. 3.106):

$$2K_3VO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow K_4V_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Тетраметаванадат аммония малорастворим, его получают действием солей аммония или NH_3 на растворы, содержащие V^{+5}:

$$4K_3VO_4 + 4NH_4Cl + 4H_2O \longrightarrow (NH_4)_4V_4O_{12}\downarrow + 4KCl + 8KOH$$

Декаванадаты, в соответствии с рис. 3.106, образуются при сравнительно больших значениях pH и высокой концентрации растворов.

При действии на раствор ниобата (танталата) щелочного металла разбавленной кислоты образуются гидратированные оксиды $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ — соответственно ниобиевая и танталовая кислоты. Они мало растворимы в воде, хорошо — в HF, в растворах щелочей и концентрированной H_2SO_4. Известны мета-($M^+ЭO_3$), орто-($M_3^+ЭO_4$), пиро-($M_4^+Э_2O_7$), пента-($M_7^+Э_5O_{16}$) и гекса-($M_8^+Э_6O_{19}$) ниобаты и танталаты и их кристаллогидраты. Первые три вида солей образуются при сплавлении $Э_2O_5$ со щелочами, оксидами или карбонатами щелочных металлов:

$$Э_2O_5 + 3K_2CO_3 \longrightarrow 2K_3ЭO_4 + 3CO_2$$

Пента- и гексаниобаты получаются в результате полимеризации анионов орто- и пиросолей в кислой среде. Гексатанталат калия

образуется при растворении сплавов, получающихся в результате взаимодействия Ta_2O_5 с KOH или K_2CO_3:

$$6K_3TaO_4 + 5H_2O \longrightarrow K_8Ta_6O_{19} + 10KOH$$

Известно много пероксосоединений, содержащих V^{+5}. Пероксованадаты получаются при обработке H_2O_2 растворов ванадатов щелочных металлов. Выделены, в частности, малорастворимые $KH_2[VO_2(O_2)_2] \cdot H_2O$, $(NH_4)_2H[VO_2(O_2)_2] \cdot nH_2O$, $M_3^I[V(O_2)_4]$.

Пероксониобаты и пероксотаниталаты $M_3[Э(O_2)_4] \cdot nH_2O$ получают при обработке H_2O_2 щелочных ортосолей в щелочной среде. При действии разбавленной H_2SO_4 на концентрированные растворы пероксониобатов и пероксотанталатов образуются осадки монопероксониобиевой и монопероксотанталовой кислот $H[Э(O_2)O_2]$.

Существуют галогениды $ЭГ_5$: для ванадия получен только VF_5, для ниобия и тантала — все $ЭГ_5$. Это одно из проявлений увеличения устойчивости соединений с $w = +5$ для подгруппы VБ. Галогениды VF_5 и $ЭГ_5$ получают прямым синтезом; исключение составляет TaI_5, который образуется в результате многократной перегонки $TaBr_5$ с безводным HI. Возможны и другие способы, например:

$$2VF_4 \xrightarrow{t} VF_5\uparrow + VF_3$$

$$NbCl_5 + 5HF \longrightarrow NbF_5 + 5HCl$$

$$Ta_2O_5 + 5PCl_5 \longrightarrow 2TaCl_5 + 5POCl_3$$

$$Ta_2O_5 + 5Cl_2 + 5C \xrightarrow{t} 2TaCl_5 + 5CO$$

Пентагалогениды элементов подгруппы ванадия — легкоплавкие, легколетучие соединения. Химически активны, легко гидролизуются с образованием гидратированных оксидов. Жидкий VF_5 отличается высокой вязкостью (его молекулы образуют ассоциаты за счет мостиков из атомов F). В кристаллическом и жидком состоянии NbF_5 и TaF_5 полимерны, состоят из $(ЭF_5)_4$; $NbCl_5$(к) состоит из димеров (рис. 3.107).

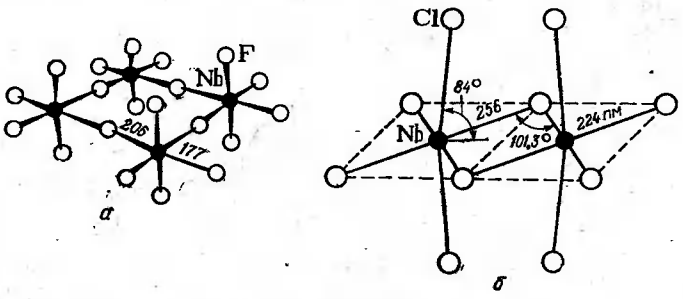


Рис. 3.107. Структура полимеров, образующих кристаллы $NbГ_5$:
а — тетрамер NbF_5; *б* — димер $NbCl_5$.

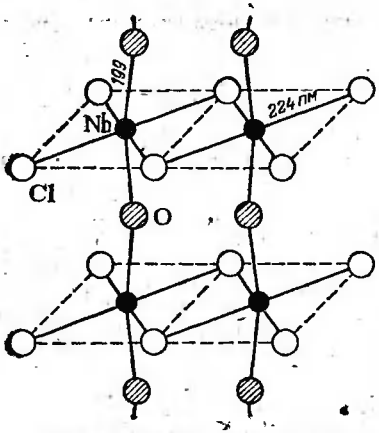


Рис. 3.108. Структура кристаллического $NbOCl_3$.

Плоские группы Nb_2Cl_6 соединены кислородными мостиками и образуют цепи.

Известны и оксотригалогениды $ЭOГ_3$; VOF_3 и $TaOBr_3$ получают в результате реакций:

$$2VF_3 + O_2 \xrightarrow{t} 2VOF_3$$

$$2TaBr_5 + O_2 \xrightarrow{t} 2TaOBr_3 + Br_2$$

$VOCl_3$ сходен с $POCl_3$. Оксогалогениды V, Nb и Ta образуют полимерные частицы (рис. 3.108).

$ЭF_5$ и $ЭOF_3$ образуют многочисленные комплексные фторо- и оксофторониобаты и танталаты, содержащие анионы $[ЭF_n]^{5-n}$, $n = 6,7$ (для тантала также 8) и $[ЭOF_n]^{3-n}$, $n = 4, 5, 6$. Они получаются при взаимодействии $ЭF_5$ или $ЭOF_3$ (Э = Nb, Ta) с фторидами щелочных металлов. Можно воспользоваться и реакциями типа:

$$NbF_5 + 2KHF_2 \longrightarrow K_2[NbF_7] + 2HF$$

Возможны и переходы от одного типа комплексов к другому:

$$K_3[TaOF_6] + 2HF \longrightarrow K_2[TaF_7] + KF + H_2O$$

Известны также комплексы $M[NbCl_6]$ и $M[TaCl_6]$.

6. Применение. V, Nb, Ta и их сплавы — важнейшие материалы современной техники. Ванадий — один из легирующих элементов специальных сталей; ~95% добываемого ванадия расходует металлургическая промышленность. Его применяют в качестве присадки к стали для придания ковкости и высокого сопротивления удару. Ниобий и тантал нашли широкое применение благодаря своим исключительным свойствам; высокой температуре плавления, значительной коррозионной стойкости, механической прочности, малому коэффициенту термического расширения и др. Они идут на изготовление быстрорежущих и коррозионностойких сталей. Nb используют в радиотехнике, производстве рентгеновской и радиолокационной аппаратуры, как добавка к нержавеющей стали. Ta применяется в химической промышленности, в частности, в качестве заменителя золота, серебра и платины при изготовлении аппаратуры, стойкой к действию кислот, как катализатор при получении искусственных алмазов, как материал в хирургии, в частности, из него изготовляют тонкую проволоку для соединения сухожилий, кровеносных сосудов и нервов, в промышленности синтетических волокон (прядильные фильеры).

Из сплавов Nb (Nb_3Sn и др.) делают обмотки сверхпроводящих магнитов. Эти материалы переходят в сверхпроводящее состояние при сравнительно высокой температуре (около 20K).

Сплавы ниобия и тантала, в частности, содержащий 90% Ta и 10% Nb (при эксплуатации он выдерживает ~2300 °C), используют в реактивной и космической технике (детали сверхзвуковых самолетов, ракеты, межпланетные станции). Еще более термостоек сплав Ta — W.

Соединения ванадия используют как катализаторы в производстве H_2SO_4, при окислении спирта, гидрогенизации олефинов, получении фталевого ангидрида, уксусной кислоты, ряда красителей и т. д. Карбиды ниобия и тантала вместе с карбидами некоторых других металлов являются исключительно термостойкими и твердыми материалами (т. пл. NbC 3500 °C, т. пл. TaC 3900 °C). Изделия из них получают методом порошковой металлургии.

Дополнение

Ванадий

$w = 0$

Карбонилы и их производные. $V(CO)_6$ — сине-зеленый, молекула — окт., $d(V-C) = 201$ пм, $d(C-O) = 114$ пм., возг. в вакууме при 40—50 °C, разл. при 60 °C; $M[V(CO)_6]$ (к) (M = Na, K, NH_4)—желтые, анион—окт.; $V(C_5H_5)(CO)_4$ — желтый, т. пл. 138 °C.

Нитриды VN (к); V_3N (к). Фосфиды VP (к); VP_2 (к); V_3P_2 (к); V_2P (к); V_3P (к). Карбиды VC_2 (к); VC — реш. NaCl, т. пл. 2830 °C; V_2C (к) — реш. гексагональная плотнейшая упаковка. Бориды VB_2 (к); V_3B_4 (к).

$w = +2$

$VO_{1\pm x}$ ($x \leqslant 0{,}25$) — черный, обладает металлической проводимостью, реш. NaCl, $d(V-O) = 205$ пм, имеются связи V—V; $V(OH)_2$ — коричневый, неамфотерное основание.

Галогениды. VF_2 (к) — светло-зеленый; $VF_2 \cdot 4H_2O$ (к) — сине-фиолетовый; VCl_2 — светло-зеленый, реш. CdI_2, т. пл. 1350 °C; VBr_2 (к) — коричневый, реш. CdI_2; α-VI_2 (к) — черный, возг. при 800 °C; β-VI_2 (к) — красный, реш. CdI_2; при > 1400 °C VI_2 разл. на V и I_2.

Сульфид и сульфаты. $VS_{1\pm x}$ ($x \leqslant 0{,}17$) — черный порошок; $VSO_4 \cdot nH_2O$ ($n = 4$, 6, 7), при $n = 7$ — фиолетовая соль, изоморфная $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $VSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$ — соли Туттона.

Сэндвич $V(C_5H_5)_2$ — фиолетовый, реш. ферроцена, $d(V-C) = 228$ пм, $d(C-C) = 143$ пм, т. пл. 173 °C. $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) — желтый, анион — окт., $d(V-C) = 216$ пм, $d(C-N) = 115$ пм.

$w = +3$

V_2O_3 — черный, реш. корунда, $d(V-O) = 200$ пм, т. пл. 1970 °C; $V(OH)_3$ — зеленый осадок. Ванадаты(III) MVO_2 (к) (M = Li — K) — черные, изоструктурны $KFeO_2$.

Галогениды. VF_3 — зеленый, возг. при 800 °C; $VF_3 \cdot 3H_2O$; VCl_3 (к) — фиолетовый; $VCl_3 \cdot 6H_2O$; VBr_3 (к) — темно-зеленый; VI_3 (к) — черный.

Комплексы ванадия(III). $NH_4[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ (к) — фиолетовый; $K_3[V(CN)_6 \cdot 3H_2O$ — красный; $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ (к) — фиолетовый, анион-пентагональная бипирамида.

$w = +4$

VO_2 — синий, т. пл. 1545 °C; Гидроксид ванадила(IV) $VO(OH)_2$ — желтый осадок, ПР = 10^{-22}.

Соли ванадила(IV). VOF_2 (к) — желтый, $VOCl_2$ (к) — зеленый, $VOBr_2$ (к) — желтый, $VOI_2 \cdot 2{,}5H_2O$ — коричневый, $VOSO_4$ (к) — зеленый.

Галогениды. VF_4 (к) — желто-коричневый; VCl_4, — т. пл. —20 °C, т. кип. 154 °C, разл. при 20 °C на VCl_3 и Cl_2.

$w = +5$

V_2O_5 — оранжевый, т. пл. 685 °C, реш. состоит из двойных цепей тетрагональных пирамид $[VO_5]$, $d(V-O) = 158$ пм (1 связь) и 178—200 пм (4 связи).

Соли ванадила(V). VO_2X (X = NO_3, ClO_4, Cl) (к) — красные, в водном растворе существуют при pH < 1.

Ванадаты. $Na_6V_{10}O_{23} \cdot 18H_2O$ (рис. 3.109); $K_3V_5O_{14}$; MVO_3 [M = Na, K) (т. пл. 520 °C), Cs, NH_4]; MV_3O_8 (M = Li, K, Cs); $M_4V_2O_7$ [M = Na (т. пл. 654 °C), K (т. пл. 910 °C)]; M_3VO_4 [M = Na (т. пл. 866 °C), K (т. пл. 1300 °C)].

Тиованадат $(NH_4)_3VS_4$ (к) — фиолетовый, анион — тетр., $d(V-S) = 215$ пм.

Ниобий, тантал

$w = +2$

NbO — серые кристаллы с металлическим блеском и проводимостью, т. пл. 1935 °C.

$w = +3$

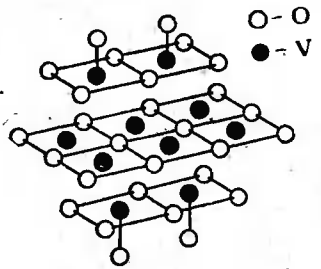
Галогениды. NbF_3 (к) — темно-синий, реш. ReO_3, не р. в H_2O; NbI_3 (к) — черный; TaF_3 (к) — реш. ReO_3, не р. в H_2O; $TaCl_{3\pm x}$ (к) — зеленый; $TaBr_{3\pm x}$ (к) — серо-зеленый.

$Ta(OH)_3$ — зеленый осадок.

$w = +4$

NbO_2 — темно-синий, т. пл. 2080 °C, полупроводник.

Галогениды. NbF_4 (к) — черный, реш. перовскита; $NbCl_4$ — темно-фиолетовый, т. возг. 275 °C; $NbBr_4$ — коричневый, т. возг. 300 °C; NbI_4 — серый, т. возг. 300 °C. $TaCl_4$ — темно-зеленый, т. возг. 300 °C; $TaBr_4$ (к); TaI_4 (к) — серый.



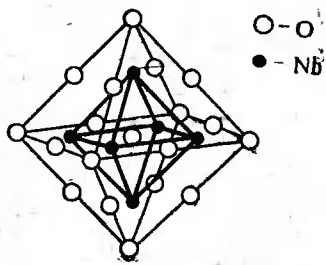


Рис. 3.109. Структура иона $(V_{10}O_{28})^{6-}$.

Рис. 3.110. Структура иона $(Nb_6O_{19})^{8-}$.

$w = +5$

Оксиды и гидроксиды. α-Nb_2O_5 (к) — бесцветный, при 830 °С превращается в β-Nb_2O_5 (т. пл. 1490 °С); α-Ta_2O_5 — бесцветный, при 1320 °С превращается в β-Ta_2O_5 (т. пл. 1872 °С); $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ — белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-8}$, $K_b = 10^{-15}$; $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ — белый студенистый осадок, $K_a = 10^{-10}$, $K_b = 10^{-13}$.

Галогениды. NbF_5 — бесцветный, т. пл. 80 °С, т. кип. 235 °С; $NbCl_5$ — бесцветный, т. пл. 205 °С, т. кип. 254 °С; $NbBr_5$ — красный, т. пл. 268 °С, т. кип. 362 °С; NbI_5 — бронзового цвета, т. пл. 320 °С (разл.). TaF_5 — бесцветный, т. пл. 97 °С, т. кип. 230 °С; $TaCl_5$ — бесцветный, т. пл. 217 °С, т. кип. 234 °С; $TaBr_5$ — оранжевый, т. пл. 280 °С, т. кип. 349 °С; TaI_5 — черный, т. пл. 496 °С, т. возг. 543 °С.

Ниобаты и танталаты. Li_7NbO_6 (к); $K_5ЭO_5$ (к) (Э = Nb, Ta); $K_3ЭO_4$ (к); $KЭO_3$ (к) — реш. перовскита; $M_8Э_6O_{19} \cdot nH_2O$ (к) [M = K (n = 12—16), Li, Na — соли мало р. в H_2O], анион — кластер (рис. 3.110); $K_7Mo_5O_{16} \cdot nH_2O$ (к) (n = 10—32); $Na_{14}Nb_{12}O_{37}$ (к).

8.4. ПОДГРУППА VIБ (ХРОМ, МОЛИБДЕН, ВОЛЬФРАМ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для элементов подгруппы VIБ характерны следующие степени окисления; Cr +3 [Cr_2O_3, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$]; +6 ($CrO_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$); Mo, W +6 [$ЭO_3$, $Na_2ЭO_4$, $(NH_4)_2ЭO_4$]. Большое значение имеет сульфид молибдена MoS_2, содержащий Mo^{+4}.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cr $3{,}5 \cdot 10^{-2}$%; Mo $1{,}1 \cdot 10^{-4}$%, W $1 \cdot 10^{-4}$%. Данные элементы встречаются только в виде соединений. Основное соединение хрома — хромистый железняк $FeO \cdot Cr_2O_3$. Важнейшие минералы Mo и W: молибденит MoS_2, шеелит $CaWO_4$ и вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$. Минералы, содержащие Mo, обычно встречаются в полиметаллических рудах.

3. Получение. Поскольку хром используют, в основном, для легирования сталей, обычно выплавляют феррохром, который получают восстановлением хромистого железняка:

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C \xrightarrow{t} Fe + 2Cr + 4CO$$

Чистый хром получают восстановлением Cr_2O_3 алюминием или кремнием:

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2Cr$$

$$2Cr_2O_3 + 3Si + 3CaO \longrightarrow 4Cr + 3CaSiO_3$$

(добавление CaO предотвращает образование силикатов хрома). Использовать углерод для восстановления соединений хрома при получении чистого металла нельзя, так как образуются карбиды хрома).

Необходимый для получения чистого хрома Cr_2O_3 выделяют из хромистого железняка. Для этого его сплавляют с содой при доступе воздуха:

$$4(FeO \cdot Cr_2O_3) + 8Na_2CO_3 + 7O_2 \longrightarrow 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$$

Образовавшийся хромат натрия растворяют в воде и полученный раствор обрабатывают серной кислотой:

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

При концентрировании раствора выделяется $Na_2Cr_2O_7$, который восстанавливают углем:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Карбонат натрия отделяют от Cr_2O_3 растворением в воде.

Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$ производят не только для выделения Cr_2O_3 и получения из него металлического хрома. $Na_2Cr_2O_7$ и получаемый аналогично $K_2Cr_2O_7$ являются обычными реагентами в процессах с участием Cr^{+6}.

Металлический хром получается также (в виде блестящего плотного осадка) при электролизе водного раствора, содержащего оксид хрома(VI) CrO_3 ($\sim$25%) и немного ($\sim$0,2%) H_2SO_4. Этот процесс применяют для хромирования различных деталей. Аноды изготавливают из свинца; образующийся на аноде нерастворимый $PbCrO_4$ накапливается на две ванны.

Молибденовые руды подвергают флотации, получающиеся концентраты перерабатывают пирометаллургическими или гидрометаллургическими методами. В пирометаллургическом процессе концентрат обжигают:

$$2MoS_2 + 7O_2 \longrightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$$

В гидрометаллургическом методе молибден обычно извлекают в виде парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, термическим разложением которого получают MoO_3. Металлический молибден можно получать восстановлением MoO_3 при нагревании с различными восстановителями (Ca, Al, Mg, Zn и др.). В промышленности MoO_3 восстанавливают водородом. При этом Mo выделяется в виде порошка; компактный металл получают методами порошковой металлургии. В значительных количествах производят ферромолибден, образующийся при восстановлении MoO_3 ферросилицием.

Руды вольфрама обогащают флотацией, а также гравитационным, электростатическим и магнитным методами. Концентраты, содержащие $CaWO_4$, перерабатывают спеканием с Na_2CO_3 и SiO_2, при этом образуется Na_2WO_4, который с помощью HCl переводят в кислоту H_2WO_4. Прокаливанием H_2WO_4 получают WO_3. Концентраты руд, содержащие (Mn, Fe)WO_4, обрабатывают раствором щелочи или спекают с Na_2CO_3 в присутствии кислорода, который необходим для окисления Fe^{+2} и Mn^{+2}:

$$4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$$
$$6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 \longrightarrow 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$$

Далее получают H_2WO_4 и затем WO_3.

Таблица 3.9. Некоторые свойства хрома, молибдена, вольфрама

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Cr	1875	2430	7,19	$\varphi^\circ(Cr^{3+}/Cr) = -0{,}744$
Mo	2620	4830	10,22	$\varphi^\circ(Mo^{3+}/Mo) = -0{,}2$
W	3395	5900	19,35	$\varphi^\circ(W^{3+}/W) = -0{,}15$

Компактный вольфрам получают восстановлением WO_3 водородом при 850—1200 °С и последующим спеканием образовавшегося порошка. Особо чистые Mo и W готовят восстановлением MoF_6 и WF_6 водородом при нагревании. Крупнокристаллические Mo и W получают плавкой металлов, спеченных из порошка, при нагревании в вакууме мощным электронным лучом.

4. Свойства. Cr, Mo, W — белые, блестящие металлы. Они очень тверды (царапают стекло) и тугоплавки. Вольфрам — наиболее тугоплавкий из металлов. Некоторые свойства хрома, молибдена, вольфрама указаны в табл. 3.9.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cr $3d^54s^1$, Mo $4d^55s^1$, W $4f^{14}5d^46s^2$. Перевод атома вольфрама из состояния ($5d^46s^2$) в возбужденное состояние $5d^56s^1$, аналогичное нормальному состоянию атомов Cr и Mo, требует всего 33 кДж/моль.

В соединениях Cr, Mo, W проявляют все степени окисления от 0 до +6. Если для всех элементов подгруппы ванадия наиболее устойчивы соединения с высшей степенью окисления, то в подгруппе хрома высокой стабильностью обладают не только соединения $Э^{+6}$, но и Cr^{+3}, а иногда и Mo^{+4}.

Хотя Cr, Mo, W стоят в ряду напряжений перед водородом, они мало подвержены коррозии благодаря образованию на поверхности тонкой, но очень прочной оксидной пленки. При комнатной температуре эти металлы мало реакционноспособны. Хром растворяется в разбавленных HCl (с образованием $CrCl_2$) и H_2SO_4 ($CrSO_4$). Молибден медленно реагирует с HNO_3 и быстрее с царской водкой и смесью HNO_3 с HF или H_2SO_4, в результате образуется $H_2MoO_4 \cdot H_2O$. Вольфрам взаимодействует со фтором (WF_6) и смесью HF и HNO_3:

$$W + 8HF + 2HNO_3 \longrightarrow H_2[WF_8] + 2NO + 4H_2O$$

Аналогично реагирует со смесью HF и HNO_3 молибден.

При высоких температурах Cr, Mo, W взаимодействует с кислородом (с образованием Cr_2O_3, MoO_3, WO_3), со фтором (CrF_4, MoF_6, WF_6), хлором ($CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6) и другими простыми веществами, а также в присутствии окислителей со щелочными расплавами с образованием соответствующих хроматов, молибдатов и вольфраматов:

$$2Э + 2Na_2CO_3 + 3O_2 \longrightarrow 2Na_2ЭO_4 + 2CO_2$$

Состояние $w = +3$ для Cr наиболее устойчиво, особенно в водных растворах. Стабильность Cr^{+3} объясняется тем, что в октаэдрических комплексах (в подавляющем большинстве координационных соединений Cr^{+3} к. ч. = 6) каждый t_{2g}-уровень занят одним электроном, что обусловливает устойчивость наполовину заполненной группы орбиталей с низкой энергией.

В пределах подгруппы VIБ при переходе от Cr к W наблюдается тенденция к проявлению высшей степени окисления, т. е. снижается окислительная активность соединений $Э^{+6}$. Так, если CrO_3 очень сильный окислитель (он разлагается при 500 °С), а MoO_3 — слабый окислитель и достаточно стойкое вещество (распадается лишь при нагревании до 1700 °С), то WO_3 еще более стоек. Другой пример: резкое ослабление окислительных свойств в ряду CrO_2Cl_2 — MoO_2Cl_2 — WO_2Cl_2.

Ослабление кислотных свойств в ряду Cr^{+6} — Mo^{+6} — W^{+6} проявляется в том, что CrO_3 очень хорошо растворим в H_2O (62% при 15°С), MoO_3 мало (0,4 г/л при 20 °С), WO_3 — еще менее (0,02 г/л при 20 °С).

Рост степени окисления сопровождается усилением кислотных свойств: $Cr(OH)_2$ — слабое основание, растворяющееся в кислотах, $Cr(OH)_3$ амфотерен, растворяется и в кислотах, и в растворах щелочей, H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$ — сильные кислоты, которым отвечает ангидрид CrO_3.

Для Cr^{+6}, Mo^{+6}, W^{+6} известно много изополисоединений, причем тенденция к образованию таких соединений усиливается при переходе от Cr^{+6} к W^{+6}. Особенностью Mo^{+6} и W^{+6} является существование для них многих гетерополисоединений.

Усиление кислотности с увеличением w означает вместе с тем и рост ковалентности связи в простых соединениях Cr, Mo, W. Так, ковалентные связи имеют галогениды $ЭГ_6$, поэтому они отличаются высокой летучестью, хорошей растворимостью в органических растворителях, гидролизуемостью.

Существует значительная аналогия в ряде свойств соединений S^{+6} с $Э^{+6}$ (эта аналогия иногда большая, чем у S^{+6} с Se^{+6} и Te^{+6}). Так, если в ряде H_2SO_4 — H_2CrO_4 — H_2MoO_4 — H_2WO_4 сила кислот монотонно снижается, то в ряде H_2SO_4 — H_2SeO_4 — H_6TeO_6 две первые кислоты приблизительно одинаково сильные, а третья — слабая. Хроматы по растворимости сходны с сульфатами, SO_3 и CrO_3 легко реагируют с водой, образуя кислоты, SO_2Cl_2 и CrO_2Cl_2 — жидкости, SF_6, MoF_6, WF_6 легколетучи и т. д. Однако между соединениями Cr^{+6}, Mo^{+6}, W^{+6} и S^{+6} имеются также и различия. В отличие от SF_6 гексафториды, например, MoF_6, очень реакционноспособны. Если гидролиз SO_2Cl_2 протекает до конца

$$SO_2Cl_2\,(ж) + 2H_2O\,(ж) = H_2SO_4\,(р) + 2HCl\,(р); \qquad \Delta G^\circ = -385\ кДж$$

то CrO_2Cl_2 гидролизуется обратимо:

$$CrO_2Cl_2\,(ж) + 2H_2O\,(ж) = H_2CrO_4\,(р) + 2HCl\,(р); \qquad \Delta G^\circ = -25\ кДж$$

Значительное сходство соединений элементов подгрупп серы и хрома проявляется только для $w = +6$, в остальном элементы подгрупп VIA и VIБ малопохожи: аналогов H_2X ($X = S, Se, Te$) в подгруппе хрома нет, в подгруппе VIA характерны $ЭO_2$ и $H_2ЭO_3$ (S, Se, Te), а для Cr, Mo, W оксиды $ЭO_2$ малохарактерны и, кроме того, эти оксиды более основные, чем SO_2, SeO_2, TeO_2.

Для Cr, Mo, W известны многие соединения переменного состава, в частности, нестехиометрические оксиды, например, $CrO_{1,7 \div 1,9}$ и $CrO_{2,2 \div 2,6}$.

Растворимые соединения хрома ядовиты, особенно соединения Cr^{+6}.

5. Соединения. Соединения Cr^{+2}, Mo^{+2}, W^{+2} в присутствии H_2O неустойчивы, они восстанавливают воду с выделением H_2. Для соединений Cr^{+2} этот процесс происходит медленно, для Mo^{+2} и W^{+2} — быстро. Основной оксид CrO пирофорен. Растворяясь в кислотах, дает соли Cr^{+2}. Известен оксид $MoO_{0,93 \div 0,97}$. Малорастворимый гидроксид хрома (II) получается при обработке растворов солей Cr^{+2} щелочами. $Cr(OH)_2$ — восстановитель, на воздухе переходит в Cr_2O_3. Гидроксиды Mo^{+2} и W^{+2} невозможно выделить вследствие мгновенного окисления их водой.

Все $CrГ_2$ можно получить по реакции:

$$Cr + 2HГ \xrightarrow{t} CrГ_2 + H_2$$

Возможны и другие методы, в частности, взаимодействие $CrCl_2$ с HF и восстановление $CrГ_3$ ($Г = Cl, Br, I$) водородом при нагревании.

Ионы Cr^{2+} в растворе легко окисляются. Очень большая восстановительная активность Cr^{2+} может быть использована для поглощения кислорода; для этого применяют раствор $CrSO_4$ в разбавленной серной кислоте. Гидратированный ион $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ имеет синюю окраску.

Cr^{+2} входит в состав комплексов $[Cr(NH_3)_6]Г_2$, $M_2[CrГ_4]$ ($Г = Cl, Br$), $K_4[Cr(NCS)_6]$ и др.

Соли Cr^{+2} сходны с солями Fe^{+2}, в частности, $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ изоморфны, но соли хрома (II) более сильные восстановители. Действительно, если для $Fe^{2+}(р) \xrightarrow{-e^-} Fe^{3+}(р)$ $\Delta G^\circ = 74$ кДж, то для $Cr^{2+}(р) \xrightarrow{-e^-} Cr^{3+}(р)$ $\Delta G^\circ = -40$ кДж. Поэтому равновесие

$$Cr^{2+}(р) + H^+(р) \rightleftarrows Cr^{3+}(р) + \tfrac{1}{2}H_2(г)$$

смещено вправо.

Одним из наиболее устойчивых соединений Cr^{+2} является его ацетат $Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (красного цвета). Строение гидратированной соли показано на рис. 3.111. Это кластер, содержащий два близко расположенных атома Cr^{+2}.

Галогениды Mo^{+2} являются тугоплавкими малорастворимыми кластерами $(Mo_6Г_8)Г_4$ (Г = Cl, Br, I). Известны соединения молибдена, содержащие ионы $(Mo_6Г_8)^{4+}$, например $(Mo_6Cl_8)Br_4 \cdot 6H_2O$ и $(Mo_6Г_8X_6)^{2-}$ (X = Cl^-, Br^-, OH^-), например $[(CH_3)_4N]_2[(Mo_6Cl_8)Cl_6]$, и соединения типа $Mo_6Г_8X_4(H_2O)_2$, например $[Mo_6Cl_8(OH)_4(H_2O)_2] \cdot 12H_2O$. Эти вещества образуются различным путем, например, при диспропорционировании:

$$12MoCl_3 \longrightarrow (Mo_6Cl_8)Cl_4 + 6MoCl_4$$

В октаэдрическом кластерном ионе $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ (рис. 3.112) атомы хлора расположены в вершинах куба, а атомы молибдена в центрах его граней с некоторым смещением внутрь.

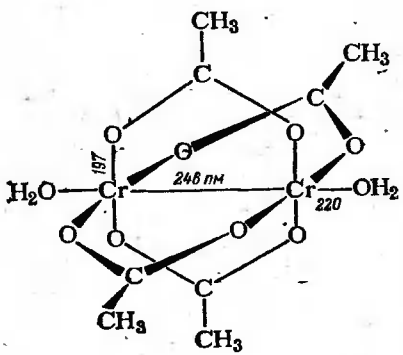
У вольфрама выделены $(W_6Г_8)Г_4$, а также галогенвольфрамовые кислоты, например $H_2[(W_6Cl_8)Cl_6] \cdot 8H_2O$.

Известно очень много простых и комплексных соединений Cr^{+3} (моно- и полиядерных: аммин, аква-, ацидо- и др.). Число соединений Mo^{+3} и W^{+3} невелико, к ним относятся $Mo(OH)_3$, $MoГ_3$ (Г = Cl, Br, I), $K_4[Mo(CN)_7]$, кластерные соединения $M_3(W_2Cl_9)$ (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4). Анион $(W_2Cl_9)^{3-}$, состоит из двух октаэдров с общей гранью (рис. 3.113). В отличие от Cr^{+3}, катионные комплексы Mo^{+3} и W^{+3} редки. Cr_2O_3 получают при прокаливании $Cr(OH)_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, смеси $K_2Cr_2O_7$ с S или C. Компактный оксид хрома(III) нерастворим в воде, разбавленных кислотах и растворах щелочей, но в высокодисперсном состоянии растворяется в сильных кислотах и растворах щелочей:

$$Cr_2O_3 + 6H^+ + 9H_2O \longrightarrow 2[Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

$$Cr_2O_3 + 6OH^- + 3H_2O \longrightarrow 2[Cr(OH)_6]^{3-}$$

Образующийся в первой реакции комплекс отличается высокой прочностью и константа его диссоциации на $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$ невелика ($K \approx 10^{-4}$).



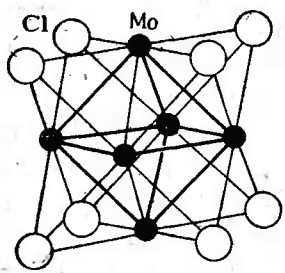
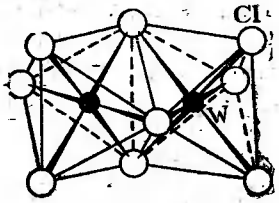


Рис. 3.111. Структура гидратированного ацетата хрома (II) $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

Рис. 3.112. Структура иона $(Mo_6Cl_8)^{4+}$.

Рис. 3.113. Структура аниона $(W_2Cl_9)^{3-}$.



При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами щелочных металлов, щелочами и карбонатами щелочных металлов получаются зеленые метахромиты M^+CrO_2:

$$Cr_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCrO_2 + H_2O$$

При сплавлении Cr_2O_3 с оксидами MO металлов подгруппы IIA образуются соединения $MO \cdot Cr_2O_3$, относящиеся к классу шпинелей.

В щелочной среде Cr^{+3} окисляется в Cr^{+6}, в частности, при сплавлении Cr_2O_3 со смесью KOH с $KClO_3$ или Na_2CO_3 с KNO_3:

$$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$$

Известны гидраты $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1, 3$). Гидроксид $Cr(OH)_3$ образуется в результате взаимодействия солей Cr^{+3} со щелочами в растворе и при гидролитическом разложении этих солей с помощью $M_2^+CO_3$, $(NH_4)_2S$, $Na_2S_2O_3$, например:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Cr(OH)_3 + 3Na_2SO_4 + 3S + 3SO_2$$

С течением времени реакционная способность $Cr(OH)_3$ снижается за счет постепенной замены связей Cr—OH → Cr на связи Cr—O—Cr. При нагревании $Cr(OH)_3$ переходит сначала в CrO(OH), а затем в Cr_2O_3. Гидроксид хрома(III) амфотерен. При растворении $Cr(OH)_3$ в растворах щелочей образуются гидроксохромиты $M_n^+[Cr(OH)_{n+3}]$ ($n = 1, 2, 3$; n растет с увеличением концентрации щелочи), при растворении в кислотах — соответствующие соли Cr^{+3}. Гидроксохромиты получаются и при обработке солей Cr^{+3} избытком щелочи.

Медленно растворяющийся в разбавленных кислотах $Mo(OH)_3$ получают обработкой соединений Mo^{3+} щелочами или аммиаком. Гидроксид $Mo(OH)_3$ — сильный восстановитель. Он разлагает воду с выделением водорода.

CrF_3 и CrI_3 можно получить в виде кристаллогидратов взаимодействием $Cr(OH)_3$ с HF и HI, $CrCl_3$ и $CrBr_3$ — высокотемпературным синтезом. $CrCl_3$ образуется также при нагревании Cr_2O_3 с углеродом и хлором и с CCl_4 или S_2Cl_2. Безводный $CrCl_3$ растворяется в воде очень медленно, что обусловлено полимерной структурой и значительной долей ковалентности в связях Cr—Cl. Наоборот, гидратированный $CrCl_3$ в воде растворяется очень быстро и растворимость его велика. CrF_3 образует фторо- и аквафторосоли $K[CrF_4]$, $K_2[CrF_5(H_2O)]$, $K_3[CrF_6]$. Известны кристаллогидраты $CrF_3 \cdot 6H_2O$ и др. В водном растворе при нагревании $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ подвергается следующим превращениям:

$$\underset{\text{фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \overset{t}{\rightleftharpoons} [Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \overset{t}{\rightleftharpoons} \underset{\text{зелёный}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl}$$

При кристаллизации из холодного и горячего растворов могут быть выделены гидратные изомеры $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

MoF_3 образуется при взаимодействии MoF_5 с Mo при нагревании. $MoCl_3$ получается при восстановлении $MoCl_5$ с помощью H_2 или Mo. Трибромид $MoBr_3$ и трииодид MoI_3 образуются при взаимодействии молибдена с бромом и иодом. Известны также оксогалогениды $MoOГ \cdot 4H_2O$ (Г = F, Cl, Br) и гексагалогеномолибдаты $M_3^+[MoГ_6]$ (Г = F, Cl, Br).

Сульфид хрома(III) Cr_2S_3 получают при высокой температуре из хрома и серы (или CS_2), а также из $CrCl_3$ и H_2S. С M_2^+S он образует тиохромиты M^+CrS_2.

Известно много солей, содержащих Cr^{+3}: сульфат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, гидросульфаты $nCr_2(SO_4)_3 \cdot mH_2SO_4 \cdot lH_2O$, двойные сульфаты $M_3^+Cr(SO_4)_3$, квасцы $M^+Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, нитрат $Cr(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 7, 5, 9$), ортофосфат $CrPO_4 \cdot 6H_2O$ и др.

Хром(III) проявляет сходство с алюминием, что обусловлено близостью радиусов их ионов. Это проявляется в сходстве $Э_2O_3$ (твердость, амфотерность), в амфотерности $Э(OH)_3$, в полной гидролизуемости $Э_2S_3$ и $Э_2(CO_3)_3$.

Число соединений Cr^{+4}, Mo^{+4}, W^{+4} ограничено. Соединения Cr^{+4}, как правило, неустойчивы и являются окислителями. Мало растворимый в воде оксид CrO_2 [возможно, это хромат хромила(III) $(CrO)_2CrO_4$] получают при нагревании $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ в кислороде под давлением при $t < 400\,°C$ или при прокаливании $Cr(NO_3)_3$ на воздухе. При более сильном нагревании этот оксид диспропорционирует:

$$3CrO_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + CrO_3$$

Известны гидраты $CrO_2 \cdot nH_2O$. Их можно получить обработкой $Cr(OH)_3$ водным раствором CrO_3. Получены хроматы(IV) $M_4^+CrO_4$ и $M_2^{+2}CrO_4$:

$$BaCrO_4 + Ba(OH)_2 + H_2 \xrightarrow{t} Ba_2CrO_4 + 2H_2O$$

В подкисленной воде они диспропорционируют:

$$3(Cr^{+4}O_4)^{4-} + 16H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + (Cr^{+6}O_4)^{2-} + 8H_2O$$

Известно пероксосоединение $(NH_3)_3Cr^{+4}(O_2)_2$ (рис. 3.114*а*).

Диоксид молибдена MoO_2 образуется при окислении молибдена водяным паром при 800 °C, а также при восстановлении MoO_3 водородом или NH_3 при $<470\,°C$. При нагревании MoO_2 диспропорционирует, но иначе, чем CrO_2 (сказывается малая стойкость Mo_2O_3):

$$3MoO_2 \longrightarrow 2MoO_3 + Mo$$

При нагревании MoO_2 без доступа воздуха с $M^{+2}(OH)_2$ (M — щелочноземельный металл) образуются молибдаты(IV) $M^{+2}MoO_3$ и $M_2^{+2}MoO_4$.

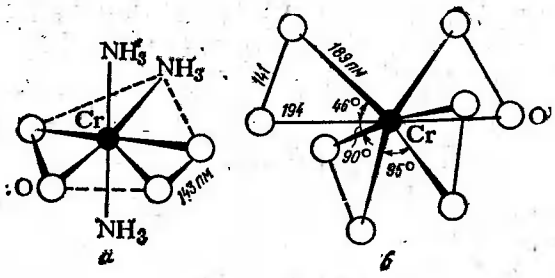


Рис. 3.114. Структура пероксосоединений хрома:

а — соединение $(NH_3)_3Cr^{+4}O_4$ (пентагональная бипирамида); *б* — додекаэдрический ион пероксохромата $(Cr^{+5}O_8)^{3-}$.

Диоксид вольфрама WO_2 получают восстановлением WO_3 металлическим вольфрамом или H_2. При нагревании на воздухе или в кислороде WO_2 окисляется в WO_3. Он реагирует с HCl ($WO_2Cl_2 + H_2$) и KOH ($K_2WO_4 + H_2$).

CrF_4 образуется при взаимодействии хрома или CrF_3 с F_2. Тетрагалогениды $CrCl_4$ и $CrBr_4$ существуют только в газовой фазе. $MoCl_4$ получают при нагревании (250 °C) MoO_2 с CCl_4, $MoBr_4$ — прямым синтезом. WF_4 образуется при длительном восстановлении WF_6 бензолом, WCl_4 — при взаимодействии WCl_6 с Al; аналогично получают WBr_4.

Дисульфид молибдена MoS_2 получают как прямым синтезом, так и нагреванием MoO_2 с H_2S (или с $S + K_2CO_3$), восстановлением MoO_3 (H_2S), термической диссоциацией $(NH_4)_2MoS_4$:

$$(NH_4)_2MoS_4 \xrightarrow{t} MoS_2 + H_2S + S + 2NH_3$$

MoS_2 при нагревании восстанавливается водородом до молибдена и окисляется кислородом до MoO_3. При сплавлении с серой и сульфидами щелочных металлов получаются растворимые тиосоли $M^+_2Mo^{+6}S_4$, они образуются также при растворении MoS_2 в полисульфиде аммония:

$$MoS_2 + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2MoS_4$$

Дисульфид вольфрама WS_2 получают синтезом из простых веществ, а также восстановлением WO_3 (S, H_2S, $S + K_2CO_3$) и WCl_6 (H_2S).

Mo^{+4} и W^{+4} образуют цианистые комплексы $M^+_4[Э(CN)_8] \cdot nH_2O$, в частности $K_4[Э(CN)_8] \cdot 2H_2O$; выделены кислоты $H_4[Mo(CN)_8] \cdot 6H_2O$ и $H_4[W(CN)_8] \cdot 6H_2O$.

Известно немного соединений Cr^{+5}, Mo^{+5}, W^{+5}. Оксид Mo_2O_5 образуется при разложении амфотерного $MoO(OH)_3$. Последнее вещество мало растворимо в воде; оно образуется, в свою очередь, при действии на соединения Mo^{+5} в растворе NH_3 или CH_3COONa.

Известны CrF_5, оксотетрафторохроматы(V) M^+CrOF_4 ($M = K$, Ag), оксопентахлорохроматы(V) $M_2^+CrOCl_5$ ($M = K$, Rb, Cs), хроматы (V) $M_3^+CrO_4$ ($M = Li$, Na, $^1/_2Ba$) и пероксохроматы (V) $M_3CrO_8 \cdot nH_2O$ ($M = Li$, Na, K, NH_4), образующиеся при взаимодействии хроматов (VI) с H_2O_2 (рис. 3.114*б*).

Из соединений Mo^{+5} получены пентафторид MoF_5 и фторомолибдаты(V) M^+MoF_6. Пентахлорид молибдена $MoCl_5$ образуется в результате прямого синтеза. Он легко гидролизуется:

$$MoCl_5 + H_2O \longrightarrow MoOCl_3 + 2HCl$$

и восстанавливается водородом до $MoCl_3$, а при более высокой температуре — до молибдена. Восстановление молибденом протекает так:

$$12MoCl_5 + 18Mo \longrightarrow 5(Mo_6Cl_8)Cl_4$$

Известны также $M_2^+MoOCl_5$, $M_2^+MoOBr_5$, M^+MoOCl_4 и другие соединения Mo^{+5}. Пентахлорид вольфрама WCl_5 образуется при термическом разложении WCl_6 или его восстановлении водородом. Он гидролизуется аналогично $MoCl_5$, при его окислении образуется $WOCl_4$. Пентабромид вольфрама WBr_5 получают как прямым синтезом, так и восстановлением WCl_6(HBr). Нужно отметить также оксохлоровольфраматы (V) M^+WOCl_4 и октациановольфраматы(V) $M_3^+[W(CN)_8] \cdot nH_2O$.

Известно очень много соединений Cr^{+6}, Mo^{+6}, W^{+6}.

Из соединений Cr^{+6} следует отметить триоксид CrO_3, пероксид CrO_5, хроматы и полихроматы $M_2^+(Cr_nO_{3n+1})^{2-}$ ($n = 1$, 2, 3, 4), пероксохроматы $M_2^+Cr_2O_{12}^{2-}$, галогенохроматы $MCrO_3Г$; галогенхромилы $CrO_2Г_2$ ($Г = F$, Cl, Br). Наиболее устойчивы хроматы и бихроматы, наименее устойчивы галогениды хромила и пероксосоединения. Известен фторид CrF_6. Mo^{+6} входит в MoO_3, $MoГ_6$ ($Г = F$, Cl, Br), MoS_3, $MoSe_3$, $MoOF_4$, $MoOCl_4$, фтороанионы MoF_7^- и MoF_8^{2-}, оксогалогенанионы $(MoO_nГ_m)^{l-}$, ($Г = F$, Cl; $n = 2$, 3; $m = 2$, 3, 4; $l = 1$, 2), и $MoOF_5^-$, тиомолибденовую кислоту H_2MoS_4, молибденовые кислоты $H_2(Mo_nO_{3n+1})$ и оксофторомолибденовую кислоту $H_2MoO_3F_2 \cdot H_2O$, в молибдаты, изополи- и гетерополисоединения, пероксосоединения и др.

W^{+6} содержится в WO_3, WF_6, WCl_6, WBr_6, анионах вольфраматов WO_4^{2-} и фтороксовольфраматов $WO_2F_4^{2-}$, многочисленных изополианионах и гетерополианионах, пероксоанионах $[W(O_2)_4]^{2-}$ и $[W_2O_3(O_2)_4]^{2-}$, в WS_3, WSe_3 и др.

Обилие соединений Mo^{+6} и W^{+6}, в частности, оксосоединений, объясняется гораздо большей их устойчивостью по сравнению с соединениями Cr^{+6}.

Хромовый ангидрид CrO_3 получают при взаимодействии хроматов и бихроматов с концентрированной H_2SO_4. Он хорошо растворим в H_2O с образованием хромовых кислот $H_2Cr_nO_{3n+1}$ ($n = 1$, 2,

3, 4); чем концентрированнее раствор, тем больше степень конденсации:

$$H_2O \xrightarrow{+CrO_3} H_2CrO_4 \xrightarrow{+CrO_3} H_2Cr_2O_7 \xrightarrow{+CrO_3}$$

$$\longrightarrow H_2Cr_3O_{10} \xrightarrow{+CrO_3} H_3Cr_4O_{13}$$

CrO_3 — очень сильный окислитель. С хлористым водородом CrO_3 образует хлористый хромил CrO_2Cl_2.

Взаимодействуя с $M^+Г$, CrO_3 дает галогенохроматы $M^+CrO_3Г$. Триоксид молибдена MoO_3 получают взаимодействием молибдена с избытком кислорода при нагревании, окислением MoS_2 (O_2, HNO_3), а также разложением H_2MoO_4 и парамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \longrightarrow 7MoO_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

MoO_3 мало растворим в H_2O и разбавленных кислотах, растворяется в растворах щелочей.

Триоксид вольфрама WO_3 образуется при нагревании вольфрама на воздухе, прокаливании вольфрамовой кислоты и некоторых вольфраматов:

$$(NH_4)_2WO_4 \longrightarrow WO_3 + 2NH_3 + H_2O$$

WO_3 практически нерастворим в H_2O и кислотах, хорошо растворим в расплавах и растворах щелочей (с образованием вольфраматов и поливольфраматов).

В ряду $CrO_3 — MoO_3 — WO_3$ кислотные свойства оксидов ослабляются, это видно из следующего примера:

$$ZnO\ (к) + CrO_3\ (к) = ZnCrO_4\ (к); \qquad \Delta G^\circ = -67\ кДж$$

$$ZnO\ (к) + MoO_3\ (к) = ZnMoO_4\ (к); \qquad \Delta G^\circ = -22\ кДж$$

Хроматы $M_2^{\uparrow}CrO_4$ получают окислением соединений Cr^{+3} в щелочных растворах хлором и бромом (гипохлоритами, гипобромитами), H_2O_2 и другими окислителями, нейтрализацией растворов CrO_3, сплавлением соединений Cr^{+3} с окислительно-щелочными смесями, например, $KNO_3 + K_2CO_3$, $KClO_3 + KOH$. Примерами могут служить реакции:

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH \longrightarrow 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 5K_2CO_3 \xrightarrow{t} 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + 3KNO_2 + 5CO_2$$

При подкислении водных растворов хроматов образуются бихроматы, в концентрированных растворах — полихроматы. Между хромат- и бихромат-ионами имеется равновесие, которое может быть смещено при введении в раствор некоторых солей, образующих малорастворимые в воде хроматы (Ba, Pb) или бихроматы (Ag), а также под действием кислот и оснований:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

желтый оранжевый

Это равновесие с уменьшением pH смещается вправо (в присутствии HCl образуются ионы CrO_3Cl^-). Таким образом, хроматы устойчивы в нейтральной и щелочной средах, а бихроматы — в кислой среде. Кислые соли M^+HCrO_4 неизвестны (при соответствующих реакциях получаются бихроматы). В растворе хроматы имеют щелочную реакцию:

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$$

бихроматы — кислую:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

При подкислении концентрированных растворов бихроматов ионы $Cr_2O_7^{2-}$ — переходят в $(Cr_3O_{10})^{2-}$ и $(Cr_4O_{13})^{2-}$, что сопровождается появлением красной окраски:

$$M_2^+Cr_2O_7 + nCrO_3 \longrightarrow M_2^+Cr_{2+n}O_{3(2+n)+1} \quad (n = 1, 2)$$

Из растворов могут быть выделены трихроматы $M_2^+Cr_3O_{10}$ и тетрахроматы $M_2^+Cr_4O_{13}$. При действии воды три- и тетрахроматы разлагаются на $H_2Cr_2O_7$ и соответствующий бихромат.

Хроматы и бихроматы при сильном нагревании разлагаются с образованием Cr_2O_3 или хромитов. Известно много двойных хроматов. Бихроматы $K_2Cr_2O_7$ и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ являются исходными продуктами для получения различных соединений хрома. Как правило, бихроматы растворяются в воде лучше хроматов. Хроматы и бихроматы, обладают окислительной активностью. Они окисляют I^-, H_2S, SO_2, Fe^{2+} и другие восстановители. Сильным окислителем является бихромат калия в кислой среде. В реакциях с участием $K_2Cr_2O_7$ в результате процесса

$$\underset{\text{оранжевый}}{Cr_2O_7^{2-}}\ (р) + 14H^+\ (р) + 6e^- = 2\underset{\text{зеленый}}{Cr^{3+}}\ (р) + 7H_2O\ (ж): \qquad \Delta G^\circ = -781\ кДж$$

меняется окраска раствора. Хроматы в щелочной среде являются менее энергичными окислителями, чем бихроматы в кислой среде:

$$CrO_4^{2-}\ (р) + 2H_2O\ (ж) + 3e^- = CrO_2^-\ (р) + 4OH^-\ (р); \qquad \Delta G^\circ = 43\ кДж$$

Взаимодействие ионов Cl^- и $Cr_2O_7^{2-}$ не является окислительно-восстановительным процессом. При смешивании на холоду концентрированных растворов $K_2Cr_2O_7$ и HCl выделяются крупные игольчатые оранжевые кристаллы хлорхромата калия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2HCl \longrightarrow 2KCrO_3Cl + H_2O$$

При нагревании смеси $K_2Cr_2O_7$ и HCl выделяется хлористый хромил:

$$K_2Cr_2O_7 + 6HCl \longrightarrow 2KCl + 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$$

Молибденовая и вольфрамовая кислоты H_2MoO_4 и H_2WO_4 образуются при подкислении растворов молибдатов и вольфраматов

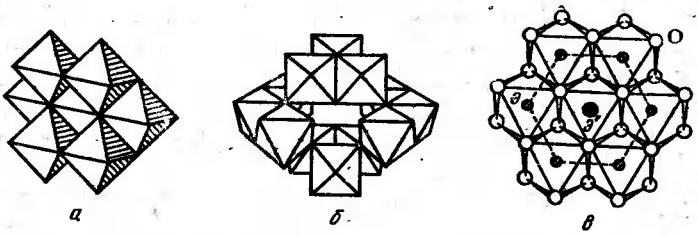


Рис. 3.115. Структура некоторых изо- и гетерополианионов, построенных из октаэдрических групп MoO_6 и WO_6:

а — анион парамолибдата $(Mo_7O_{24})^{6-}$, центральный октаэдр окружен 6 другими и имеет с ними общие ребра; *б* — группа $W_{12}O_{42}$ в анионе додекавольфрамата $M_{10}(H_2W_{12}O_{42})\cdot nH_2O$, которая представляет собой соединенные вершинами 4 группы, каждая состоит из трех октаэдров WO_6, соединенных ребрами; *в* — группы $Э'Э_6O_{24}$ (Э = Mo^{+6}, W^{+6}, Э' = Te^{+6}, Co^{+3}, Cr^{+3} и др.), октаэдр $Э'O_6$ находится в центре плоского кольца, образованного из 6 октаэдров $ЭO_6$, соединенных ребрами.

(при комнатной температуре выделяются осадки $H_2MoO_4\cdot H_2O$ и $H_2WO_4\cdot H_2O$).

При действии щелочей на H_2MoO_4 (H_2WO_4) или при сплавлении MoO_3 (WO_3) со щелочами в зависимости от соотношения количеств реагентов образуются молибдаты (вольфраматы) и изополимолибдаты (изополивольфраматы):

$$MoO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$$
$$3MoO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2Mo_3O_{10} + H_2O$$

Изополисоединения Mo^{+6} имеют различный состав, например, известны $M_2^+Mo_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$), $M_6^+Mo_nO_{3n+3}$ ($n = 6, 7$), $M_4^+Mo_8O_{26}$. Еще более разнообразные изополисоединения образует W^{+6}. Таким образом, тенденция к полимеризации от хрома к вольфраму возрастает. Различные изополисоединения, например, содержащие анионы $(H_nMo_6O_{21})^{(6-n)-}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), $(HW_6O_{21})^{5-}$ получаются также при добавлении к растворам $M_2^+MoO_4$ ($M_2^+WO_4$) кислот; состав изополисоединений зависит от условий (температура, концентрация раствора, pH, длительность взаимодействия). Строение некоторых изополианионов показано на рис. 3.115, *а, б*.

В результате частичного восстановления вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, например, водородом при нагревании, образуются так называемые вольфрамовые бронзы, например Na_xWO_3 ($0{,}3 < x < 0{,}9$). Это нестехиометрические соединения; в них один валентный электрон атома W делокализуется в решетке подобно электрону в металлах. Поэтому эти соединения обладают металлическим блеском, высокой тепло- и электропроводностью, т. е. свойствами, типичными для металлов.

Для Mo и W характерно образование гетерополикислот, т. е. поликислот, содержащих в анионе, кроме кислорода и молибдена (или вольфрама), еще другой элемент, который может быть P, Si, B, Te и др. По меньшей мере 35 элементов способны участвовать в качестве гетероатомов в гетерополисоединениях. Гетерополисоединения образуются при подкислении смеси двух или нескольких

простых солей, например, Na_2MoO_4 и Na_2SiO_3, или при смешении соответствующих кислот. В качестве примера укажем на реакцию образования соединений, содержащих 12 атомов Mo или W в молекуле 12-гетерополисоединений:

$$12Na_2ЭO_4 + Na_2SiO_3 + 22HNO_3 \longrightarrow Na_4[SiЭ_{12}O_{40}] + 22NaNO_3 + 11H_2O$$

Известны гетерополисоединения, содержащие 12, 11, 9, 6, 5 атомов Mo или W и др. Примерами могут служить $K_6[TeMo_6O_{24}] \cdot 7H_2O$ и $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$. Применяемая для обнаружения фосфорной кислоты и ее солей «молибденовая жидкость», содержащая молибдат аммония и HNO_3, образует с PO_4^{3-} ярко-желтый осадок $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$. Наиболее многочисленны и устойчивы 6- и 12-гетерополисоединения молибдена и 12-гетерополисоединения вольфрама; 6-гетерополисоединения Mo имеют кольцевую структуру (рис. 3.115*в*).

Для Cr^{+6}, Mo^{+6}, W^{+6} характерно образование пероксосоединений.

Известен пероксид CrO_5, имеющий строение $CrO(O_2)_2$. Это малоустойчивое соединение темно-синего цвета, существующее в растворах. CrO_5 получается при обработке растворов хроматов или бихроматов диэтиловым эфиром и смесью H_2O_2 и H_2SO_4. Эфиром экстрагируют хорошо растворимую в нем CrO_5 (эфирный слой принимает ярко-синюю окраску). Этой реакцией пользуются для обнаружения весьма малых количеств хрома (если хром находится в виде Cr^{+3} его надо предварительно окислить в щелочной среде H_2O_2 до Cr^{+6}). Из растворов CrO_5 в эфире, пиридине и других растворителях можно выделить аддукты $CrO_5 \cdot L$, где L — молекула эфира или другого донора электронной пары. При действии 30%-ного пероксида водорода H_2O_2 на концентрированный раствор $K_2Cr_2O_7$ при 0 °C, может быть выделен пероксохромат $K[Cr(O_2)_2O(OH)] \cdot H_2O$. Действием H_2O_2 на щелочные растворы хроматов получают $M_3[Cr(O_2)_4]$ ($M = Na, K, NH_4$). Строение аниона $(CrO_8)^{2-}$ показано на рис. 3.114*б*.

При смешивании охлажденных концентрированных растворов Na_2MoO_4 и H_2O_2 образуется красный Na_2MoO_8, который можно выделить из раствора добавлением этилового спирта (эта соль в спирте мало растворима). При комнатной температуре Na_2MoO_8 медленно отщепляет кислород, превращаясь в желтый Na_2MoO_6. Получена пероксокислота $H_2MoO_5 \cdot 1{,}5H_2O$. Известны пероксовольфраматы $M_2^+[W(O_2)_4] \cdot nH_2O$ и $M_2^+[WO_3(O_2)_4]$.

Известны гексагалогениды MoF_6, WF_6, WCl_6, WBr_6. Их получают взаимодействием молибдена или вольфрама с избытком галогена. Получены также оксогалогениды $MoOГ_4$ ($Г = F, Cl$) и $WOГ_4$ ($Г = F, Cl, Br$) и $CrO_2Г_2$, $MoO_2Г_2$. Галогениды хромила $CrO_2Г_2$ получают по реакциям:

$$PbCrO_4 + CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CrO_2F_2 + PbSO_4 + CaSO_4 + 2H_2O$$

$$CrO_3 + 2HГ \longrightarrow CrO_2Г_2 + H_2O \ (Г = F, Cl)$$

Сульфиды MoS_3 и WS_3 получают с помощью реакций:

$$M^{+}_{2}\ni O_4 + 4H_2S \longrightarrow M^{+}_{2}\ni S_4 + 4H_2O$$

$$M^{+}_{2}\ni S_4 + 2HCl \longrightarrow \ni S_3\downarrow + 2MCl + H_2S$$

При нагревании $\ni S_3$ легко отщепляют серу, превращаясь в $\ni S_2$.

6. Применение. Хром вводят как легирующую добавку в различные сорта стали (инструментальные, жаростойкие и др.). Из содержащих Cr сталей изготавливают, в частности, лопатки газовых турбин и детали реактивных двигателей. Введение в сталь 13% Cr делает ее нержавеющей. При меньшем содержании хрома сталь приобретает высокую твердость и прочность. Хром входит в состав многих жаростойких сплавов, в том числе нихрома (80% Ni, 20% Cr), который обычно применяется в электронагревательных приборах (он выдерживает длительное нагревание до 1100 °C). Сплав, содержащий 30% Cr, 5% Al, 0,5% Si (остальное Fe), устойчив на воздухе до 1300 °C. Широко используется хромирование различных изделий.

Молибден и вольфрам также применяют в качестве легирующих добавок к сталям. Стали, содержащие Mo и W, сохраняют прочность при высокой температуре.

Молибден — незаменимый материал электровакуумной техники, так как он обладает высокой прочностью, очень тугоплавок и впаивается в стекло (специальный сорт, называемый «молибденовым» стеклом). В электровакуумных приборах используют также вольфрам. Значительная часть добываемого вольфрама идет на изготовление нитей в лампах накаливания.

Mo и W используют в лабораторных приборах для создания высоких температур. Трубчатые печи с молибденовой обмоткой, помещенной в защитную атмосферу (H_2 или пар CH_3OH), могут длительное время поддерживать температуру 1400 °C, печь с вольфрамовым нагревателем, находящимся в вакууме, дает ~2500 °C.

Карбиды WC и MoC очень тверды, их частицы находятся в инструментальных сталях, содержащих вольфрам и молибден. Из этих сталей изготавливают резцы, сверла и др.

Все большее практическое значение приобретают различные композиционные материалы, содержащие Cr, Mo, W, в том числе керметы (керамика + металл), например, материал, содержащий 72% Cr и 28% Al_2O_3.

Широко используют соединения Cr, Mo, W. Бихромат калия часто применяют в качестве окислителя в органических синтезах. $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ используют как протраву при крашении, хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — как дубитель кожи, соли Cr^{+2} — восстановители в кубовом крашении. Соединения Cr_2O_3, $PbCrO_4$, $Pb_2(OH)_2CrO_4$, $ZnCrO_4$ и вольфрамовые бронзы служат пигментами лаков и красок. Cr_2O_3 применяют как абразив. Для мытья посуды в лаборатории используют хромовую смесь, состоящую из $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4.

Многие соединения Cr, Mo, W применяют в качестве катализаторов. MoS_2 — важный полупроводниковый материал (применяется, в частности, для изготовления термоэлементов с высоким кпд), кроме того, его применяют как твердую смазку движущихся электрических контактов, а также деталей, работающих при повышенной температуре.

Дополнение

$w = 0$

Металлические Cr, Mo, W — реш. α-Fe, $d(Cr-Cr) = 254$ пм, $d(Mo-Mo) = 280$ пм, $d(W-W) = 281$ пм.

Карбонилы. $Cr(CO)_6$ — бесцветный, молекула окт., $d(Cr-C) = 192$ пм, $d(C-O) = 116$ пм, возг. при 147 °С; $Mo(CO)_6$ (к) и $W(CO)_6$ (к) — бесцветные, молекулы окт., $d(Mo-C) = 213$ пм, $d(W-C) = 230$ пм, $d(C-O) = 115$ пм. $Cr(PF_3)_6$ (к), $Mo(PF_3)_6$ и $W(PF_3)_6$ — бесцветные, возгоняются.

Сэндвич $Cr(C_6H_6)_2$ — коричневый, т. пл. 284 °С, $d(Cr-C) = 214$ пм; $Cr(CO)_3(C_6H_6)$ — полусэндвич (рис. 3.116). Нитрозил хрома $Cr(NO)_4$ (к) — темно-коричневый.

Карбонильные комплексы. $[Cr(CO)_3(NH_3)_3]$ (к) — желтый; $[Cr(CO)_5NH_3]$ (к) — желтый; $M^+[Cr(CO)_5Г]$ (к) (Г = Cl — I) — желтые; $Na_2[Cr(CO)_5]$ (к) — желтый; $Na_2[Cr_2(CO)_{10}]$ (к) — желтый, анион — два окт. с общим ребром.

Нитриды. Cr_2N — т. пл. 1650 °С; CrN — т. пл. 1500 °С.

Карбиды. $Cr_{23}C_6$ ($\sim Cr_4C$) — т. пл. 1900 °С (с разл.); Cr_7C_3 — т. пл. 1680 °С; Cr_3C_2 — т. пл. 1520 °С, CrC (к); Mo_2C — т. пл. 2690; WC — т. пл. 2600 °С (с разл.); W_2C — т. пл. 2700 °С; карбиды хрома, молибдена, вольфрама очень твердые, кислотоупорные, устойчивы к окислению.

$w = +2$

CrO (к) — черный, при 700 °С разл. на Cr и Cr_2O_3; $Cr(OH)_2$ — желтый осадок.

Галогениды. CrF_2 — серый; т. пл. 1100 °С; не р. в H_2O; $CrCl_2$ — бесцветный, т. пл. 824 °С; $CrBr_2$ — бесцветный, т. пл. 842 °С; $CrBr_2 \cdot 6H_2O$ (к); CrI_2 — красный, т. пл. 795 °С. $Cr(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — синий; CrS (к) — черный, не р. в H_2O; $M_4[Cr(CN)_6]$ (к) — синий; $Cr(C_5H_5)_2$ — красный, т. пл. 173 °С.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. Cr_2O_3 — темно-зеленый, реш. корунда, т. пл. 2275 °С (под давлением); CrO(OH) (к) — зеленый, реш. CdI_2; $Cr(OH)_3$ (к) — реш. $Al(OH)_3$; $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ — серо-голубой, аморфный осадок; $Mo(OH)_3$ — черный осадок.

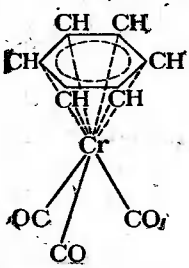


Рис. 3.116. Строение молекулы $Cr(CO)_3(C_6H_6)$.

Галогениды. CrF_3 — зеленый, возг. при 1200 °С; $CrF_3 \cdot nH_2O$ ($n = 3$; 6); $CrCl_3$ — фиолетовый, т. пл. 1150 °С; $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (к); $CrBr_3$ (к) — темно-зеленый; $CrBr_3 \cdot 6H_2O$ (к); CrI_3 (к) — черный; $CrI_3 \cdot 9H_2O$ (к).

Соли хрома (III). $Cr_2(SO_4)_3$ (к) — светло-розовый; $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (к) — фиолетовый; квасцы $MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (к);

($M = Na — Cs$, NH_4, Tl) — фиолетовые; $Cr(NO_3)_3$ — зеленый порошок, разл. при 60 °С; $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (к) — фиолетовый; $Cr(CH_3COO)_3 \cdot 6H_2O$ (к) — сине-фиолетовый; Cr_2S_3 (к) — черный, не р. в H_2O; подобно Al_2S_3 не выпадает из водных растворов, содержащих Cr^{3+} и S^{2-}, но в отличие от Al_2S_3 Cr_2S_3 (к) не реагирует с H_2O.

Комплексы хрома(III). $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (к) обладает плеохроизмом (в зависимости направления луча кажется красным или сине-зеленым), имеется два оптических изомера данного соединения; $K_3[Cr(CN)_6]$ (к) — желтый, разл. при 150 °С; $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ (к) — красно-фиолетовый, *транс*-$NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ (к) — красный (соль Рейнеке).

Комплексы молибдена(III). $K_2[Mo(CN)_5]$ (к) — красный; $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ (к) — черный.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. CrO_2 (к) — черный, реш. рутила, разл. при 450 °С, обладает металлической проводимостью, ферромагнетик; MoO_2 (к) — коричневый, при 1000 °С разл. на Mo и MoO_3; $MoO(OH)_2$ — зеленый осадок; WO_2 (к) — коричневый, т. пл. ~1270 °С; т. кип. ~1700 °С.

MoS_2 — т. пл. ~2100 °С, серый, графитоподобный.

Хроматы(IV). Na_4CrO_4 (к) — зеленый; $M^{2+}CrO_3$ (к); $M_2^{2+}CrO_4$ (к) — темно-синие; Ba_3CrO_5 (к) — зеленый. CrF_4 — темно-зеленый, т. пл. ~200 °С.

Цианидные комплексы. $K_4[Э(CN)_8] \cdot 2H_2O$ (к) (Э = Mo, W) — желтые; анион — додекаэдр (в реш.) и антипризма (в растворе), d(Mo—C) = 216 пм.

$w = +5$

CrF_5 — малиновый, т. пл. 30 °С.

Хроматы (V). $M_3^+CrO_4$ (к) — зеленые; $M_3^{2+}(CrO_4)_2$ (к) (M = Ca, Ba) — черные, анион — тетраэдр, d(Cr—O) = 167 пм.

$w = +6$

Оксиды и кислоты. CrO_3 — темно-красный, т. пл. 197 °С; реш. состоит из цепей тетраэдров $[CrO_4]$, $d(Cr—O) = 160$ пм (концевое) и 175 пм (мостиковое), $\angle CrOCr = 143°$; $CrO_3 \cdot nH_2O$ (к) ($n = 1—4$); MoO_3 — светло-зеленый, при нагревании становится желтым, т. пл. 795 °С, т. кип. 1155 °С; WO_3 — т. пл. 1473 °С, т. кип. 1750 °С; H_2MoO_4 (к) — бесцветная, выделяется из горячих растворов, разл. при 115 °С, реш. состоит из цепей октаэдров $[MoO_{4/2}(H_2O)]$, d(Mo — O) = 169—228 пм, $d(Mo — OH_2) = 235$ пм; $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ (к — желтая, разл. при 70 °С, реш. состоит из слоев октаэдров $[MoO_6]$ и ионов H_3O^+; H_2WO_4 (к) — желтая, разл. при 100 °С; $H_2WO_4 \cdot H_2O$ — белый осадок, образуется при 20 °С.

Хроматы (кристаллические, желтые). Растворимые в воде: $Li_2CrO_4 \cdot 2H_2O$; Na_2CrO_4 — т. пл. 792 °С; $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$ — т. пл. 20 °С; K_2CrO_4 — т. пл. 975 °С; $(NH_4)_2CrO_4$ разл. при 200 °С. Малорастворимые в воде: $BaCrO_4$, $PbCrO_4 \cdot H_2O$, Ag_2CrO_4.

Бихроматы (кристаллические, оранжевые). $Li_2Cr_2O_7$; $Na_2Cr_2O_7$ — т. пл. 320 °С, разл. при 400 °С; $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$; $K_2Cr_2O_7$ — т. пл. 398 °С, разл. при $t > 500$ °С; $(NH_4)_2Cr_2O_7$ при 200 °С бурно разл. на Cr_2O_3, N_2 и H_2O.

Трихроматы. $M_2Cr_3O_{10}$ (к) (M = NH_4, K — Cs) — красные, $K_2Cr_3O_{10}$ при 243 °С разл. на $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3.

Тетрахроматы. $M_2Cr_4O_{13}$ (к) (M = K — Cs) — коричневые; $K_2Cr_4O_{13}$ при 210 °С разл. на $K_2Cr_2O_7$ и CrO_3.

Хромилгалогениды. CrO_2F_2 — красно-фиолетовый, т. пл. 30 °С, медленно полимеризуется, превращаясь в серый $(CrO_2F_2)_n$; CrO_2Cl_2 — красный, т. пл. —97 °С, т. кип. 117 °С, молекулы — искаженные тетраэдры, d(Cr — O) = 157 пм,

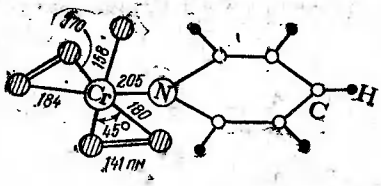


Рис. 3.117. Строение молекулы $CrO_5 \cdot C_5H_5N$.

$d(Cr-Г) = 174$ пм (F) и 212 пм (Cl), $\angle OCrO = 105°$, $\angle ГCrГ = 119°$ (F) и 113° (Cl).

Оксофторид $CrOF_4$ — красный, т. пл. 55 °С.

Аддукты пероксида хрома(VI). $CrO_5 \cdot L$ (к) [$L = (CH_3)_2O$ (взрывается при 30 °С); Ру (стабилен) рис. 3.117)] — синие.

Пероксохроматы: $M[Cr(O_2)_2O(OH)] \cdot H_2O$ (к) ($M = K, NH_4, Tl$) — сине-фиолетовые, медленно разл. при 20 °С; $M_3[Cr(O_2)_4]$ (к) ($M = Na, K, NH_4$) — красно-коричневые, разл. при $t > 100$ °С.

8.5. ПОДГРУППА VIIБ (МАРГАНЕЦ, ТЕХНЕЦИЙ, РЕНИЙ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для марганца характерны следующие степени окисления: +2 (соли Mn^{2+}, в частности $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$); +4 (диоксид марганца MnO_2); +6 [соли марганцевой(VI) кислоты H_2MnO_4 — манганаты, в частности, Na_2MnO_4 и K_2MnO_4); +7 (соли марганцевой(VII) кислоты $HMnO_4$, перманганаты, в частности $KMnO_4$).

Для технеция и рения характерна степень окисления +7 (технециевая кислота $HTcO_4$ и ее соли- пертехнаты; рениевая кислота $HReO_4$ и ее соли перренаты).

2. Природные ресурсы. В природе встречаются только марганец и рений (в виде соединений). Технеций в природе не встречается, его получают искусственно с помощью ядерных превращений. Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}$ %, рения $\sim 10^{-7}$ %. Важнейшее природное соединение марганца — пиролюзит MnO_2. Рений — один из наиболее редких и рассеянных элементов. Он содержится в виде примесей в рудах различных металлов, в частности, в молибдените MoS_2.

3. Получение. Марганец получают восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (в виде силикомарганца), реже алюминием:

$$MnO_2 + 2C \xrightarrow{t} Mn + 2CO$$

Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то образуется сплав марганца с железом — ферромарганец. Поскольку Mn, в основном, используют как добавку в различных сортах стали, то обычно выплавляют не чистый Mn, а ферромарганец. Марганец получают также электролизом водного раствора $MnSO_4$. Небольшое количество металлического марганца в лаборатории легко приготовить алюмотермическим методом:

$$3Mn_3O_4 + 8Al \longrightarrow 9Mn + 4Al_2O_3; \qquad \Delta H° = -2519 \text{ кДж}$$

Ежегодно получают миллионы тонн марганца.

Рений выделяют из отходов переработки руд молибдена и других металлов, причем вследствие очень малого содержания Re предварительно проводят ряд операций концентрирования. Металл получают восстановлением водородом перрената калия:

$$2KReO_4 + 7H_2 \xrightarrow{400\ ^\circ C} 2KOH + 2Re + 6H_2O$$

Рений выделяется в виде мелкого пирофорного порошка, который отделяют от KOH промыванием водой. Для восстановления можно брать также NH_4ReO_4 или Re_2O_7. Компактный металл получают методами порошковой металлургии. Ежегодное производство рения измеряется тоннами.

Изотоп $^{99}_{43}Tc$ — один из образующихся в наибольшем количестве продуктов деления урана (6,2% от общей массы осколков деления). Он может быть выделен из отработавшего в ядерном реакторе урана (можно растворить U в HNO_3 и обработать раствор сероводородом, при этом выпадает осадок Tc_2S_7).

4. Свойства. Марганец, технеций, рений — серебристо-белые, твёрдые, стойкие на воздухе, тугоплавкие металлы (рений по тугоплавкости уступает только вольфраму). Получаемый обычными способами марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать. Технеций радиоактивен. Изотоп $^{99}_{43}Tc$ подвергается β-распаду с периодом полураспада $2 \cdot 10^5$ лет. Некоторые свойства Mn, Tc и Re указаны в табл. 3.10.

Внешние электронные оболочки атомов имеют строение: Mn $3d^54s^2$, Tc $4d^55s^2$, Re $4f^{14}5d^56s^2$. Высшая степень окисления +7 обусловлена образованием связей с помощью всех *s*- и *d*-электронов.

Для элементов подгруппы VIIБ, как и других побочных подгрупп, при переходе от Mn к Re увеличивается устойчивость высших степеней окисления и тенденция элементов к образованию кислотных оксидов и кислот. Так, Mn_2O_7 взрывается от малейшего прикосновения, а Re_2O_7 образуется при нагревании рения на воздухе; $HMnO_4$ является очень сильным окислителем, а $HReO_4$ — слабый окислитель.

Марганец устойчив при нагревании на воздухе благодаря образованию защитной пленки Mn_2O_3. При нагревании же технеция и рения в присутствии кислорода образуются летучие Tc_2O_7 и

Таблица 3.10. Некоторые свойства марганца, технеция, рения

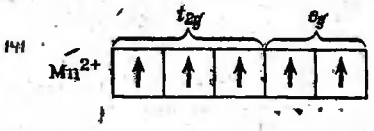
Металл	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Mn	1244	2120	7,4	$\varphi^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1{,}179$
Tc	2200	4600	11,5	$\varphi^\circ(TcO_4^-/Tc) = 0{,}47$
Re	3180	5640	21,0	$\varphi^\circ(ReO_4^-/Re) = 0{,}37$

Re_2O_7, которые не защищают металл от дальнейшего окисления. С водой в интервале 0—100 °С эти металлы практически не реагируют.

С кислотами марганец медленно реагирует с выделением водорода и образованием соли Mn^{+2}. Технеций и рений реагируют с HNO_3 с образованием $HTcO_4$ и $HReO_4$.

При нагревании Mn, Tc и Re энергично взаимодействуют с галогенами, причем с фтором и хлором образуются MnF_3 и MnF_4, $MnCl_2$, ReF_6, $ReCl_5$. Эти галогениды так же, как и кислородные соединения, характеризуют стабилизацию высоких степеней окисления при переходе от Mn к Re.

Для Mn^{+2} менее характерно комплексообразование, чем для других ионов *d*-элементов. Это связано с электронной конфигурацией d^5 иона Mn^{2+}. В высокоспиновом комплексе электроны заполняют по одному все *d*-орбитали:



В результате *d*-электроны будут на орбиталях как с высокой энергией, так и с низкой; суммарный выигрыш энергии, обусловленный действием поля лигандов, будет равен нулю.

В водных растворах Mn^{2+} образуется октаэдрический акваком-плекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, межатомное расстояние $d(Mn - OH_2) = 218$ пм. Такая же группа содержится в большинстве богатых водой кристаллогидратов солей Mn^{2+} [$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и др.]. При действии избытка аммиака на растворы солей Mn^{2+} осаждается $Mn(OH)_2$, амминкомплексы не образуются. При действии цианидов на соли Mn^{2+} образуются комплексы, содержащие $[Mn(CN)_6]^{4-}$, которые легко окисляются на воздухе. Как обычно, комплексообразование стабилизирует неустойчивые в водном растворе степени окисления. Так, могут быть получены в кристаллическом состоянии галогеноманганаты $M_2[Mn^{+3}F_5]$, $M_2[Mn^{+3}Cl_5]$ (красные) $M_2[Mn^{+4}F_6]$ (желтые), $M_2[Mn^{+4}Cl_6]$ (красные). Ионы $[MnГ_6]^{2-}$ имеют октаэдрическое строение, кристаллическая решетка $K_2[MnCl_6]$ такая же, как у $K_2[PtCl_6]$, $d(Mn - Cl) = 227$ пм.

Марганец проявляет все степени окисления от 0 до +7. На примере марганца очень хорошо видна зависимость кислотно-основных свойств соединений от степени окисления образующего их элемента: $Mn(OH)_2$ — основание средней силы, $Mn(OH)_4$ (точнее $MnO_2 \cdot xH_2O$) очень слабое основание, $HMnO_4$ — сильная кислота.

5. Соединения. Марганец, технеций и рений с водородом химически не взаимодействуют.

Оксиды (марганца) получают по следующим реакциям:

$$MnCO_3 \xrightarrow{t} MnO + CO_2$$

(прокаливание $MnCO_3$ следует проводить в инертной атмосфере, иначе образующийся MnO окисляется)

$$4MnO_2 \xrightarrow{530\,^\circ C} 2Mn_2O_3 + O_2$$

$$6Mn_2O_3 \xrightarrow{940\,^\circ C} 4Mn_3O_4 + O_2$$

$$3Mn_2O_3 + H_2 \xrightarrow{230\,^\circ C} 2Mn_3O_4 + H_2O$$

$$MnO_4^- (р) \xrightarrow{\text{восстановление}} MnO_2 \cdot xH_2O$$

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 (конц.) \longrightarrow 2HMnO_4 + K_2SO_4$$

$$\downarrow$$

$$Mn_2O_7 + H_2O$$

За исключением Mn_2O_7, оксиды марганца — твердые вещества. Это нестехиометрические соединения за исключением Mn_2O_7 и приведенные формулы только приблизительно выражают их состав. Все они полупроводники. Оксиды, содержащие Mn^{+3} и Mn^{+4}, довольно сильные окислители.

Высший оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — зеленовато-бурая маслянистая жидкость. Этот оксид взрывается даже при слабом ударе и нагревании, раздагаясь на Mn_2O_3 и O_2; при медленном разложении образуется MnO_2. Mn_2O_7 — очень сильный окислитель. Вата, смоченная метиловым или этиловым спиртом, загорается при соприкосновении со смесью $KMnO_4 + H_2SO_4$ (конц.), в которой образуется Mn_2O_7.

Летучие при слабом нагревании Tc_2O_7 и Re_2O_7 получают нагреванием порошкообразных металлов в присутствии кислорода. В отличие от Mn_2O_7, оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 — стойкие соединения и слабые окислители (для реакций разложения Mn_2O_7 и Re_2O_7 на $ЭO_2$ и O_2 ΔH° равно соответственно -316 и $+369$ кДж/моль). Re_2O_7 гигроскопичен, при поглощении влаги образуется раствор $HReO_4$.

Гидроксид $Mn(OH)_2$ выпадает в виде белого осадка при действии щелочей на растворы солей Mn^{2+}. Это основание средней силы, немного растворимое в воде (ПР $\approx 10^{-13}$). Поэтому реакция

$$Mn^{2+} + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$$

обратима и раствор NH_3, содержащий соль аммония, не осаждает $Mn(OH)_2$ [аналогично не образуется осадок $Mg(OH)_2$ при действии раствора $NH_3 + NH_4Cl$ на соли Mg^{2+}]. При нагревании с концентрированными щелочами $Mn(OH)_2$ образует красные гидроксоманганаты (II). В отличие от гидратированного иона Mn^{2+}, в гидроксиде Mn^{+2} легко окисляется кислородом:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Mn(OH)_4$$

Формула гидроксида марганца (IV) $Mn(OH)_4$ является условной, получающееся вещество (бурого цвета) имеет переменный

состав, который более точно можно выразить записью $MnO_2 \cdot xH_2O$. Гидратированный и безводный диоксид марганца MnO_2 — окислитель, конечным продуктом реакций с его участием обычно являются соединения Mn^{+2}.

Безводный хлорид марганца (II) $MnCl_2$ розового цвета получают по реакции:

$$MnO + 2HCl\ (г) \xrightarrow{t} MnCl_2 + H_2O\ (г)$$

Аналогично могут быть синтезированы другие галогениды Mn^{+2}. Все они растворяются в воде (фторид мало растворим) и образует кристаллогидраты. Нагреванием кристаллогидратов нельзя получить чистые безводные галогениды, так как при этом происходит гидролиз и образуются гидроксогалогениды.

Сульфат $MnSO_4$ получают при нагревании MnO_2 с концентрированной H_2SO_4:

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 2H_2O + O_2$$

Раньше эту реакцию применяли для лабораторного получения кислорода. На практике обычно используют кристаллогидрат $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ он, как и все гидратированные соли Mn^{2+}, имеет светло-розовую окраску. Разбавленные растворы солей Mn^{2+} бесцветны. При добавлении к этим растворам $NaHCO_3$ выпадает белый осадок карбоната $MnCO_3$. Это соединение удобно использовать для приготовления других солей Mn^{2+} действием соответствующих кислот, например:

$$MnCO_3 + 2HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

При выпаривании полученного раствора кристаллизуется $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Безводный $Mn(NO_3)_2$ нельзя получить удалением воды из кристаллогидрата. Обычно его синтезируют в среде жидкого N_2O_4, например, по реакции:

$$Mn_2(CO)_{10} + 4N_2O_4 \longrightarrow 2Mn(NO_3)_2\downarrow + 4NO + 10CO$$

Соединения Mn^{+3}, Mn^{+4} и Mn^{+5} в водных растворах обычно неустойчивы и не имеют большого практического значения (за исключением MnO_2).

Кислоты H_2MnO_4 и $HMnO_4$ нестойкие и при получении (действием концентрированной H_2SO_4 на их соли) мгновенно разлагаются:

$$2H_2MnO_4 \longrightarrow 2MnO_2 + 2H_2O + O_2$$
$$2HMnO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + H_2O$$

$HMnO_4$ может существовать в подкисленном водном растворе, а H_2MnO_4 в растворе сразу же диспропорционирует:

$$3H_2MnO_4 \longrightarrow MnO_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

Соли H_2MnO_4 — манганаты получают сплавлением MnO_2 со щелочью в присутствии кислорода или других окислителей:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

$$MnO_2 + 2KOH + KNO_3 \longrightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

Манганаты — соединения ярко-зеленого цвета. Они устойчивы только в щелочной среде, в нейтральном и кислом растворе диспропорционируют:

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$$

При действии сильных окислителей манганаты превращаются в перманганаты. Например, реакция с хлором в щелочной среде протекает по уравнению:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$$

В промышленности перманганат калия получают электрохимическим окислением манганата:

$$MnO_4^{2-} - e^- \longrightarrow MnO_4^-$$

Используют также электрохимическое окисление ферромарганца в щелочной среде (КОН). Из ферромарганца изготавливают аноды. При окислении на аноде образуются $KMnO_4$ и не растворимый $Fe(OH)_3$, который отделяют.

Перманганаты в кристаллическом состоянии черные вещества, их растворы имеют красно-фиолетовую окраску, причем уже ничтожные концентрации ионов MnO_4^- дают заметную окраску. Поскольку при восстановлении MnO_4^- в кислой среде окраска раствора изменяется от интенсивной красно-фиолетовой до бесцветной, раствор $KMnO_4$ широко используют в количественном анализе для определения восстановителей титрованием (метод перманганатометрии). Конечную точку титрования отмечают по устаиовлению неисчезающей окраски $KMnO_4$, таким образом, индикатором в данном случае является сам титрант. Для аналитической химии, кроме того, важны реакции окисления Mn^{2+} в растворе до MnO_4^-:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \xrightarrow{t} 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$2Mn(NO_3)_2 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{t} 2HMnO_4 + 10NH_4HSO_4 + 4HNO_3$$

Вторая реакция идет быстрее в присутствии катализатора — ионов Ag^+. С помощью данных реакций обнаруживают Mn^{2+}.

Перманганат калия — сильный окислитель, в зависимости от pH среды образуются различные продукты его восстаиовления (см. разд. 4.9). При нагревании $KMnO_4$ разлагается:

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Технециевую кислоту $HTcO_4$ (темно-красные кристаллы) получают взаимодействием Tc_2O_7 и H_2O. При внесении Re_2O_7 в воду

образуется бесцветный раствор рениевой кислоты $HReO_4$; свободную кислоту выделить не удается, при удалении воды из раствора выпадает Re_2O_7. Раствор $HReO_4$ можно приготовить также, действуя HNO_3 на Re. Соли $HTcO_4$ — пертехнаты и $HReO_4$ — перренаты бесцветны (если бесцветен катион). Большинство их хорошо растворимо в воде. При нагревании пертехнаты и перренаты щелочных металлов, в отличие от перманганатов, плавятся (при 500—600 °С), не разлагаясь.

Интересной особенностью Tc^{+7} и Re^{+7} является образование сульфидов при действии H_2S на растворы технециевой и рениевой кислот:

$$2HЭO_4 + 7H_2S \longrightarrow Э_2S_7 + 8H_2O$$

Только для этих элементов известны сульфиды состава $Э_2S_7$. Это черные твердые вещества, растворяются в кислотах-окислителях (при этом происходит окисление S^{-2} и образование $HЭO_4$).

6. Применение. Наибольшее значение из элементов подгруппы VIIБ имеет марганец. В больших количествах его применяют в качестве добавки к стали, улучшающей ее свойства. Поскольку марганец обладает большим сродством к сере, чем железо (для MnS $\Delta G_f^\circ = -218$ кДж/моль, а для FeS $\Delta G_f^\circ = -101$ кДж/моль), при добавке ферромарганца к расплавленной стали растворенная в ней сера связывается в сульфид MnS, который не растворяется в металле и уходит в шлак. Тем самым предотвращается образование при затвердевании стали прослоек между кристаллами из сульфида железа, которые значительно понижают прочность стали, делают ее ломкой, особенно при повышенных температурах. Непрореагировавший с серой марганец остается в стали, что еще более улучшает ее свойства. Кроме серы, марганец связывает растворенный в стали кислород, присутствие которого также нежелательно.

В больших количествах используют марганцовистую сталь (содержание в ней марганца в зависимости от марки составляет 0,3—14%). Ее применяют там, где требуется повышенная стойкость к ударам и истиранию. В технике используют много других сплавов марганца. Из сплавов Гейслера (Al — Mn) изготавливают очень сильные постоянные магниты. Манганин (12% Mn, 3% Ni, 85% Cu) обладает ничтожно малым температурным коэффициентом электросопротивления и другими свойствами, ценными для электроизмерительной аппаратуры. Благодаря использованию манганиновых сопротивлений в потенциометрах при определении разности потенциалов $\Delta\varphi$ достигается точность 10^{-4}% и более высокая. Поскольку экспериментальные методы определения многих физико-химических параметров основаны на измерении $\Delta\varphi$, надежность огромного числа известных физико-химических констант в значительной степени обусловлена исключительными свойствами манганина.

Диоксид марганца широко используют в качестве окислителя (деполяризатора) в химических источниках тока, в том числе и батарейках карманных фонарей. Перманганат калия применяют как окислитель во многих органических синтезах, в аналитической химии (перманганатометрия), в медицине. Соединения марганца входят в состав многих катализаторов, в том числе ускорителей «высыхания» масляной краски (на самом деле масло, входящее в состав краски, не высыхает, а окисляется кислородом воздуха, образуя при этом полимер).

Технеций, вследствие его заметной радиоактивности и трудности выделения не получил пока большого применения. Его используют, в основном, в научных исследованиях. Имеются сообщения, что пертехнаты являются очень хорошими ингибиторами коррозии металлов.

Рений — металл, обладающий исключительно ценными свойствами (тугоплавкость, механическая прочность и др.). К сожалению, он очень дорог. Рений довольно широко используют в радиоэлектронике (детали электровакуумных приборов, контакты), а также применяют (в том числе и в виде соединений) в качестве катализаторов.

Дополнение

$w = 0$

α-Mn (уст. при стандартных условиях) — реш. α-Fe, d(Mn — Mn) = 260 пм; Tc — реш. Mg, d(Tc — Tc) = 273 пм; Re — реш. Mg, d(Re — Re) = 276 пм.

Карбонилы и их производные. $Mn_2(CO)_{10}$ (к) (рис. 3.118) золотисто-желтый, т. пл. 154 °C; $HMn(CO)_5$ (ж) — бесцветный, т. пл. — 25 °C, молекула окт., к-та, $K = 10^{-7}$; $M^+[Mn(CO)_5]$ (к) — анион — тригон. бипирамида; $Mn(CO_5)X$ (к) (X = Cl, Br, I, NO_3, NCS); $[Mn[CO)_4\Gamma]_2$ — молекула представляет собой два октаэдра с общим ребром; $Tc_2(CO)_{10}$ — т. пл. 160 °C; $Re_2(CO)_{10}$(к) — бесцветный, уст. на воздухе, т. пл. 177 °C; структура аналогична $Mn_2(CO)_{10}$; $HRe_2Mn(CO)_{14}$ (рис. 3.119), d(Mn — Re) = 296 пм, d(Re — H) = 196 пм. Известно много других карбоиильных соединений рения.

Гидридоренаты. $K_2[ReH_9]$ (к) — бесцветный; известны $Na_2[ReH_9]$, $Ba[ReH_9]$; ион $[ReH_9]^{2-}$ — трехгранная призма, атомы H находятся на вершинах и в центрах граней, атом Re — в центре призмы, d(Re — H) = 168 пм, ∠HReH = 94°. Эти соединения существуют в водном растворе при pH ≫ 7. $[Re(PF_3)_5]_2$ — бесцветный т. пл. 182 °C; $H[Re(PF_3)_5]$ т. пл. 43 °C; $K[Re(PF_3)_5]$ (к).

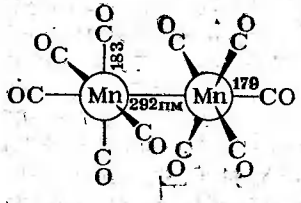


Рис. 3.118. Строение молекулы $Mn_2(CO)_{10}$.

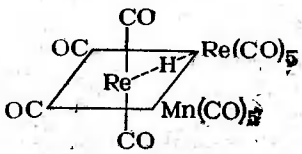


Рис 3.119. Строение молекулы $HRe_2Mn(CO)_{14}$.

Карбиды, фосфиды, нитриды. Mn_7C_3 (к); $Mn_{23}C_6$ (к); Mn_3C — т. пл. 1520 °С; TcC; TcC_2 — желтый, т. пл. 2655 °С; Mn_2P (к); MnP (к); Re_2P (к); ReP (к); ReP_2 (к); Mn_4N (к); Mn_2N (к); Mn_3N_2 (к).

$w = +1$

Гексацианореат(I) калия $K_5[Re(CN)_6]$ (к) — зеленый.

$w = +2$

MnO_x ($x = 1{,}0 \div 1{,}13$) — зеленый, т пл. 1780 °С, реш. NaCl, полупроводник.

Соли марганца(II). $MnS \cdot xH_2O$ (к), ПР $= 10^{-15}$, р. в 0,2 н. HCl; MnS (к) — зеленый, реш. NaCl; $MnSO_4$ — бесцветный т. пл. 700 °С, разл. при 850 °С, образует кристаллогидраты с 4, 5, 7 H_2O; $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — красный (соль Туттона), р. в H_2O; MnF_2 — розовый, реш. рутила (TiO_2), т. пл. 930 °С; $MnF_2 \cdot 4H_2O$ (к); $MnCl_2$ — розовый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 650 °С, т. кип. 1231 °С; $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ (к); $MnBr_2$ — розовый, реш. CdI_2, т. пл. 698 °С; $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ (к); MgI_2 — реш. CdI_2, т. пл. 638 °С; $MnI_2 \cdot 4H_2O$ (к); M_2MnCl_4 (к) — желто-зеленые. Соли Mn^{2+} — реактивы на озон:

$$MnCl_2 + 3H_2O + O_3 \longrightarrow Mn(OH)_4 + 2HCl + O_2$$

Пропитанная раствором $MnCl_2$ бумага при действии озона чернеет.

Соли технеция(II) и рения(II). TcS (к) — не р. в H_2O и в разб. HCl; $ReCl_2 \cdot 4H_2O$ (к) — синий; ReI_2 (к) — черный, ReS (к) — черный.

Сэндвичи. $Mn(C_5H_5)_2$ — коричневый, т. пл. 173 °С; $[Tc(C_5H_5)_2]_2$ — желтый, т. пл. 155 °С.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. Mn_2O_3 (к) — бурый; $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ — бурый осадок; $MnO(OH)$ (к) — бурый; Mn_3O_4 (к) — темно-коричневый, имеет строение $Mn^{+3}_2(Mn^{+2}O_4)$, т. пл. 1705 °С.

$Mn_2(SO_4)_3$ (ам); MnF_3 (к) — красный. В водном растворе Mn^{3+} малоустойчив; соли Mn^{+3} гидролизуются и диспропорционируют:

$$2Mn^{3+}(р) + 2H_2O(ж) = Mn^{2+}(р) + MnO_2(к) + 4H^+(р); \qquad \Delta G^\circ = -537 \text{ кДж}$$

Комплексы марганца(III). $M_3[Mn(CN)_6]$; $M_3[Mn(C_2O_4)_3]$; квасцы $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (к) — красный.

Оксид $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ — черный осадок, образуется при гидролизе $[Re_2Cl_8]^{2-}$.

Хлорид рения(III) $ReCl_3$ (к) — темно-фиолетовый, т. пл. 257 °С, т. кип. 327 °С, пар состоит из кластеров Re_3Cl_9, (рис. 3.120); Хлороренат(III) калия $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ (к) (рис. 3.121). В этом кластере атомы Re соединены σ-, π-(2 связи) и δ-связями. Гексацианореат(III) калия $K_3[Re(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) — зеленый. Известно много других комплексов Re^{+3}, в том числе кластеров.

Соединения Re^+, Re^{+2} и Re^{+3} — сильные восстановители, их растворы устойчивы только в отсутствие воздуха.

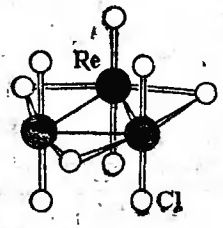


Рис. 3.120. Строение кластера Re_3Cl_9.

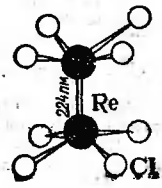
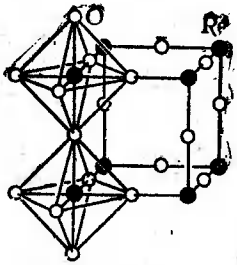


Рис. 3.121. Строение иона $(Re_2Cl_8)^{2-}$.

Рис. 3.122. Элементарная ячейка ReO_3.



$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. MnO_2 (к) — черный, реш. рутила (TiO_2); TcO_2 (к) — черный, искаженная решетка рутила, возг. при 1000 °С; ReO_2 (к) — черный; $Re(OH)_4$ — черный осадок.

Галогениды. MnF_4 (к) — голубой; $TcCl_4$ (к) — красный; ReF_4 — желто-зеленый, т. пл. 125 °С; т. кип. 735 °С; $ReCl_4$ (к) — темно-коричневый; $ReBr_4$ (к) — темно-красный; ReI_4 (к) — черный. Сульфид ReS_2 (к) — черный, возг. при 1000 °С.

Ренаты(IV) M_2ReO_3 — коричневые. Галогеноренаты(IV): $K_2[ReF_6]$ (к) — зелеиый; $K_2[ReCl_6]$ (к) — желто-зеленый. Гексацианотехиат(IV) калия $K_2[Tc(CN)_6]$ (к) — красный.

$w = +5$

Манганаты(V). M_3MnO_4 (к) — зеленые; $Na_3MnO_4 \cdot 10H_2O$ (к) — синий. Ренат(V) натрия $NaReO_3$ (к) — светло-желтый.

Галогеиниды и оксогалогеиниды. TcF_5 — т. пл. 50 °С $TcOCl_3$ (к) — коричневый, возг. при 900 °С; $TcOBr_3$ (к) — коричневый, возг. при 400 °С; ReF_5 (к) — желто-зеленый, $ReCl_5$ (к) — коричневый; $ReBr_5$ (к) — сине-зелеиый; $ReOF_3$ (к) — черный.

Фторореиаты(V) $M[ReF_6]$ (к) — бесцветные. Октацианоренат(V) калия $K_3[Re(CN)_8] \cdot H_2O$ (к) — коричневый.

Соединиения Re^{+5} устойчивы в кислой среде, в иейтральном растворе диспропорциоиируют:

$$3Re^{+5} \longrightarrow 2Re^{+4} + Re^{+7}$$

$w = +6$

Оксиды. TcO_3 — красный т. пл. 160 °С, р. в конц. растворах MOH; ReO_3 (рис. 3.122) — т. пл. 160 °С — красный.

Манганаты(VI). M_2MnO_4 — зеленые, анион тетр. $d(Mn-O) = 166$ пм; ренаты(VI) M_2ReO_4 (к) — зеленые.

Галогеиниды и оксогалогеиниды. TcF_6 — золотистый, т. пл. 37 °С, т. кип. 55 °С; $TcOF_4$ — т. пл. 134 °С, молекула — циклический тример; ReF_6 — т. пл. 19 °С, т. кип. 48 °С; $ReOF_4$ (к) — голубой, т. пл. 108 °С, т. кип. 172 °С; $ReOCl_4$ (к) — зеленый, т. пл. 30 °С, т. кип. 228 °С; $ReOBr_4$ (к) — синий, разл. при 80 °С.

Галогенореиаты. $K[ReOF_5]$ (к) — голубой; $Rb_2[ReOCl_6)]$ (к); $M_2[ReF_3]$ (к) — розовые. Октацианоренат(VI) калия $K_2[Re(CN)_8]$ (к) — красный.

Соединиения Re^{+6} могут диспропорциоиировать:

$$3Re^{+6} \longrightarrow 2Re^{+4} + Re^{+7}$$

Этому процессу способствует иагревание и подщелачивание раствора.

$w = +7$

Оксиды. Mn_2O_7 — т. пл. 5,9 °С, разл. при 55 °С, взрывает при 95 °С; $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O$ — в реш. находятся молекулы Mn_2O_7 и H_2O, в отличие от Mn_2O_7 при ударе не взрывает; Tc_2O_7 — желтый, т. пл. 120 °С, т. кип. 311 °С, разл. при 260 °С; Re_2O_7 — желтый, т. пл. 301 °С, т. кип. 362 °С, разл. при 600 °С, реш. состоит из слоев тетраэдров ReO_4 и октаэдров ReO_6 с общими вершинами,

d(Re — O) = 160—220 пм, молекулы, существующие в газовой фазе, имеют конфигурацию двух тетраэдров с общей вершиной, d(Re — O) = 170 пм (концевое) и 180 пм (мостиковое), ∠ReORe = 165°.

Галогениды и оксогалогениды. TcO_3F — желтый, т. пл. 18 °С, т. кип. 100 °С; TcO_3Cl (ж) — бесцветный, т. кип. 25 °С; ReF_7 — желтый, т. пл. 48 °С, т. кип. 72,9 °С, молекула — пентагональная бипирамида, d(Re — F) — 183 пм; $ReOF_5$ — бесцветный, т. пл. 41 °С, т. кип. 73 °С; ReO_2F_3 — желтый, т. пл. 90 °С, т. кип. 185° С, ReO_3F — желтый, т. пл. 147 °С, т. кип. 164 °С; ReO_3Cl — бесцветный, т. пл. 5 °С, т. кип. 132 °С.

Фторорenат(VII) калия $K[PeF_8]$ (к) — желтый.

8.6. ПОДГРУППА VIIIБ; СЕМЕЙСТВО ЖЕЛЕЗА (ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для железа характерны степени окисления +2 (соли Fe^{2+}, в частности железный купорос $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, пирит FeS_2, гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$) и +3 (соли Fe^{3+} в частности безводный $FeCl_3$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $K_3[Fe(CN)_6]$ гексацианоферрат (III) калия; оксиды Fe_2O_3, Fe_3O_4).

Для кобальта характерны также степени окисления: +2 (соли Co^{2+}, в частности $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; комплексы Co^{+2}, например, $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$) и +3 (комплексы Co^{+3}, например, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — лутео-соль).

Никель проявляет в основном степень окисления +2 [соли Ni^{+2} в частности $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; комплексы Ni^{+2}, например, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$] и O—$Ni(CO)_4$.

2. Природные ресурсы. Железо — четвертый (после O, Si, Al) по распространенности в земной коре элемент (4,65%). Иногда встречается в природе в свободном состоянии. Это главным образом, железо метеоритного происхождения. Железные метеориты содержат в среднем 90% Fe; 8,5% Ni; 0,5% Co. На 20 каменных метеоритов приходится в среднем один железный. Масса метеоритов иногда бывает значительной (сотни и более килограмм). Нахождение железных метеоритов, являющихся осколками небесных тел, дает основания предполагать, что центральная часть земного шара также состоит из железа. Иногда встречается самородное железо земного происхождения, вынесенное из недр земли расплавленной магмой.

Большая часть железа земной коры содержится в различных алюмосиликатах. Извлечение из них железа экономически невыгодно. Для получения Fe используют, в основном, руды: магнитный железняк Fe_3O_4 (минерал магнетит), красный железняк Fe_2O_3 (гематит) и бурый железняк $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (лимонит); состав последнего соединения обычно близок к FeO(OH).

В организме человека находится около 3 г Fe, главным образом, в составе гемоглобина.

Кобальт и никель — малораспространенные элементы, их содержание в земной коре составляет соответственно $3 \cdot 10^{-3}$ и

$8 \cdot 10^{-3}$%. В металлическом состоянии они встречаются в сплаве с железом в метеоритах. Важнейшие минералы Co и Ni: кобальтин CoAsS (кобальтовый блеск), железоникелевый колчедан $(Fe, Ni)_9S_8$, никелин NiAs. Эти минералы обычно встречаются вместе с соединениями железа, меди и других *d*-элементов (полиметаллические руды).

3. Получение. Технике необходимо, в основном, железо, содержащее около 1% углерода (сталь). Сталь выплавляют обычно в два этапа. Сначала восстанавливают железную руду, используя избыток углерода, и получают сплав, содержащий 3 — 4% C (чугун). Затем выплавляют сталь, удаляя из чугуна избыток углерода.

Чугун выплавляют в доменных печах. В печь загружают руду, углерод и флюс ($CaCO_3$), образующий с пустой породой (SiO_2 и алюмосиликаты) сравнительно легкоплавкий шлак. Углерод берут в виде кокса, получаемого термолизом каменных углей определенных сортов (марок). Кокс состоит из крупных, прочных кусков и только немногие, так называемые коксующиеся каменные угли, пригодны для получения кокса. Современная доменная печь дает в год около 1 млн. т чугуна.

Большая дефицитность и дороговизна коксующихся углей заставляет искать другие способы получения железа. В промышленности используют методы так называемого прямого восстановления железной руды смесью CO и H_2, получаемой конверсией природного газа, или углем. По этому методу обычно требуется довольно сложная подготовка руды, формование ее в виде округлых частиц «окатышей» или в виде брикетов. В результате восстановления при температуре не выше 1100 °C образуется губчатое железо, переплавкой которого в электропечах, минуя стадию производства чугуна, получают сталь. Известно много вариантов процессов прямого восстановления железной руды. Хотя значение данного метода возрастает, все же большую часть стали выплавляют из чугуна.

«Передел» чугуна в сталь осуществляется двумя способами — конверторным и мартеновским.

В конверторном способе расплавленный чугун наливают в грушевидный сосуд — конвертор и продувают через металл воздух. При этом часть углерода окисляется, образуя CO_2; окисляются также некоторые примеси (P, S, Si и др.) и частично железо. Оксид фосфора реагирует с добавляемым оксидом CaO и с футеровкой конвертора, давая шлак, который используют как удобрение. SiO_2 также уходит в шлак. Длительность цикла работы конвертора (заканчивающегося выпуском ~300 т стали) составляет около 35 мин. Цех, имеющий три конвертора (в то время как два работают, в третьем заменяется футеровка) выплавляет в год около 8 млн. т стали.

В мартеновском процессе чугун (200—500 т) плавят в широкой печи (мартеновская печь), в которой высокую температуру создает

факел горящего газа. Окисление примесей происходит частично кислородом воздуха, подаваемым в печь для сжигания газа, частично добавляемыми в чугун оксидами железа (железная руда, окисленный металлолом). Плавка стали длится около 10 ч; в это время делают анализы металла и вносят легирующие добавки.

Конверторный способ значительно дешевле и производительнее и он шире используется. Однако по мартеновскому процессу можно получать сталь более высокого качества.

Значительно ускоряет производство и улучшает качество получаемого металла применение кислорода: дутье воздуха, обогащенного кислородом, в доменные печи, и пропускание в металл чистого кислорода на определенных этапах конверторного и мартеновского процессов (это уменьшает содержание азота, вредно влияющего на свойства стали). Внедрение кислорода в черную металлургию было осуществлено в СССР по инициативе акад. И. П. Бардина.

Ежегодное производство стали в СССР превышает 100 млн. т.

Чистое железо получают в виде порошка восстановлением его оксидов водородом или термическим разложением карбонила $Fe(CO)_5$; различные изделия из него изготовляют методами порошковой металлургии.

Производство кобальта и никеля, обычно содержащихся в рудах совместно,— сложный технологический процесс. Трудности обусловлены небольшим содержанием Co и Ni в руде, необходимостью их отделения от всегда присутствующих в полиметаллических рудах железа и меди, близостью свойств Co и Ni, затрудняющих их разделение. Для извлечения Co и Ni используют пиро- и гидрометаллургические методы.

На конечном этапе получения кобальта и никеля оксиды (смесь CoO и Co_2O_3 в производстве Co и NiO в производстве Ni) восстанавливают углеродом в электропечах. Выплавленные кобальт и никель очищают электролизом (электролиты — водные растворы $CoSO_4$ или $NiSO_4$ с добавками). Мировое производство кобальта составляют в год несколько десятков тысяч тонн, никеля — сотни тысяч тонн. Никель отделяют часто от других металлов в виде карбонила $Ni(CO)_4$. Сопутствующая никелю медь карбонила не образует, а карбонилы $Co_2(CO)_8$ и $Fe(CO)_5$ сильно отличаются по давлению пара от $Ni(CO)_4$. Полученный восстановлением оксидов высокодисперсный продукт, содержащий Ni, Co, Fe, Cu и различные примеси обрабатывают CO при давлении 7—20 МПа и температуре $\sim$200 °C. Образовавшийся карбонил никеля очищают рек-

Таблица 3.11. Некоторые свойства железа, кобальта, никеля

Металл	Т. пл., °C	Т. кип., °C	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Fe	1536	2880	7,91	$\varphi^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0{,}440$
Co	1495	3100	8,9	$\varphi^\circ(Co^{2+}/Co) = -0{,}286$
Ni	1453	3185	8,90	$\varphi^\circ(Ni^{2+}/Ni) = -0{,}25$

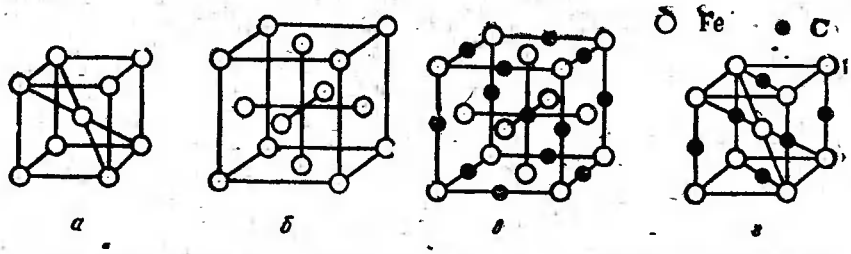


Рис. 3.123. Кристаллические структуры α-Fe (*а*), γ-Fe (*б*), аустенита (*в*), мартенсита (*г*).

тификацией, затем разлагают нагреванием до 200 °С при атмосферном давлении на Ni и CO. Этим способом получают никель высокой чистоты (до 99,99%), который не требует очистки электролизом.

4. Свойства. Компактные железо, кобальт, никель — твердые металлы, стойкие на воздухе до 400—700 °С, благодаря образованию защитной оксидной пленки. Наиболее стоек к действию окисляющих реагентов никель, наимение — железо. В высокодисперсном состоянии данные металлы пирофорны — самовозгораются на воздухе. Fe, Co, Ni — ферромагнетики. Некоторые свойства Fe, Co и Ni указаны в табл. 3.11.

Добавка к Fe, Co, Ni даже в небольших количествах других элементов приводит к значительному изменению механических и физико-химических свойств этих металлов. Причем на свойства сплавов оказывает сильное влияние термическая и механическая обработка. Кратко рассмотрим эти закономерности на примере наиболее важной системы железо — углерод.

Железо существует в виде четырех аллотропных форм (α, β, γ и δ), каждая из которых имеет свой интервал термодинамической устойчивости:

$$\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{769\,^\circ\text{C (точка Кюри)}} \beta\text{-Fe} \xrightarrow{911\,^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe} \xrightarrow{1390\,^\circ\text{C}} \delta\text{-Fe} \xrightarrow{1536\,^\circ\text{C}} \text{Fe (ж)}$$

Начало изучению аллотропии железа было положено работами Д. К. Чернова (1868 г.), впервые заметившего (визуально) температурные точки перехода форм железа и указавшего на их определяющее значение при выборе оптимального режима обработки стали.

α-Fe, а также β-Fe имеют кубическую объемноцентрированную решетку (рис. 3.123). Они имеют одинаковые свойства, кроме магнитных, α-Fe — ферромагнетик, β-Fe — парамагнетик, γ-Fe имеет гранецентрированную кубическую структуру (плотнейшая упаковка). У δ-Fe та же структура, что и у α-Fe, но с несколько иными параметрами решетки, это обусловлено тепловым расширением, (поскольку δ-Fe существует при высокой температуре).

Существенно, что углерод значительно растворим в γ-железе. Твердый раствор углерода в γ-Fe — аустенит может содержать до 1,7 (масс.) С [7,4% (ат.)]. Это фаза внедрения — атомы углерода

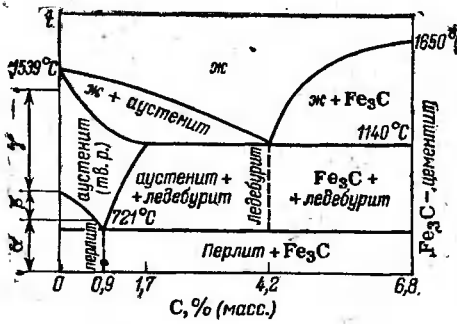


Рис. 3.124. Диаграмма состояния системы Fe—C (упрощенная).

в кристаллической решетке аустенита располагаются в центре ячейки и посередине ребер (см. рис. 3.123*в*). Наоборот, в α-Fe углерод практически нерастворим. В жидком железе растворяется более 4% (масс.) углерода. На рис. 3.124 представлена диаграмма состояния системы железо — углерод. Твердые фазы и их смеси в этой системе имеют специальные названия.

При кристаллизации сплавов, содержащих до 1,7% (масс.) углерода (сталь) сначала образуется аустенит. При дальнейшем медленном охлаждении γ-Fe превращается в α-форму, которая не растворяет, углерод и он выделяется. В результате распада аустенита получается смесь кристаллов углерода (графита) с α-Fe — ферритом. При сравнительно быстром охлаждении углерод выделяется в виде карбида железа Fe_3C — цементита (при низких температурах это термодинамически неустойчивая фаза).

Если сталь охлаждать очень быстро (закалка), то γ-Fe превращается в α-Fe, но углерод не успевает выделиться. Получается другая, термодинамически неравновесная, фаза, а именно, пересыщенный твердый раствор углерода в α-Fe — мартенсит (рис. 3.123*г*). Он очень тверд, но вместе с тем хрупок. Чтобы придать стали нужные свойства, производят отпуск — выдерживают изделие при повышенной температуре. При этом часть мартенсита распадается на мягкий и вязкий феррит и углерод. В зависимости от температуры и длительности отпуска получаются различные соотношения между твердой и вязкой составляющими — мартенситом и ферритом — и разные размеры их кристаллов. Таким образом, термическая обработка очень сильно влияет на свойства стали.

Кроме рассмотренных фаз и их смесей, в системе Fe—C имеется ледебурит — эвтектика, состоящая из цементита и аустенита, насыщенного углеродом, и перлит — эвтектоидная смесь феррита и цементита. В отличие от эвтектики, эвтектоидная смесь образуется не из жидкого расплава, а из твердого раствора.

В зависимости от содержания углерода в железе различают: мягкое железо (<0,2% C), сталь (0,2—1,7% C) и чугун (1,7—5% C). В «сером» чугуне углерод находится частично в виде графита, в «белом» чугуне — только в виде цементита.

На свойства стали большое влияние оказывают также легирующие добавки. Хром придает стали жаростойкость и устойчивость к коррозии (вследствие образования прочной защитной пленки из Cr_2O_3 и оксидов железа). При добавлении к стали сравнительно

небольших количеств Mn, Ni, Cr, W медленное охлаждение вызывает кристаллизацию не перлита, а мартенсита, сталь становится самозакаливающейся. Значительные добавки указанных металлов (например, 8—22% Ni) делают устойчивым аустенит при низких температурах и при охлаждении стали γ-Fe не превращается в α-Fe. В стали остается раствор углерода в γ-Fe-аустенит, обладающий высокой механической прочностью, которая сохраняется и при нагревании металла до красного каления.

Внешние электронные оболочки атомов имеют строение Fe $3d^64s^2$, Co $3d^74s^2$, Ni $3d^84s^2$.

Степени окисления +2 отвечает отделение от атома s-электронов. Рост заряда ядра (усиление притяжения к нему электронов) вызывает стабилизацию степени окисления +2 при переходе от Fe к Ni.

С водородом Fe, Co, Ni не образуют стехиометрических соединений, но они поглощают водород в значительных количествах. Наиболее активно поглощает водород никель, особенно в высокодисперсном состоянии. При насыщении высокодисперсного никеля водородом получается продукт, близкий по составу к NiH_2. Образование таких металлических фаз обусловливает высокую каталитическую активность рассматриваемых металлов (особенно никеля) в реакциях гидрирования.

Fe, Co, Ni при нагревании реагируют с кислородом, галогенами, азотом, серой и многими другими неметаллами. Особенно легко происходит взаимодействие железа с хлором, поскольку образующийся $FeCl_3$ при слабом нагревании летуч и не создает на поверхности металла защитной пленки. Наоборот, фториды данных металлов нелетучи (вследствие значительной ионности связи Э—F), поэтому Fe, Co и особенно Ni при не слишком высоких температурах устойчивы к действию фтора. Никель не разрушается фтором даже при температуре красного каления; из него изготовляют аппаратуру, работающую в атмосфере F_2.

Взаимодействуя с азотом при невысокой температуре Fe, Co, Ni образуют нитриды Fe_2N, CoN, Ni_3N_2 и др. При сильном нагревании эти соединения разлагаются, однако в значительных количествах азот может оставаться при повышенной температуре в металле, образуя твердый раствор. Присутствие азота ухудшает свойства стали, и с этим борются в производстве. С другой стороны, введение азота в поверхностный слой стальных изделий (азотирование — нагревание в атмосфере NH_3) упрочняет их поверхность, делает ее более стойкой к ударам и истиранию. С той же целью проводят насыщение поверхности стали углеродом — цементацию (нагревание в присутствии CO).

Реакции Fe, Co, Ni с серой экзотермичны ($\Delta H°$ равно соответственно —101; —85 и —77 кДж/моль) и начинаются при слабом нагревании. Образуются нестехиометрические соединения, состав которых близок к формуле ЭS. Присутствие серы резко ухудшает свойства стали, поэтому при выплавке металла необходимо ее удалять.

Для Fe, Co и особенно Ni характерно образование карбонилов.

Железо, кобальт и особенно никель принадлежат к числу немногих металлов, стойких к растворам и даже расплавам щелочей. Это связано с тем, что их оксиды почти не проявляют амфотерных свойств.

Fe, Co, Ni реагируют с кислотами с выделением водорода, при этом образуются соли $Э^{2+}$. Соли $Э^{3+}$ не получаются, так как свободный от оксидов металл и водород в момент выделения восстановили бы их до $Э^{2+}$. Концентрированная H_2SO_4 пассивирует железо (поэтому ее перевозят в железной таре).

В водной среде Fe, Co, Ni мало подвержены коррозии, наиболее стоек Ni. Устойчивость железа к коррозии сильно зависит от его чистоты (в местах включения примесей образуются гальванические пары и происходит разрушение металла). Высокочистое железо не ржавеет.

Соединения, содержащие Fe, Co, Ni в одинаковых степенях окисления, очень похожи по структуре и термодинамическим свойствам. Особенно большое сходство Co и Ni. Так, ΔG°_{298} образования кристаллических $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ равны соответственно —480, —458 и —459 кДж/моль. Рис. 3.125 показывает взаимосвязь и близость энтропий различных соединений Co и Ni.

При общем сходстве свойств рассматриваемых элементов имеется определенная закономерность в их изменении от Fe к Ni. В ряду Fe, Co, Ni вследствие *d*-сжатия уменьшаются радиусы ионов: у Fe^{2+} $r_i = 74$, у CO^{2+} $r_i = 72$, у Ni^{2+} $r_i = 69$ пм. В связи с этим при переходе от Fe^{2+} к Ni^{2+} ослабевают основные свойства гидроксидов $Э(OH)_2$ и возрастает устойчивость комплексов, что связано также с заполнением электронами *d*-орбиталей с низкой энергией (при октаэдрическом окружении лигандами). Рост заряда ядра ведет к более прочной связи электронов с ядром, поэтому для кобальта, и особенно для никеля, степень окисления +3 менее характерна, чем для железа. Для железа известна степень окисления +6 (K_2FeO_4), которая не наблюдается у Co и Ni.

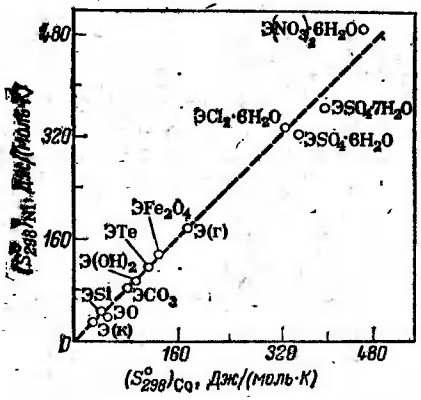


Рис. 3.125. Взаимосвязь между S°_{298} соединений Co и Ni.
Пунктирная линия отвечает равенству энтропий.

Изменение восстановительных свойств $Э^{2+}$ хорошо прослеживается на примере гидроксидов. Осажденный из раствора $Fe(OH)_2$ мгновенно окисляется кислородом воздуха:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$$

Аналогичная реакция с $Co(OH)_2$ идет очень медленно, $Ni(OH)_2$

не окисляется кислородом. Получить $Ni(OH)_3$ можно только действием очень сильных окислителей, например:

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2KOH \longrightarrow 2Ni(OH)_3 + 2KBr$$

Устойчивость Co^{2+} и Co^{3+} в растворах очень сильно зависит от окружающих ион лигандов. Эту зависимость объясняет теория кристаллического поля.

В водном растворе Co^{2+} образует высокоспиновый комплекс $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (поскольку H_2O — лиганд, обладающий сравнительно слабым полем). В водном растворе соли Co^{2+} не окисляются кислородом, наоборот, соли Co^{3+} в водной среде медленно окисляют H_2O с выделением O_2 и превращаются в соли Co^{2+}. Свойства Co^{2+} резко изменяются при добавлении к раствору лиганда с сильным полем, образующего с Co^{3+} низкоспиновый комплекс. Поскольку Co^{3+} имеет конфигурацию d^6, шесть электронов попарно располагаются на трех d-орбиталях с низкой энергией, состояние Co^{3+} становится стабильным, окислители легко переводят Co^{2+} в Co^{3+} растворы солей Co^{2+}, содержащие аммиак, легко окисляются кислородом воздуха, образуя комплексы Co^{3+}, например:

$$4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 4NH_4Cl \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O + 4NH_3$$

С помощью подобных реакций обычно синтезируют комплексы Co^{3+}. Они очень прочны. Например, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ устойчив в концентрированной HCl, которая обычно разрушает аммиакаты. Комплексы Co^{3+} с азотосодержащими лигандами многочисленны (устойчивость благоприятствует их синтезу и исследованию, дает возможность получить многие изомеры; если комплекс неустойчив, изомеры легко превращаются друг в друга и удается выделить лишь наиболее стабильный изомер).

Добавление к раствору соли Co^{2+} лиганда с наиболее сильным полем — ионов CN^- настолько увеличивает склонность Co^{2+} к отдаче электрона и переходу в Co^{3+}, что происходит восстановление H_2O до свободного водорода:

$$2CoCl_2 + 12KCN + 2H_2O \longrightarrow 2K_3[Co(CN)_6] + 4KCl + 2KOH + H_2$$

Изложенное показывает, что комплексообразование может сильно влиять на окислительно-восстановительные свойства ионов в растворах. Известно очень много комплексов Fe, Co, Ni, некоторые из них имеют большое практическое значение.

5. Соединения. Формально нулевую степень окисления Fe, Co, Ni проявляют в карбонилах, их многочисленных производных и некоторых других соединениях. Карбонилы $Fe(CO)_5$ и $Co_2(CO)_8$ получают, действуя CO на порошкообразные металлы при повышенном давлении и нагревании до 100—200 °C. Никель образует карбонил $Ni(CO)_4$ и при атмосферном давлении (при 50 °C), но при повышенном давлении реакция идет быстрее.

Жидкий $Fe(CO)_5$ — желтый, т. пл. —20 °C; т. кип. 103 °C. Молекула — тригональная бипирамида, d(Fe—C) = 180 пм (аксиальное) и 184 пм (экваториальное). $Co_2(CO)_8$ (рис. 3.126б) — оранжевые кристаллы, т. пл. 51 °C. $Ni(CO)_4$ — бесцветная жидкость, т. пл. —19 °C, т. кип. 43 °C; строение молекулы тетраэдрическое, d(Ni—C) = 184 пм. Как и другие вещества с молекулярной кристаллической решеткой, карбонилы практически нерастворимы в воде и хорошо растворяются в органических растворителях. Все они очень ядовиты.

Для карбонилов обычно выполняется правило, согласно которому они имеют такой состав, при котором неподеленные

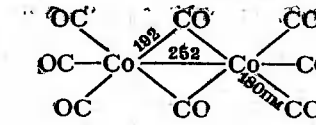


Рис. 3.128. Строение молекулы $Co_2(CO)_8$.

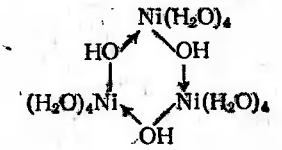
электронные пары молекул CO дополняют конфигурацию атома металла до строения атома ближайшего благородного газа. Карбонилы диамагнитны. Связь CO с металлом в карбонилах очень прочная, так как здесь имеет место донорно-акцепторное и дативное взаимодействие. Вместе с тем карбонилы легко разлагаются на металл и CO (карбонил никеля — со взрывом). Связь металл — CO при этом разрывается, но образуется очень прочная кристаллическая решетка металла.

Известен тетранитрозил железа $Fe(NO)_4$. Он образуется при действии NO на железо при повышенном давлении. $Fe(NO)_4$ — черные игольчатые кристаллы, очень реакционноспособное вещество.

Степень окисления +2 для Fe, Co, Ni представлена большим числом соединений, стойких в водных растворах.

Соли Fe^{2+} во многом похожи на соли Mg^{2+}, что обусловлено близостью радиусов ионов [у Mg^{2+} $r_i = 66$ пм, у Fe^{2+} $r_i = 74$ пм]. Это сходство относится к свойствам, определяемым, в основном, межионными и ион-дипольными взаимодействиями (кристаллическая структура, энергия решетки, энтропия, растворимость в воде, состав и структура кристаллогидратов, способность к комплексообразованию с лигандами, обладающими слабым полем). Наоборот, не проявляется аналогия в свойствах, связанных с электронными взаимодействиями (способность к реакциям окисления-восстановления, образование комплексов со значительной долей ковалентной связи). На рис. 3.127 сопоставлены энтропии кристаллических соединений Fe^{2+} и Mg^{2+}. При сравнении рис. 3.127 и 3.125 прослеживается степень сходства и различия двухвалентных состояний элементов семейства железа между собой и между Fe и Mg, принадлежащим к разным группам периодической системы элементов.

Соли Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} гидролизуются, при этом получаются различные продукты, в том числе полиядерные комплексы, состав которых зависит от условий гидролиза. Например, для Ni^{2+} установлено образование ионов $NiOH^+$, Ni_2OH^{3+}, $Ni_3(OH)_3^{3+}$, $Ni_4(OH)_4^{4+}$. Кроме OH^-, эти ионы содержат гидратирующие молекулы воды, которые в формулах не указаны. Предполагают, что тример $Ni_3(OH)_3^{3+}$ имеет циклическое строение:



В водных растворах ионы Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} образуют октаэдрические гидратные комплексы $[Э(H_2O)_6]^{2+}$. Эта группа часто сохраняется и в высших кристаллогидратах солей. Широко применяются хорошо растворимые в воде соли $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (светло-зеленый), $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (светло-зеленый), $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (розовый), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (красно-фиолетовый), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (розовый), $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (ярко-зеленый). Ту же окраску имеют растворы указанных соединений. Зеленоватая окраска $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ очень слабая, поэтому растворы солей Fe^{2+} практически бесцветны.

Для Co^{+2} наряду с координационным числом 6 характерно также координационное число 4 и тетраэдрическое окружение Co^{+2} лигандами; при к. ч. = 4 комплексные соединения Co^{+2} имеют ярко-синюю окраску. В тетраэдрическом поле лигандов энергия расщепления d-орбиталей значительно меньше, чем в октаэдрическом, полоса поглощения иона Co^{+2} сдвигается в сторону более длинных волн, окраска переходит из розовой в синюю.

Еще в древности научились готовить смальту — содержащий Co^{+2} силикатный расплав, образующий при охлаждении стекловидную массу. Ее применяют и сейчас для окрашивания фарфора в очень красивый синий цвет.

При удалении воды из красного кристаллогидрата $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ образуется голубой $CoCl_2$. Процесс обезвоживания протекает через стадии образования кристаллогидратов с $4H_2O$ (красный) и $2H_2O$ (розово-фиолетовый). Если смочить бумагу слабым раствором $CoCl_2$ и высушить, она может служить гигрометром: в сухую погоду будет голубой, при высокой влажности воздуха — розовой. Сдвиг равновесия

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftarrows [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

удобно наблюдать, добавляя к раствору $CoCl_2$ насыщенный раствор $MgCl_2$, при этом окраска переходит из ярко-розовой в ярко-синюю. Растворы солей Co^{+2} в органических растворителях имеют синий цвет, так как из-за пространственных затруднений шесть больших молекул растворителя не могут расположиться около иона Co^{2+}. При растирании в ступке $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и NH_4NCS образуется ярко-синий тетрароданокобальтат(II) аммония $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$. В разбавленном водном растворе этот комплекс малоустойчив, однако его можно экстрагировать органическими растворителями (аналитическая реакция).

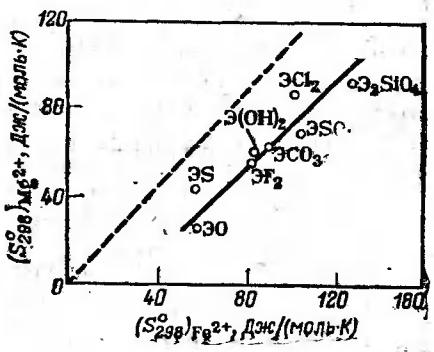


Рис. 8.127. Взаимосвязь между S°_{298} соединений Fe^{2+} и Mg^{2+}.
Пунктир отвечает равенству энтропий.

Известно также много комплексов Ni^{+2} с координационным числом 4, причем такие комплексы со слабо взаимодействующими лигандами имеют тетраэдрическое строение, а с сильными — плоское квадратное. Это обусловлено электронной конфигурацией данного иона d^8, при которой в сильном поле лигандов орбиталь $d_{x^2-y^2}$ не заполнена электронами, что позволяет четырем лежащим в одной плоскости лигандам прочно связаться с ионом Ni^{2+}. Примерами комплексов Ni^{+2} с координационным числом 4 являются $[NiCl_4]^{2-}$ (тетраэдрический) и $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (квадратный).

Безводные галогениды $FeГ_2$, $CoГ_2$ и $NiГ_2$ получают нагреванием кристаллогидратов галогенидов в токе галогенводорода. При обезвоживании кристаллогидратов на воздухе образуются препараты, загрязненные оксидами и гидроксидами вследствие гидролиза. Хлорид железа $FeCl_2$ — бесцветный, $CoCl_2$ имеет голубую окраску, $NiCl_2$ — желтую. Указанные соединения образуют кристаллогидраты $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. В этих соединениях ионы металла окружены как молекулами H_2O, так и галогенид-ионами: $[Fe(H_2O)_4Cl_2]$, $[Co(H_2O)_2Cl_4]$, $[Ni(H_2O)_4Cl_2]$.

Безводные нитраты Ni^{2+} и Co^{2+} получают с помощью реакций в среде безводного N_2O_4 (см. разд. 6.6). Высшие кристаллогидраты нитратов Fe^{+2}, Co^{+2} и Ni^{+2} имеют состав $Э(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; в них ион металла окружен шестью молекулами H_2O.

Соединения Fe^{+2} удобны для использования в качестве восстановителей в водном растворе, например, во многих анализах применяют реакцию:

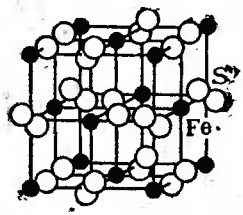
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Вместо $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ часто применяют соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. В структуре данного соединения шесть молекул H_2O группируются около иона Fe^{2+}. Соль Мора хорошо кристаллизуется (светло-зеленые кристаллы), негигроскопична, более устойчива к окислению кислородом воздуха, чем $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

При добавлении щелочей к растворам, содержащим $Э^{2+}$, выпадают в осадок гидроксиды $Fe(OH)_2$ (бесцветный), $Co(OH)_2$ (розовый), $Ni(OH)_2$ (зеленый). Из растворов солей кобальта сначала выпадает синий осадок основных солей, который при дальнейшем действии щелочи превращается в розовый $Co(OH)_2$. Чистый гидроксид железа(II) $Fe(OH)_2$ можно получить только при полном отсутствии в растворе кислорода, иначе происходит окисление $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$. Амфотерность $Э(OH)_2$ выражена очень слабо. Действием сильно концентрированных растворов щелочей могут быть получены $Na_2[Fe(OH)_4] \cdot 2H_2O$ (серо-зеленый), $Na_2[Co(OH)_4]$ (красно-фиолетовый). Сплавлением NiO с Na_2O получают Na_2NiO_2 (желто-зеленый).

В отличие от большинства гидроксидов *d*-элементов $Fe(OH)_2$ не реагирует с раствором NH_3. Аммиакаты, содержащие $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, получают действием NH_3 на безводные соли, напри-

Рис. 3.128. Элементарная ячейка FeS_2.



мер, $FeCl_2$ дает $[Fe(NH_3)_6]Cl_2$. Амминкомплексы Fe^{+2} разрушаются водой с образованием $Fe(OH)_2$. Гидроксиды $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ растворяются в растворе NH_3 с образованием $[Э(NH_3)_6](OH)_2$. Действием аммиака на растворы солей Co^{2+} и Ni^{2+} легко получить аммиакаты, содержащие $[Э(NH_3)_6]^{2+}$. Они обычно осаждаются из раствора при добавлении этилового спирта, в котором растворимы меньше, чем в воде.

При нагревании $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$ без доступа кислорода получают оксиды: FeO — черный, т. пл. 1368 °С, CoO — темно-зеленый, т. пл. 1935 °С, NiO — темно-зеленый, т. пл. 1990 °С. Эти вещества имеют кристаллическую решетку NaCl и являются нестехиометрическими соединениями (приведенные формулы приблизительно отражают их состав).

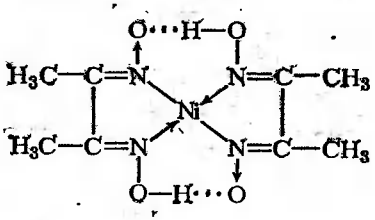
При действии H_2S и растворимых сульфидов на растворы солей $Э^{2+}$ выпадают черные осадки сульфидов FeS, CoS, и NiS. Эти сульфиды растворяются в разбавленных кислотах. В природе часто встречается дисульфид железа FeS_2 — пирит. Это золотисто-желтый минерал по внешнему виду похожий на металл (но очень хрупкий), полупроводник. Его кристаллическая решетка относится к структурному типу NaCl, в узлах находятся ионы Fe^{2+} и $(S_2)^{2-}$ (рис. 3.128).

При действии Na_2CO_3 на растворы, содержащие Fe^{2+}, выпадает в осадок карбонат железа $FeCO_3$. Это вещество довольно распространено в природе (минерал сидерит). Он имеет решетку $CaCO_3$ и подобно ему переходит в раствор при действии избытка CO_2, образуя $Fe(HCO_3)_2$, который обычно присутствует в природных водах. Из растворов солей Co^{2+} и Ni^{2+} при действии Na_2CO_3 выпадают осадки основных карбонатов $\cdot CaCO_3 \cdot xCo(OH)_2 \cdot yH_2O$ и $3Ni(OH)_2 \cdot 2NiCO_3 \cdot 4H_2O$. Основной карбонат кобальта синий, никеля — зеленый. Средние карбонаты Co^{+2} и Ni^{+2} могут быть получены осаждением карбонатом щелочного металла, из растворов солей Co^{+2} и Ni^{+2} в присутствии избытка CO_2.

Наиболее прочными комплексами Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} являются цианистые. Они образуются при добавлении избытка цианидов к растворам солей Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}. В лабораторной практике широко используют гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, иногда называемый желтой кровяной солью. Кислота $H_4[Fe(CN)_6]$ известна в свободном состоянии. Это бесцветное кристаллическое вещество, сильная кислота. Ион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ имеет правильное октаэдрическое строение, $d(Fe—C) = 189$ пм, $d(C—N) = 115$ пм. В кристаллическом состоянии выделены желтый $Na_2[Ni(CN)_4]$ и оранжевый $K_2[Ni(CN)_4]$. Ион $[Ni(CN)_4]^{2-}$ имеет плоскую квадратную структуру, $d(Ni—C) = 186$ пм; $d(C—N) = 113$ пм.

Для аналитического определения ионов Ni^{2+} используют реакцию образования хелатного комплекса при действии диметилглиоксима $HON{=}C(CH_3){-}(CH_3)C{=}N{-}OH$ на соли Ni^{+2} в присутствии NH_4OH (реакция Чугаева).

Комплекс имеет строение:



Диметилглиоксимат никеля получается в виде ярко-розового осадка. Кристаллическая решетка данного комплекса состоит из столбиков плоских молекул. Четыре атома N прочно удерживают Ni^{+2}. Аналогично окружен Fe^{+2} атомами азота в гемоглобине.

Широко используемым комплексом Fe^{2+} является ферроцен $Fe(C_5H_5)_2$ — пентадиенил железо. Его получают по реакции, проводимой в среде диэтилового эфира:

$$FeCl_2 + 2NaC_5H_5 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + 2NaCl$$

Это оранжевые чешуйчатые кристаллы; структура молекулы показана на рис. 3.129. В этом соединении ион Fe^{2+} как бы зажат между двумя пятичленными циклическими анионами $C_5H_5^-$. Полученный в 1950 г. ферроцен был первым из соединений данного типа. Подобные соединения, в которых ион *d*-элемента расположен между двумя углеводородными циклами, получили название сэндвич-соединений.

Соединения Fe^{+3} получают действием окислителей на металлическое железо или окислением соединений двухвалентного железа. По кислотно-основным свойствам, составу и строению кристаллогидратов, растворимости и другим характеристикам многие соединения Fe^{+3} похожи на соединения Al^{+3}, что обусловлено близостью ионных радиусов: у Fe^{+3} $r_i = 64$ пм, у Al^{+3} $r_i = 51$ пм.

Соли Fe^{+3} гидролизуются сильнее, чем соли Fe^{2+}, при этом образуются различные полиядерные комплексы, остающиеся при комнатной температуре в растворе. При кипячении разбавленных растворов, содержащих Fe^{3+}, выпадает в осадок $Fe(OH)_3$.

Безводный $FeCl_3$ синтезируют из железа и хлора при слабом нагревании. Реакция сильно экзотермична, слегка нагретая в атмосфере хлора железная проволока раскаливается докрасна и остается в таком состоянии, пока вся не прореагирует. $FeCl_3$ — темно-коричневые кристаллы, т. пл. 308 °С, т. кип. 317 °С. Пар $FeCl_3$ состоит из молекул Fe_2Cl_6, строение которых ана-

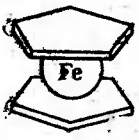


Рис. 3.129. Структура ферроцена (схема).

логично Al_2Cl_6. Из водных растворов $FeCl_3$ выделяется кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. При его обезвоживании нагреванием $FeCl_3$ не образуется, а происходит гидролиз с образованием $Fe(OH)_3$ или Fe_2O_3. В структуре $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ содержатся группы $[FeCl_2(H_2O)_4]^+$ и ионы Cl^-, $d(Fe - Cl) = 230$ пм, $d(Fe - H_2O) = 207$ пм.

Широко используются $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. В этих соединениях ион Fe^{3+} окружен шестью молекулами H_2O. Гидратированный ион Fe^{3+} почти бесцветен, но растворы солей трехвалентного железа обычно имеют бурую окраску из-за наличия гидроксосоединений, образующихся при гидролизе.

Гидроксид $Fe(OH)_3$ (точнее $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) выпадает в осадок при действии щелочей и NH_4OH на растворы, содержащие Fe^{3+}. Это очень слабое основание. Амфотерные свойства $Fe(OH)_3$ проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами, при этом образуются ферриты M^+FeO_2 и $M^{2+}(FeO_2)_2$; соединения, содержащие M^{2+}, являются полупроводниками. Ферриты щелочных металлов можно также получить сплавлением Fe_2O_3 с карбонатами:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaFeO_2 + CO_2$$

При действии воды $MFeO_2$ полностью гидролизуются:

$$NaFeO_2 + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + NaOH$$

Приведенные реакции лежат в основе используемого в промышленности ферритного способа получения едкого натра.

Бурый $Co(OH)_3$ получают окислением $Co(OH)_2$:

$$2Co(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2Co(OH)_3$$

$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \longrightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl$$

При окислении $Ni(OH)_2$ гипохлоритом образуется черный $Ni(OH)_3$. Формулы $Э(OH)_3$ условны, правильнее писать $Э_2O_3 \cdot xH_2O$. При слабом нагревании получаются продукты, близкие по составу к $ЭO(OH)$. Амфотерные свойства $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$ выражены еще слабее, чем у $Fe(OH)_3$. Известны соли $M^+Co^{+3}O_2$ и $M^+Ni^{+3}O_2$. Их получают сплавлением CoO и NiO со щелочами в присутствии сильных окислителей.

При нагревании $Fe(OH)_3$ выделяется красно-коричневый оксид железа(III) Fe_2O_3, который весьма устойчив и разлагается лишь при $t > 1400$ °C (плавится с разложением при 1562 °C), образуя Fe_3O_4. При обезвоживании $Co(OH)_3$ нагреванием не получается Co_2O_3, а образуется Co_3O_4.

$$Co(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{150\,^\circ C} CoO(OH) \xrightarrow[-H_2O,\ -O_2]{250\,^\circ C} Co_3O_4 \xrightarrow[-O_2]{900\,^\circ C} CoO$$

$NiO(OH)$ разлагается при ~ 140 °C, давая NiO. При нагревании на воздухе железных и стальных изделий образуется оксид Fe_3O_4 — «железная окалина». Черные Fe_3O_4 и Co_3O_4 — полупроводники.

Оксиды Fe_3O_4 и Co_3O_4 можно считать солями: $Fe^{+2}Fe^{+3}(Fe^{+3}O_4)$ и $Co_2^{+3}(Co^{+2}O_4)$.

Поскольку Fe^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+3} — окислители, их сульфиды $Э_2S_3$ при осаждении из водиого раствора не образуются. При действии H_2S на растворы солей Fe^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+3} получается смесь сульфидов ЭS и серы.

Качественной реакцией на ион Fe^{3+} служит образование кроваво-красного раствора $Fe(NCS)_3$ при действии раствора роданида. Окраска появляется при очень малой концентрации Fe^{3+}. Можно выделить $Fe(NCS)_3 \cdot 3H_2O$. При добавлении $K_4[Fe(CN)_6]$ к растворам, содержащим Fe^{3+}, выпадает ярко-синий осадок (или образуется коллоидный раствор) берлинской лазури. Ее состав приближенно выражает формула $KFe^{+3}[Fe^{+2}(CN)_6]$ (соотношение содержаний K^+ и Fe^{+3} может быть различным в зависимости от условий осаждения).

Известно очень много комплексов Co^{+3}, комплексов Fe^{+3} известно меньше, а Ni^{+3} — совсем мало. Отметим некоторые из этих соединений.

При действии раствора NH_3 на растворы солей Fe^{+3} выпадает осадок $Fe(OH)_3$ и аммиакаты ие образуются. Их можно получить действием NH_3 на безводные соли, например, $FeCl_3$ дает $FeCl_3 \cdot 6NH_3$. Весьма прочен широко используемый гексацианоферрат(III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ — красная кровяная соль. Сильные кислоты $H_3[Fe(CN)_6]$ и $H_3[Co(CN)_6]$ могут быть выделены из растворов. Это бесцветные кристаллические вещества. Первая кислота разлагается уже при комнатной температуре, вторая вполне устойчива. Действуя избытком оксалата калия на соли Fe^{+3}, получают комплекс $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$. В этом соединении оксалат-ион является бидентатным лигандом.

При действии $K_3[Fe^{+3}(CN)_6]$ на растворы, содержащие Fe^{2+}, образуется так называемая турнбуллева синь. Исследования показали, что берлинская лазурь и турнбуллева синь имеют одинаковое строение, так как при осаждении происходит обмен Fe^{+3} и Fe^{+2} между внутренней и внешней сферой комплекса.

Комплексы Co^{+3} обычно получают окислением соединений Co^{+2}, например:

$$2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2NH_4Cl + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 2NH_3 + 2H_2O$$

$$CoCl_2 + 7KNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO + 2KCl + H_2O + 2KCH_3COO$$

В результате обоих реакций выпадают желтые осадки. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ называют лутеосолью (luteus — по-латыни желтый). При окислении в водном растворе $[Co^{+2}(NH_3)_6]Cl_2$ кроме лутеосоли образуется розовый $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ (розеосоль) и темно-красный $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (пурпуреосоль). Для разделения этих веществ можно использовать их различную растворимость в воде; наименее растворима пурпуреосоль.

Трехвалентный кобальт проявляет координационное число 6, ему соответствует октаэдрическое расположение лигандов. В качестве лигандов в комплексах Co^{+3} могут быть NH_3, H_2O, NO, Cl^-, NO_2^-, OH^-, NO_3^-, SO_4^{2-} и др. Лигандами могут быть также почти все соединения, содержащие атом азота с неподеленной электроной парой. Существует много комплексов Co^{+3}, содержащих несколько различных лигандов (подобно розео- и пурпуреосоли); среди комплексов Co^{+3} известно много изомеров. Получен ряд полиядерных комплексов, в частности, коричнево-красные соли, содержащие катион $[Co((OH)_2Co(NH_3)_4)_3]^{6+}$.

Кроме степеней окисления +2 и +3, для железа характерна +6 (в отличие от Co и Ni). Такую степень окисления железо проявляет в ферратах $M_2^+FeO_4$. Они образуются при окислении $Fe(OH)_3$ в щелочной среде сильными окислителями, например:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH \longrightarrow 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

Данная реакция протекает при очень высокой концентрации щелочи. Ферраты — это красно-фиолетовые кристаллические вещества. При нагревании они разлагаются (K_2FeO_4 при 200 °C, $BaFeO_4$ при 120 °C). Ион $(FeO_4)^{2-}$ тетраэдрический, $d(Fe—O) = 165$ пм. $BaFeO_4$, подобно $BaSO_4$, практически нерастворим. Кислота H_2FeO_4 не может быть выделена, она мгновенно разлагается на Fe_2O_3, H_2O и O_2.

Ферраты — сильные окислители (сильнее, чем $KMnO_4$).

Соединения Ni и, особенно, Co ядовиты.

6. Применение. Железо и его сплавы составляют основу современной техники. Никель является одной из важных легирующих добавок к сталям. Широко применяются жаростойкие сплавы на основе никеля (нихром, содержащий Ni и Cr, и другие). Из медно-никелевых сплавов (мельхиор и другие) изготовляют монеты, украшения, предметы домашнего обихода. Большое практическое значение имеют многие другие никель- и кобальтсодержащие сплавы. В частности, кобальт используется как вязкая составная часть металлорежущего инструмента, в которую вкраплены исключительно твердые карбиды MoC и WC. Гальванические покрытия металлов никелем предохраняют их от коррозии и придают им красивый внешний вид.

Fe, Co, Ni и их соединения широко используют в качестве катализаторов. Губчатое железо с добавками — катализатор синтеза аммиака. Высокодисперсный никель (никель Ренея) — очень активный катализатор гидрирования органических соединений, в частности жиров. Никель Ренея готовят, действуя раствором щелочи на интерметаллид NiAl, при этом алюминий образует растворимый алюминат, а никель остается в виде мельчайших частиц. Этот катализатор хранят под слоем органической жидкости, в сухом состоянии он мгновенно окисляется кислородом воздуха. Co и Mn входят в состав катализатора, добавляемого к масляным краскам для ускорения их «высыхания».

Fe_2O_3 и его производные (ферриты) широко используют в радиоэлектронике как магнитные материалы, в том числе как активные вещества магнитофонных лент. Благодаря высокой химической стойкости и электропроводности Fe_3O_4 служит материалом для изготовления анодов в ряде электрохимических производств.

Дополнение

$w = 0$

α-Co — уст. при стандартных условиях, реш. Mg, d(Co—Co) = 250 пм; α-Ni — уст. при стандартных условиях, реш. Mg, d(Ni—Ni) = 248 пм.

Карбоинилы и нитрозилы. $Fe_3(CO)_{12}$ (к) — темно-зеленый, разл. при 140 °С (рис. 3.130*а*); $Fe_5(CO)_{15}C$ (к) — черный, разл. при 110 °С (рис. 3.130*б*); $Fe_2(CO)_8I_2$ (ж) — бесцветный, т. пл. —5 °С; $Fe(CO)_2(NO)_2$ — красный, т. пл. 19 °С. $Co_4(CO)_{12}$ (к) — черный, кластер; $Co_6(CO)_{16}$ (к) — черный, кластер; $HCo(CO)_4$ — бесцветный, т. пл. —26 °С, т. кип. 10 °С, водный раствор — сильная к-та (известны соли), молекула — тригон. бипирамида, d(Co—H) = 120 пм, d(Co—C) = = 181 нм; $M[Co_3(CO)_{10}]$ (к) — красные; $Co(NO)_3$ (к) — черный, разл. при 100 °С; $Co(NO)(CO)_3$ — темно-красный, т. пл. —1 °С; т. кип. 50 °С, молекула тетр., d(Co—C) = 183 пм, d(Co—N) = 176 пм, d(N—O) = 110 пм; $Co(NO)_2Г$ — черные, т. пл. 101 °С (Cl), 116 °С (Br), 131 °С (I), в газовой фазе существуют в виде димеров, аналогичных Fe_2Cl_6 по структуре; $Ni(NO)(NO_2)$ (к) — голубой; разл. при 90 °С; $[Ni(NO)Г]_4$ (к) (Г = Cl, Br, I) — темно-зеленые. $Fe(PF_3)_5$ — светло-желтый, т. пл. 45 °С; $[Co(PF_3)_4]_n$ (к) — фиолетовый; $HCo(PF_3)_4$ — зеленый, т. пл. —51 °С, т. кип. 80 °С разл. при 250 °С, в водном растворе — сильная к-та; $Co(PF_3)_4I$ (к) — коричневый; $Ni(PF_3)_4$ — бесцветный, молекула тетр., т. пл. —55 °С, т. кип. 71 °С. Известны соединения, содержащие вместо F атомы и группы, H, Cl, OCN и др.

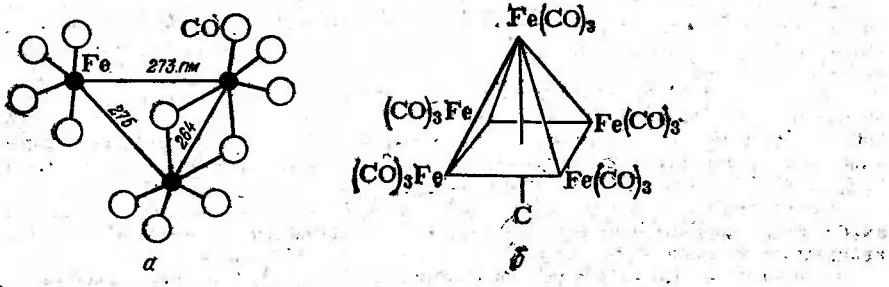
Тетрацианоникелат (0) калия $K_4[Ni(CN)_4]$ (к) — желтый, анион тетр.

Арсенид никеля NiAs — минерал никелевый колчедан, никелин, т. пл. 968 °С. Реш (рис. 3.131) гексагональная и состоит из двух ярусов. Атомы As находятся в центрах тригональных призм, по три в каждом ярусе. Атом каждого элемента октаэдрически окружен шестью атомами другого элемента.

Карбиды Co_3C (к), Co_2C (к).

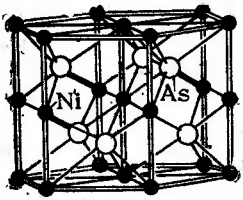
$w = +1$

Комплексные соединения. $M_2[Fe(NO)_2S]_2$ (к) — красные, соли Руссена; $K_3[Co(CN)_6]$ (к) — красно-коричневый, анион плоский квадратный; $K_3[Ni(NO)_2(S_2O_3)_2]$ (к) — синий, р. в H_2O; $K_3[Ni(CN)_4]$ (к) — красный,



а *б*

Рис. 3.130. Строение молекул карбонилов $Fe_3(CO)_{12}$ (*а*) и $Fe_5(CO)_{15}C$ (*б*).



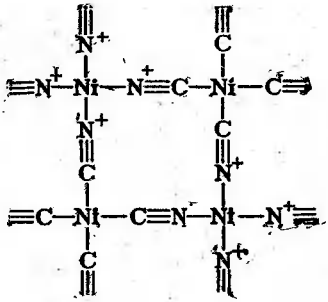


Рис. 3.131. Элементарная ячейка NiAs.

Рис. 3.132. Слой атомов в кристаллической решетке $Ni(CN)_2$.

$M_4[Ni_2(CN)_6]$ (к) — красные, кластеры, d(Ni—Ni) = 230 пм; $K_4[Ni_2(CN)_6(NO)_2]$ (к) — оранжевый.

$w = +2$

Гидроксиды. $Fe(OH)_2$ — ПР = 10^{-15}; $Co(OH)_2$ — ПР = 10^{-15}; $Ni(OH)_2$ — ПР = 10^{-17}.

Соли железа(II). FeF_2 — бесцветный, реш. TiO_2 (рутил), т. пл. 1100 °С; $FeF_2 \cdot 8H_2O$ (к) — сине-зеленый; $FeCl_2$ — бесцветный, реш. $CdCl_2$, т. пл. 674, т. кип. 1012 °С; $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (к); $FeBr_2$ — светло-зеленый, реш. CdI_2, т. пл. 684 °С; $FeBr_2 \cdot 6H_2O$; FeI_2 — коричневый, реш. CdI_2, т. пл. 592 °С; $FeI_2 \cdot 4H_2O$ (к); $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — бесцветный; $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (к) — желтый; $FeCO_3$ (к) — минерал сидерит, при 400 °С разл. на Fe_3O_4, CO и CO_2; Fe_2SiO_4 (к) — минерал фаялит; $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ (к) — минерал гранат.

Комплексы железа(II). $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ (к) — желтый, р. в H_2O; $K_2[FeCl_4] \cdot 2H_2O$ (к) — анион тетр., d(Fe—Cl) = 230 пм; нитропруссид натрия $Na_2[Fe(CN)_5(NO^+]$ (к) — красный, анион — искаженный октаэдр, d(Fe—C) = = 190; d(Fe—N) = 163; d(N—O) = 113; d(C—N) = 114 пм; это реактив на S^{2-} и SO_3^{2-} (появляется, соответственно, фиолетовая и красная окраска).

Соли кобальта(II). CoF_2 — розовый, реш. TiO_2 (рутил), т. пл. 1200 °С; $CoCl_2$ — голубой, реш. $CdCl_2$, т. пл. 740 °С, т. кип. 1049 °С; $CoBr_2$ — зеленый, реш. CdI_2, т. пл. 687 °С; $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ (к) — красный; CoI_2 — черный, реш. CdI_2; т. пл. 520 °С; $CoI_2 \cdot 6H_2O$ (к) — красный; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — красный; $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — красный; $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (к) — красный.

Комплексы кобальта(II). $(NH_4)_2[Co(CO_3)_2]$ (к) — красный, мало р. в H_2O; $K_2[Co(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ — красно-коричневый.

Соли никеля(II). NiF_2 — желтый, т. пл. 1160 °С, реш. рутила; $NiF_2 \cdot 6H_2O$ (к) — зеленый; $NiCl_2$ — желтый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 1001 °С; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (к) — зеленый; $NiBr_2$ — коричневый, реш. $CdCl_2$, т. пл. 963 °С; $NiBr_2 \cdot 6H_2O$ (к) — зеленый; NiI_2 — темно-зеленый, т. пл. 797 °С; $NiI_2 \cdot 6H_2O$ (к) — зеленый.

$Ni(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ (к) — сине-зеленый; $NiSO_4$ (к) — желтый; $Ni(NO_3)_2$ (к) — светло-зеленый; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — зеленый. $Ni(CN)_2 \cdot 4H_2O$ (к) — зеленый при 200 °С обезвоживается; $Ni(CN)_2$ (к) — желтый, состоит из плоских слоев (рис. 3.132), при 420 °С со взрывом разл. на Ni, N_2 и C. При действии NH_3 и C_6H_6 на $Ni(CN)_2$ образуется клатрат $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ (рис. 3.133).

Комплексы никеля(II). $M_2[Ni(C_2O_4)_2]$ (к), $M_2[NiCl_4]$ (к) — зеленые, анион тетр. $Na_2[Ni(CN)_4]$ (к) — желтый, в реш. имеются столбики из плоских квадратных анионов, d(Ni—C) = 186 пм, d(C—N) = 113 пм.

Сэндвичи. $Co(C_5H_5)_2$ (к) — фиолетовый; $Ni(C_5H_5)_2$ (к) — ярко-зеленый.

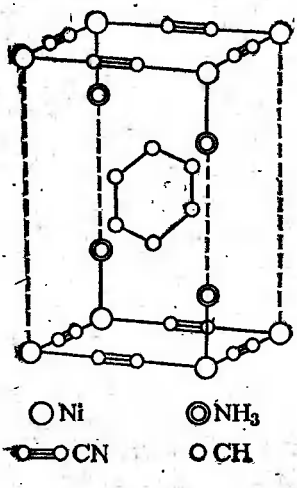


Рис. 3.133. Элементарная ячейка $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$.

$w = +3$

Гидроксиды. $Fe(OH)_3$ — ПР $= 10^{-38}$; $Co(OH)_3$ — ПР $= 10^{-45}$.

Соли железа (III). FeF_3 (к) — светло-зеленый, возг. при $t > 1000$ °С; $FeF_3 \cdot 4H_2O$ (к) — бесцветный; $FeBr_3$ (к) — коричневый, разл. при 100 °С на $FeBr_2$ и Br_2; $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ (к) — красный; $Fe(ClO_4)_3$ (к) — бесцветный; $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$ (к) — розовый; $Fe_2(SO_4)_3$ (к) — бесцветный, образует кристаллогидраты с 6,7 и $9H_2O$.

Комплексы железа (III). $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (к); $M_3[FeF_6]$ (к); $H_3[FeF_6] \cdot 3H_2O$ (к); $M[FeCl_4]$ (к).

Комплексы кобальта (III). $[Co(NH_2OH)_6]\Gamma_3$ — желтые; $[CoEn_3]\Gamma_3$ — желтые; $K_3[Co(OH)_4]$ — зеленый; $H_3[Co(CN)_6] \cdot H_2O$ — бесцветный, сильная к-та; $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$ — оранжевый; $K_3[Co(CN)_5(NO)] \cdot 2N_2O$ — желтый; *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ — зеленый, *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ — фиолетовый; $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ — красный; $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ — желто-коричневый; $[CoEn_2Cl_2]Cl$ — зеленый; $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ — розовый. Все указанные соединения кристаллические.

Фтороникелаты(III). $M_3[NiF_6]$ (к) — фиолетовые, анион окт.

$[Co(C_5H_5)_2]\Gamma$ (к) — желтые (соли кобальтициния), $[Co(C_5H_5)_2]OH$ — сильное основание.

$w = +4$

Гидроксиды. $CoO_2 \cdot xH_2O$ — черный осадок; $NiO_2 \cdot xH_2O$ — черный осадок.

Ферраты(IV). $M^{2+}FeO_3$ (к); $M_4^{2+}FeO_4$ (к); Ba_2FeO_5 (к) — черный. Кобальтаты(IV). M_4CoO_4, Ba_2CoO_4 (к) — красно-коричневый, анион тетр., d(Co—O) = 180 пм.

Никелаты(IV). M_2NiO_3 (к) — черные; M_2NiF_6 (к) — красные, реш. $K_2[PtCl_6]$, d(Ni—F) = 178 пм.

$w = +5$

Феррат(V) калия K_3FeO_4 (к) — черный; кобальтат(V) калия K_3CoO_4 (к) — темно-синий.

8.7. ПОДГРУППА VIIIБ; ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ (РУТЕНИЙ, РОДИЙ, ПАЛЛАДИЙ, ОСМИЙ, ИРИДИЙ, ПЛАТИНА)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Характерными степенями окисления для палладия являются +2 ($PdCl_2$, комплексы Pd^{+2}), для осмия +8 (OsO_4), для платины +2 (комплексы Pt^{+2}) и +4 ($PtCl_4$, $H_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[PtCl_6]$ и другие комплексы Pt^{+4}).

2. Природные ресурсы. Платиновые металлы всегда встречаются вместе. Это очень редкие элементы. Их общее содержание в земной коре составляет около 10^{-6}%. Платиновые металлы встре-

чаются в свободном состоянии. Это так называемая самородная платина, в которой содержится ~80% Pt, ~10% других платиновых металлов, ~10% Fe, Au, Cu и других примесей. Наиболее редкий среди платиновых металлов рутений, поэтому очень большим достижением было его открытие (в 1845 г. К. К. Клаусом в Казани). Это был первый элемент, названный в честь родной ученому страны (Ruthenia — средневековое латинское название России). Платина и ее аналоги в небольших количествах всегда сопутствуют меди и никелю. При очистке этих металлов электролизом образуется шлам, содержащий платиновые металлы (и золото). Наряду с самородной платиной, это важный источник их промышленного получения.

3. Получение. Переработка самородной платины и содержащих платиновые металлы шламов состоит из многих химических операций. Это обусловлено близостью свойств платиновых металлов и потому трудностью их разделения. Поскольку каждый из платиновых металлов имеет свои области применения, необходимо выделение элементов в возможно более чистом виде; использование сплава, содержащего все платиновые металлы, нецелесообразно.

Известны различные методы переработки самородной платины. Все они начинаются с обработки ее царской водкой, при этом платиновые металлы (осмий и иридий частично остаются в виде осадка «осмиридия») переходят в раствор, окисляясь до $H_2[ЭCl_6]$, в частности платина:

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \longrightarrow 3H_2PtCl_6 + 4NO + 8H_2O$$

Затем действием слабых восстановителей элементы (кроме платины) переводят в более низкие степени окисления, после чего платину осаждают в виде малорастворимого комплекса $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (другие элементы остаются в растворе). При нагревании хлороплатината аммония образуется порошкообразный металл:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

Сплавлением или спеканием порошка получают компактную платину. Обычно она содержит 99,7 — 99,8% Pt. Для получения металла высокой чистоты полученную платину снова растворяют в царской водке и повторно переосаждают $(NH_4)_2[PtCl_6]$. Так получают металл, содержащий 99,94% Pt. Особо чистую платину готовят методом зонной плавки переосажденного металла. Из «осмиридия» и раствора, оставшегося после выделения $(NH_4)_2[PtCl_6]$, получают другие платиновые металлы.

4. Свойства. Элементные вещества подгруппы VIIIБ — белые, блестящие металлы. Их относят к благородным металлам. При комнатной температуре они не подвергаются коррозии, в компактном состоянии не реагируют с большинством кислот (или реагируют очень медленно) и легко растворяются только в царской водке, за исключением Ir, что обусловлено образованием прочных комп-

лексов $H_2[ЭCl_6]$. Наибольшей химической стойкостью обладает платина. Как в компактном состоянии, так и в виде порошка, она не реагирует с кислородом даже при очень сильном нагревании.

По механическим свойствам платиновые металлы различаются заметно. Платина очень мягкая, легко вытягивается в тончайшую проволоку и прокатывается в фольгу. Почти также мягок палладий. Иридий твердый и прочный. Осмий и рутений — хрупкие. Осмий можно раздробить в ступке в порошок.

Платиновые металлы обладают исключительно высокой каталитической активностью. Известны тысячи реакций, которые они ускоряют. Обычно их используют в высокодисперсном состоянии, платину — в виде так называемой платиновой черни, которую получают химическим или электрохимическим восстановлением хлороплатината. В качестве катализаторов чаще всего применяют платину и палладий. Последний, в частности, является мощнейшим катализатором гидрирования, особенно активен коллоидный палладий.

Все платиновые металлы поглощают в больших количествах водород, который образует с ними металлические твердые растворы. Исключителен в этом отношении палладий. При слабом нагревании он жадно поглощает водород, образуя металлическую фазу, состав которой при избытке водорода и высоком его давлении приближается к PdH; при атмосферном давлении, а также при электрохимическом насыщении палладия водородом образуется фаза, близкая по составу к Pd_2H. Нагретая выше 250 °С палладиевая мембрана легко пропускает водород, другие газы через нее не проходят.

Некоторые свойства платиновых металлов указаны в табл. 3.12.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Ru $4d^75s^1$; Rh $4d^85s^1$; Pd $4d^{10}$; Os $4f^{14}5d^66s^2$; Ir $4f^{14}5d^76s^2$; Pt $4f^{14}5d^96s^1$. Проявляемая Ru и Os степень окисления +8 отвечает вовлечению в образование связи всех *s*- и *d*-электронов этих атомов. В атомах элементов, следующих за Ru и Os, благодаря увеличению заряда ядра атомов электроны более прочно связаны и это снижает проявляемые этими элементами максимальные степени окисления и делает более устойчивыми низкие степени окисления.

Таблица 3.12. Некоторые свойства платиновых металлов

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Ru	2607	4900	12,6	$\varphi^\circ(Ru^{2+}/Ru) = +0{,}45$
Rh	1966	4500	12,4	$\varphi^\circ(Rh^{2+}/Rh) = +0{,}6$
Pd	1557	4000	12,0	$\varphi^\circ(Pd^{2+}/Pd) = +0{,}987$
Os	3050	5500	22,5	
Ir	2454	5300	22,7	$\varphi^\circ(Ir^{3+}/I_2) = +1{,}0$
Pt	1769	4530	21,4	$\varphi^\circ(Pt^{2+}/Pt) = +1{,}188$

При нагревании Ru и Os в порошкообразном состоянии взаимодействуют с кислородом, образуя RuO_2 и OsO_4, с компактными металлами реакция идет медленно. Своеобразно ведут себя по отношению к кислороду Rh, Ir и Pd: при температуре красного каления они окисляются (быстрее, если находятся в порошкообразном состоянии) до оксидов Rh_2O_3, IrO_2, PdO, однако при более высоких температурах эти оксиды становятся термодинамически неустойчивыми и металлы перестают реагировать с кислородом.

Платиновые металлы разрушаются при нагревании со щелочами в присутствии кислорода, поскольку их оксиды амфотерны. Поэтому в платиновой посуде нельзя плавить щелочи, для этого используют железную, никелевую или серебряную посуду. Платиновые изделия нельзя нагревать во внутреннем конусе пламени газовой горелки и в коптящем пламени, так как с углеродом платина легко образует карбид и разрушается.

Только платина и иридий вполне стойки к действию азотной и концентрированной серной кислот, остальные платиновые металлы медленно с ними реагируют (в виде порошка быстрее). Все платиновые металлы при нагревании реагируют с хлором. Жидкий бром медленно взаимодействует с платиной уже при комнатной температуре. При нагревании платиновые металлы реагируют с серой, фосфором, кремнием и другими элементными веществами.

Для платиновых металлов характерны различные степени окисления. Особенно многих их известно для рутения. Он проявляет все степени окисления от 0 до 8, причем окислительно-восстановительные реакции с участием Ru^{+n} происходят сравнительно легко. Поэтому простые (некомплексные) соединения рутения обычно трудно получить в чистом виде.

Известно очень много комплексов рассматриваемых элементов. Связь металл-лиганд в них обычно прочнее, чем в комплексных соединениях Fe, Co, Ni. Это обусловлено бо́льшим зарядом ядер атомов платиновых элементов и уменьшенными в результате *d*- и *f*-сжатия радиусами ионов. Простых соединений рассматриваемых элементов известны десятки, а комплексных — тысячи. В растворах существуют только комплексные ионы платиновых металлов. Очень большой вклад в химию комплексных соединений платиновых металлов внесли работы русских и советских ученых К. К. Клауса, Л. А. Чугаева, И. И. Черняева, А. А. Гринберга и др.

5. Соединения. Из огромного числа известных соединений платиновых металлов ниже рассмотрены лишь немногие, которые сравнительно широко используют в химической практике.

Исходным веществом для получения соединений Pd обычно служит хлорид $PdCl_2$ — гигроскопичные красные кристаллы, т. пл. 680 °С (часто используют кристаллогидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$). Кристаллическая решетка $PdCl_2$ состоит из лент, образованных соединенными друг с другом квадратами $[PdCl_4]$, $d(Pd - Cl) = 231$ пм. $PdCl_2$ получают действием хлора на палладиевую чернь

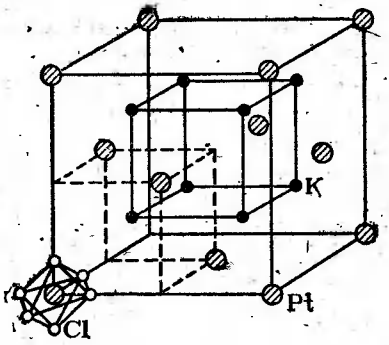


Рис. 3.134. Элементарная ячейка $K_2[PtCl_6]$

при температуре красного каления или растворением гидроксида палладия(II) в хлористоводородной кислоте.

Ион Pd^{2+} имеет конфигурацию d^8. Как уже указывалось при рассмотрении Ni^{2+} (см. разд. 8.6), такая конфигурация обусловливает плоское квадратное строение комплексов. В соединениях Pd^{+2} действие данного фактора проявляется сильнее, чем для Ni^{+2}.

Замечательной особенностью $PdCl_2$ является его способность реагировать в водном растворе с CO:

$$PdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

Только Pd^{2+} восстанавливается оксидом углерода до металла при комнатной температуре. Данную реакцию используют для обнаружения CO.

Поскольку комплексы Pd^{+2} плоские квадратные, для них наблюдается *цис-транс*-изомерия, например, известны желто-коричневый *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ и оранжевый *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Существует и координационный изомер того же состава $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$ (соль Вокелена).

Для Pt наиболее устойчива степень окисления +4. Часто используют гексахлороплатиновую(IV) кислоту $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, которую получают растворением платины в царской водке с последующим упариванием полученного раствора. Это желтое гигроскопичное вещество. При 360 °C теряет воду и HCl и превращается в $PtCl_4$ (красно-коричневые кристаллы). $H_2[PtCl_6]$ — сильная кислота. Получено много ее солей; соли K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ малорастворимы в H_2O. Строение кристаллической решетки $K_2[PtCl_6]$ показано на рис. 3.134. При действии щелочи на раствор $PtCl_4$ происходит последовательное замещение ионов Cl^- в комплексе $[PtCl_6]^{2-}$ на ионы OH^-. Если для реакций щелочь взята в избытке, то образуются светло-желтые соли $M_2[Pt(OH)_6]$. При кипячении раствора, содержащего $H_2[PtCl_6]$ и Na_2CO_3, выпадает осадок амфотерного гидратированного оксида $PtO_2 \cdot nH_2O$. Известно много комплексов Pt^{+4}. Координационное число Pt^{+4}, как правило, равно 6, комплексы имеют октаэдрическое строение.

Pt^{+4} легко восстанавливается до Pt^{+2}, например:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow (NH_4)_2[PtCl_4] + 2NH_4Cl + 2CO_2$$

При действии на полученный комплекс аммиака происходит реакция:

$$(NH_4)_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$$

Комплексный неэлектролит $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ существует в виде двух изомеров. Растворимость одного из них в воде растет с повышением температуры, другого (соль Пейроне) — уменьшается. Выяснить, какой из этих изомеров *цис-*, какой *транс-* удалось в 1936 г., спустя много десятилетий после их получения (установить строение позволило измерение дипольных моментов). Оказалось, что *цис*-изомер — это соль Пейроне ($\mu \neq 0$).

Может быть выделена в чистом виде тетрацианоплатиновая(II) кислота $H_2[Pt(CN)_4]$ красного цвета. Это устойчивая сильная кислота, получены многие ее соли. Все комплексы Pt^{+2} имеют плоскую квадратную структуру, что связано с электронной конфигурацией d^8 (для Pt^{+2} ещё более сильно действуют факторы, обусловливающие квадратное строение комплексов Ni^{+2} и Pt^{+2}).

Высший оксид осмия OsO_4 получают нагреванием порошкообразного осмия в присутствии кислорода. Это вполне стойкое соединение ($\Delta G_f^\circ = -299$ кДж/моль), образует большие светло-желтые кристаллы, т. пл. 39,5 °С. Хорошо растворяется в воде и органических растворителях. Молекула OsO_4 тетраэдрическая, $d(Os-O) = 174$ пм.

При растворении OsO_4 в воде образуется $H_2[OsO_4(OH)_2]$. Реакция такого раствора нейтральная, так как первая и вторая константы кислотной диссоциации данного соединения очень малы (они равны соответственно 10^{-12} и 10^{-15}, а константа основной диссоциации равна 10^{-15}). При действии концентрированных растворов щелочей на $H_2[OsO_4(OH)_2]$ могут быть получены красные пересматы $M_2[OsO_4(OH)_2]$.

6. Применение. Несмотря на то, что платиновые металлы очень дороги (это драгоценные металлы, более дорогие, чем золото), они имеют широкое применение. Большие достижения в различных областях науки и техники связаны с использованием изделий из платиновых металлов и соединений этих металлов.

В любой современной химической лаборатории имеется значительный запас изделий из платины — тиглей, чашек, проволоки, фольги и др. Многие аналитические операции проводят, используя платиновую посуду. Так, химический анализ силикатов обычно начинается с растворения их во фтористоводородной кислоте, для этого необходимы платиновые тигли и чашки.

Платина-платинородиевая термопара Pt — (Pt + 10% Rh) применяется для измерения температур до ~1400 °С, другими способами точно измерить температуру выше 1100 °С очень трудно. Результаты исследований при высоких температурах, в частности, установление диаграмм состояния металлических и других систем, получены с использованием платина-платинородиевой термопары. Широко используют также платиновые термометры сопротивления.

Платино-родиевый сплав применяют в качестве катализатора окисления аммиака в производстве HNO_3.

Платина легко впаивается в стекло, это очень удобно при проведении многих научных исследований, особенно при разработке

электровакуумных материалов и приборов. Платиновые и платинированные электроды широко применяют в электрохимических производствах и научной работе.

Платина является единственным материалом, совершенно не взаимодействующим с расплавленным стеклом. Стеклянные нити в производстве стекловолокна вытягивают из платинородиевых лодочек (93% Pt), каждая массой 2—3 кг; на крупных предприятиях таких лодочек используется несколько сотен. При изготовлении в СССР зеркала самого большого в мире телескопа диаметром 6 м несколько сотен тонн расплавленного стекла было вылито по платиновой трубе в платиновую ванну и остывало там 2 года.

Платину и ее сплавы используют в ряде хирургических инструментов.

Из платины можно вытягивать тончайшую проволоку (толщиной около одного микрометра и тоньше), необходимую для различных физико-химических измерений. Из 1 г платины можно получить 500 км такой проволоки!

Платиноиридиевый сплав (90% Pt) исключительно химически стоек и очень тверд. Из этого сплава, в частности, изготовляют тигли для выращивания монокристаллов лазерных материалов. Для повышения твердости платиновых сплавов в них добавляют осмий. Из сплавов Ir — W изготавливают термопары, предназначенные для измерения температур до 2000—2300 °С.

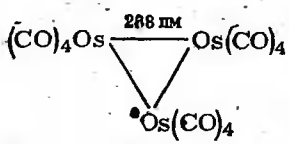
Все платиновые металлы, их сплавы и соединения используют в качестве катализаторов во многих органических синтезах. Палладиевая мембрана, пропускающая только водород — незаменимое приспособление в ряде физико-химических измерений.

Дополнение

$w = 0$

Металлы. Ru — реш. Mg, d(Ru—Ru) = 267 пм; Rh — реш. Cu, d(Rh—Rh) = 268 пм; Pd — реш. Cu, d(Pd—Pd) = 274 пм; Os — реш. Mg, d(Os—Os) = 270 пм; Ir — реш. Cu, d(Ir—Ir) = 270 пм; Pt — реш. Cu, d(Pt—Pt) = 278 пм.

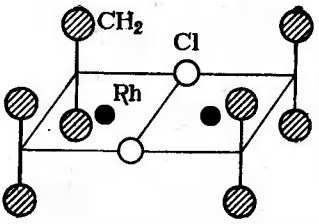
Карбонилы. $Ru(CO)_5$ (ж) — бесцветный, молекула — тригон. бипирамида т. пл. —22 °С; $Ru_5(CO)_{15}C$ — строение такое же, как у аналогичного соединения Fe (см. дополнение к разд. 8.6); $Rh_2(CO)_8$ (к) — светло-зеленый; $Os(CO)_5$ (ж) — бесцветный, т. пл. —15 °С; $Os_3(CO)_{12}$ — желтый, т. пл. 224 °С, возг. при 130 °С, кластер, структура



$H_2Os(CO)_4$ — т. пл. 149 °С — бесцветный; $Ir_2(CO)_8$ (к) — желто-зеленый, возг. при 160 °С; $Ir_4(CO)_{12}$ (к) — ярко-желтый, разл. при 210 °С, тетр. кластер; $[Pt(CO)_2]_n$ (к) — коричневый; $Na_2[Pt_3(CO)_6]_n$, n = 2—5, кластер.

$[Rh(PF_3)_4]_2$ (к) — оранжевый; $Pt(PF_3)_4$ (ж) — бесцветный, т. пл. —15 °С, разл. при 90 °С.

Рис. 3.135. Структура $[Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4]$.



Тетрацианопалладат (0) калия $K_4[Pd(CN)_4]$ (к) — желтый; пентамминиридии (0) $[Ir(NH_3)_5]_2$ (к) — желтый, кластер, разл. при 90 °С на Ir и NH_3.

$w = +1$

Карбонилгалогениды. $Ru(CO)Br$ (к) — бесцветный; $[Os(CO)_4Br]$ (к) — желтый, возг. при 100 °С; $[Ir(CO)_3Г]_n$ (к) (Г = Cl, Br, I) — коричневые, возг. при 100 °С. Полусэндвичи. $Ru(CO)_2(C_5H_5)$ — оранжевый, т. пл. 185 °С; $[Os(CO)_2(C_5H_5)]_2$ — желтый, т. пл. 197 °С. Галогениды. IrCl (к) — красный; PtCl (к) — светло-зеленый. Комплексы. $[Rh_2Cl_2(C_2H_4)_4]$ — π-комплекс (рис. 3.135); $[Os(NH_3)_6]Br$ (к) — желтый.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. $Ru(OH)_2$ — коричневый осадок; $Rh(OH)_2$ — синий осадок; PdO (к) — черный; $Pd(OH)_2 \cdot xH_2O$ — бурый осадок, амфотерный; OsO — черный порошок; PtO (к) — серо-фиолетовый; $Ps(OH)_2 \cdot xH_2O$ — красный осадок.

Солн. $RuCl_2$ (к) — коричневый; $RhCl_2$ (к) — красный; $OsCl_2$ (к) — коричневый; $IrCl_2$ (к) — коричневый; $PtCl_2$ (к) — светло-коричневый; $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ (к) — красно-коричневый; $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (к) — желтый; $Pd(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (к) — коричневый; $Pt(CN)_2$ (ам) — желтый; PdS — темно-коричневый осадок; PtS — черный осадок; платинат (II) натрия Na_2PtO_2 — серый порошок.

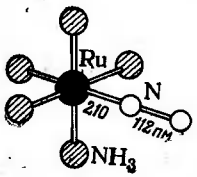
Комплексы. $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ (к) — оранжевый; $[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$ (к) (рис. 3.136); $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) — бесцветный; $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3H_2O$ (к) — бесцветный; $[PdCl(CH_2{=}CH{=}CH_2)]_2$ — π-комплекс (рис. 3.137); $[Os(NH_3)_5N_2]Cl_2$ (к) — желтый, группа Os—N≡N линейная; $K_4[Os(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (к) — бесцветный; $[PtCl_2(CO)]_2$ (рис. 3.138) — желтый, т. пл. 195 °С; $Na_2[PtCl_4] \cdot 4H_2O$ (к) — красный; $K_2[Pt(SNC)_4]$ (к) — красный; $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ (к) — темно-зеленый (соль Магнуса).

Карбонилгалогениды. $Ru(CO)_2Cl_2$ (к) — желтый; $Ir(CO)_2Г_2$ (к) — (Г = Cl, Br, I) — бесцветные или желтые.

Сэндвичи. $Ru(C_5H_5)_2$ — желтый d(Ru—C) = 220 пм, т. пл. 196 °С; $Os(C_5H_5)_2$, d(Os—C) = 222 пм.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. $Ru(OH)_3 \cdot xH_2O$ — коричневый осадок; Rh_2O_3 — серый порошок; $Rh(OH)_3 \cdot H_2O$ — желтый осадок; Ir_2O_3 — темно-синий порошок; $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ — зеленый осадок; Pt_2O_3 — коричневый порошок.



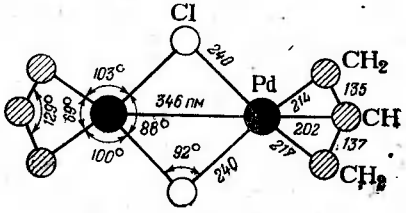


Рис. 3.136. Структура $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$.

Рис. 3.137. Структура $[PdCl(C_3H_5)]_2$.

Галогениды. β-$RuCl_3$ — коричневый порошок; $RhCl_3$ (к) — красный; PdF_2 (к) — черный; $OsCl_3$ (к) — коричневый, возг. при 350 °С; $OsCl_3 \cdot 3H_2O$ (к) — темно-зеленый; IrF_3 (к) — черный, реш. ReO_3, d(Ir—F) = 201 пм; $IrCl_3$ (к) — зеленый; $IrBr_3$ (к) — коричневый; IrI_3 (к) — черный.

Соли. $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (к) — желтый; $Ir_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (к) — желтый; Pt_2S_3 — серый порошок.

Комплексы. $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ (к) — бесцветный; $PdCl_3 \cdot 2NH_3$, этот комплекс имеет строение $[Pd^{+2}(NH_3)_2Cl_2]\,[Pd^{+4}(NH_3)_2Cl_4]$, (рис. 3.139); $[Os(NH_3)_6]Cl_3$ (к) — бесцветный; $M_3[Ir(C_2O_4)_3]$ (к) — желтые; $K_3[IrCl_6] \cdot H_2O$ (к) — зеленый; $K_2[IrCl_5(H_2O)]$ (к) — оранжевый; $K[IrBr_5(NO)]$ (к) — коричневый; $[Ir(NH_3)_6]I_3$ (к); $H[Pt(SO_4)_2] \cdot 5H_2O$ (к) — оранжевая, к-та.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. RuO_2 (к) — черный, реш. TiO_2 (рутил); $RuO_2 \cdot xH_2O$ — черный осадок; $RhO_2 \cdot xH_2O$ — темно-зеленый осадок; $PdO_2 \cdot xH_2O$ — темно-красный осадок; OsO_2 (к) — темно-коричневый, реш. TiO_2 (рутил); $Os(OH)_4$ — черный осадок; IrO_2 (к) — черный, реш. TiO_2 (рутил); $Ir(OH)_4$ — темный сине-фиолетовый осадок; PtO_2 (к) — черный; $PtO_2 \cdot nH_2O$ — осадок, $n = 1$ (черный), $n = 2$ (коричневый), $n = 3$ (желтый), $n = 4$ (белый); $PtO_2 \cdot 4H_2O = H_2[Pt(OH)_6]$.

Галогениды. RuF_4 (к) — желтый; RhF_4 (к) — красный; $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ (к) — красный; $OsCl_4$ (к) — коричневый, возг. при 650 °С; IrF_4 — желтый, т. пл. 106 °С, возг. при 180 °С; PtF_4 (к) — коричневый; $PtCl_4$ (к) — красно-коричневый, гигроскопичен, р. в H_2O.

Соли. Na_2IrO_3 (к) — черный; $Na_4Ir_3O_8$ (к) — черный; $M_2[Pt(OH)_6] \cdot H_2O$ — желтые; $Pd(NO_3)_4$ (к) — коричневый; PtS_2 (к) — коричневый.

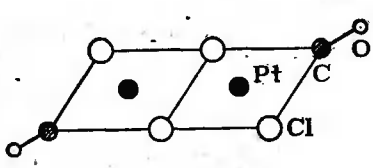
Комплексы. $K_2[PdCl_6]$ (к) — красный; *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_4]$ (к) — оранжево-красный; $Na_2[OsF_6]$ (к) — бесцветный; $M_2[IrF_6]$ (к) — красные; $Na_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O$ (к) — красный; $K_2[IrCl_5(C_2H_4)_2]$ (к) — красный, $M_2[PtF_6]$ (к) — желтые; $H_2[Pt(CN)_6] \cdot 2H_2O$ (к) — бесцветная, сильная к-та; $K_2[Pt(CN)_6]$ (к) — светло-желтый; *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (к) — желто-зеленый (соль Жерара).

$w = +5$

Фториды. RuF_5 — зеленый, т. пл. 86 °С, в газовой фазе состоит из молекул RuF_5, в кристаллическом состоянии — тетрамер (рис. 3.140); RhF_5 (к) — красный; OsF_5 — серо-голубой, т. пл. 70 °С, т. кип. 226 °С; IrF_5 — желтый, структура аналогична RuF_6, т. пл. 104 °С; PtF_5 — красный, структура аналогична RuF_5, т. пл. 80 °С.

Соли. Na_3RuO_4 — голубой порошок; $KIrO_3$ (к) — черный.

Комплексы. $Cs[RhF_6]$ (к) — красно-коричневый; $M[IrF_6]$ (к) — розовые; $M[PtF_6]$ (к) — желто-коричневые.



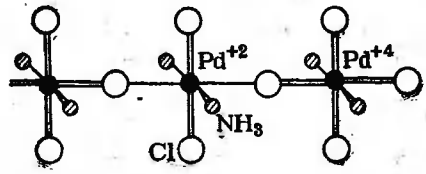
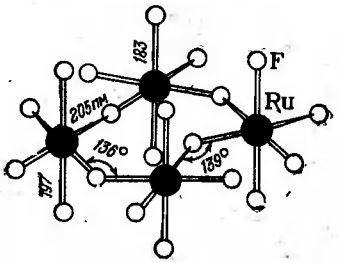


Рис. 3.138. Структура $[PtCl_2(CO)]_2$.

Рис. 3.139. Структура $PdCl_3 \cdot 2NH_3$.

Рис. 3.140. Структура RuF_5.



$w = +6$

PtO_3 — красно-коричневый осадок. Фториды. RhF_6 — темно-красный, т. пл. 70 °С. OsF_6 (к) — желтый; IrF_6 — желтая стекловидная масса, т. пл. ~44 °С, т. кип. 53 °С, молекула окт.; PtF_6 — красный, т. пл. 61 °С, т. кип. 69 °С, очень сильный окислитель.

Солн. $K_2RuO_4 \cdot 2H_2O$ (к) — зеленый; $K_2[OsO_2(OH)_4]$ (к) — фиолетовый.

$w = +7$

Рутенат(VII) калия $KRuO_4$ (к) — черный; оксофторид $OsOF_5$ — зеленый, т. пл. 60 °С, т. кип. 100 °С.

$w = +8$

α-RuO_4 — желтый, т. пл. 25 °С, т. кип. ~108 °С, при нагревании до 100 °С разл. со взрывом на RuO_2 и O_2, молекула тетр. Оксофторид OsO_3F_2 — оранжевый, т. пл. 172 °С. Оксофтороосматы(VIII) $M[OsO_3F_3]$ (к) — оранжевые.

8.8. ПОДГРУППА IБ (медь, серебро, золото)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для меди характерна степень окисления +1 (Cu_2O, CuCl, CuI, Cu_2S) и +2 [CuO, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, CuS, $Cu_2(OH)_2CO_3$]; для серебра: +1 (Ag_2O, $AgNO_3$, AgCl, AgBr, AgI); для золота: +3 ($AuCl_3$, $H[AuCl_4]$).

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Cu $4{,}7 \cdot 10^{-3}$%, Ag $1 \cdot 10^{-5}$%, Au $5 \cdot 10^{-8}$%. Все рассматриваемые металлы встречаются в свободном состоянии. Наиболее крупные медные самородки имеют массу сотни килограммов, золотые — десятки килограммов. Медь, в основном, находится в виде сульфидных руд. Главные минералы, содержащие медь: халькопирит $CuFeS_2$, халькозин (медный блеск) Cu_2S, ковеллин CuS, малахит $Cu_2(OH)_2CO_3$. Самородное серебро встречается редко. Ag находится, главным образом, в виде сульфидных минералов (аргентит — «серебряный блеск» Ag_2S и др.), которые обычно содержатся как примесь в полиметаллических рудах (спутники Cu, Ni, Pb). Золото, наоборот, встречается преимущественно в самородном состоянии в виде вкраплений в кварц. Продуктом разрушения таких пород является золотоносный песок. Золото, так же как и серебро, бывает примесью в полиметаллических рудах, но содержание в них Au меньше, чем Ag.

3. Получение. Поскольку медь используется с древнейших времен, богатые месторождения ее в основном выработаны, и часто приходится извлекать Cu из очень бедных руд. Рентабельной является переработка руды, содержащей лишь 0,2% Cu (обычно

содержание Cu в руде составляет около 1%). Основными примесями медных руд являются SiO_2 и силикаты, а также соединения железа, главным образом FeS_2. Необходимость отделения большого количества примесей обусловливает сложность получения Cu.

Известно несколько вариантов пирометаллургического производства меди. Эти методы основаны на том, что FeS_2 и FeS окисляются кислородом легче, чем сульфиды меди Cu_2S и CuS. В распространенном методе концентрат с добавкой флюса SiO_2 подвергают окислительной плавке в отражательной печи при нагревании факелом горящего газа или угольной пыли. При этом происходят следующие процессы: окисление значительной части связанной с железом серы до SO_2 (который направляют на получение H_2SO_4), переход Fe^{+2} в шлак Fe_2SiO_4, разложение FeS_2 на FeS и серу (которая окисляется до SO_2). Неокисленными остаются Cu_2S и некоторое количество FeS.

В результате в печи образуются два жидких слоя — сверху более легкий шлак, а внизу — расплав, состоящий из FeS и Cu_2S (штейн). Шлак сливают, а жидкий штейн переливают в конвертор, в который добавляют флюс и вдувают воздух. Конвертор для выплавки меди аналогичен используемому для получения стали, только воздух в него подается сбоку (при подаче воздуха снизу медь сильно охлаждается и затвердевает). В конверторе образуется расплавленная медь, сульфид железа превращается в оксид, который переходит в шлак:

$$2FeS + 3O_2 \longrightarrow 2FeO + 2SO_2$$
$$2FeO + SiO_2 \longrightarrow Fe_2SiO_4$$
$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$$

Шлак сливают, потом выливают медь. Ее подвергают огневому рафинированию — окислительной плавке в присутствии флюсов. При этом содержащиеся в меди примеси частично переходят в шлак. В результате получают медь, содержащую 99,3—99,6% Cu. Ее очищают электролизом (аноды — пластины из меди, подвергаемой очистке, катоды — тонкие листы чистой меди; электролит — раствор $CuSO_4$ с добавкой кислоты H_2SO_4, предотвращающей образование у катода основных солей).

На катоде выделяется чистая медь (99,95—99,99% Cu), а содержащиеся в черновой меди примеси частично переходят в раствор (металлы, стоящие до Cu в ряду напряжений), частично выпадают в виде шлама на дно ванны. Шлам содержит Ag, Au, платиновые металлы, Se, Te, As. Стоимость получаемых из шлама благородных металлов вполне окупает затраты на электролиз.

Некоторое количество меди получают из бедных руд гидрометаллургическими методами. Для этого руду обрабатывают различными растворами, реагирующими с соединениями Cu с образо-

ванием Cu^{2+} (р), в частности раствором $Fe_2(SO_4)_3$ при содержании в руде Cu_2S:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 4FeSO_4 + 2CuSO_4 + S$$

Если руда содержит $Cu_2(OH)_2CO_3$ или оксиды меди, ее обрабатывают разбавленной H_2SO_4. Из полученного раствора выделяют металлическую медь действием порошкообразного железа или электролизом.

Серебро выделяют из неочищенных металлов меди, свинца и других, в рудах которых всегда содержится примесь Ag. Из меди серебро извлекается в процессе электрохимического рафинирования; оно переходит в анодный шлам. Для выделения Ag из свинца к нему добавляют цинк, который образует с серебром (а также с золотом) ряд прочных интерметаллидов: Ag_2Zn_3, Ag_2Zn_8, AuZn, Au_3Zn, $AuZn_3$. Указанные интерметаллиды нерастворимы в жидком Pb, они всплывают на поверхность расплавленного свинца, образуя так называемую «серебристую пленку». Ее снимают со слоя жидкого свинца и затем отгоняют из нее цинк (т. кип. Zn 906 °С), а свинец удаляют в виде оксида, получаемого окислением кислородом воздуха при нагревании. Полученное серебро очищают с помощью электролиза. Оставшийся в свинце цинк удаляют окислительной плавкой свинца в присутствии щелочи:

$$2Zn + O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Золото извлекают из измельченных золотоносных пород промывкой. Этот метод отделения основан на большой разности плотностей Au и SiO_2. Часто промывку совмещают с амальгамацией. Для этого промываемую породу вместе с водой пропускают над медными листами, покрытыми ртутью, частицы золота, не имеющие на поверхности оксидной пленки, мгновенно растворяются в ртути. Из полученной амальгамы (раствор Au в Hg) ртуть удаляют отгонкой.

Широко применяется химический способ извлечения Au из золотоносных пород обработкой их раствором цианида натрия (метод П. Р. Багратиона). Он основан на реакции:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Из полученного раствора Au выделяют действием Zn:

$$2Na[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

Для извлечения золота из растворов используют также ионообменные смолы.

Ежегодное мировое производство меди составляет несколько миллионов тонн, серебра — десятки тысяч тонн, золота — более тысячи тонн.

4. Свойства. Медь, серебро и золото — мягкие блестящие металлы; медь имеет красную окраску, золото — желтую. Эти металлы легко могут быть получены в виде тончайшей проволоки или

Таблица 3.18. Некоторые свойства Cu, Ag, Au

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Cu	1083	2360	8,94	$\varphi^\circ (Cu^{2+}/Cu) = +0{,}34$
Ag	960,8	2184	10,5	$\varphi^\circ (Ag^{+}/Ag) = +0{,}799$
Au	1063	2677	19,32	$\varphi^\circ (Au^{3+}/Au) = +1{,}42$

фольги. Cu, Ag, Au обладают высокой электро- и теплопроводностью. Серебро — наиболее электропроводный из металлов. Некоторые свойства Cu, Ag и Au указаны в табл. 3.13.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Cu $3d^{10}4s^1$; Ag $4d^{10}5s^1$; Au $4f^{14}5d^{10}6s^1$. В атомах элементов Cu, Ag, Au происходит «провал» *s*-электрона, приводящий к полному заполнению электронами *d*-орбиталей. Благодаря наличию одного *s*-электрона во внешнем слое эти элементы имеют характерную степень окисления +1.

Химическая активность металлов Cu, Ag, Au сравнительно невелика. С кислородом реагирует только медь, благородные металлы Ag и Au не окисляются кислородом даже при нагревании. При комнатной температуре Cu практически не взаимодействует с фтором вследствие образования прочной защитной пленки фторида. При нагревании Cu и Ag реагируют с серой, образуя Cu_2S и Ag_2S. Хлориды $CuCl_2$, AgCl, $AuCl_3$ также образуются в результате взаимодействия элементных веществ при нагревании.

Cu, Ag, Au не вытесняют водород из растворов кислот. Исключение представляет взаимодействие меди с очень концентрированной HCl, так как в результате комплексообразования потенциал медного электрода значительно сдвигается в сторону отрицательных значений:

$$2Cu + 4HCl \longrightarrow 2H[CuCl_2] + H_2$$

Аналогичный окислительно-восстановительный процесс, обусловленный комплексообразованием, протекает в растворах цианидов:

$$2Cu + 4KCN + 2H_2O \longrightarrow 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2$$

Медь и серебро легко растворяются в азотной кислоте:

$$3Cu + 8HNO_3\ (разб.) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Ag + 2HNO_3\ (конц.) \longrightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$$

Золото в HNO_3 не растворяется, но быстро взаимодействует с царской водкой (см. разд. 7.5.1).

Для элементов этой подгруппы, как и других побочных подгрупп, наблюдается стабилизация высших степеней окисления с увеличением их порядкового номера. Ионы Au^+ в водных растворах диспропорционируют на Au^0 и Au^{+3}; в водной среде Au^+ существует только в виде прочных комплексов, например $[Au(CN)_2]^-$,

Для Cu, Ag, Au весьма характерно комплексообразование, причем связи металл—лиганд в комплексных соединениях этих металлов в значительной степени ковалентны. Доля ковалентной связи велика также в галогенидах Cu, Ag, Au, поэтому они более легкоплавки и летучи, чем галогениды элементов подгруппы IA.

Медь и серебро обладают высокой каталитической активностью, в частности высокодисперсное серебро — эффективный катализатор окисления многих органических веществ.

5. **Соединения.** Соединения Cu, Ag и Au значительно различаются (различия бо́льшие, чем в предшествующих побочных подгруппах), поэтому рассмотрим их отдельно для каждого из элементов.

С водородом медь непосредственно не взаимодействует. Легко разлагающийся гидрид меди(I) получают, действуя алюмогидридом лития на CuI в эфирном растворе:

$$4CuI + LiAlH_4 \longrightarrow 4CuH + LiI + AlI_3$$

Менее чистый (содержащий воду) гидрид меди CuH получают при восстановлении сульфата меди фосфорноватистой кислотой H_3PO_2 в водном растворе. Гидрид меди — красно-бурый порошок, очень легко окисляющийся на воздухе.

С кислородом медь образует два оксида — черный CuO и красный Cu_2O. Оксид CuO получается при нагревании меди до 400—500 °C в присутствии кислорода, выше 1100 °C CuO разлагается на Cu_2O и O_2, поэтому при высокотемпературном окислении меди образуется Cu_2O. Оксид CuO удобно получать термическим разложением основного карбоната меди:

$$Cu_2(OH)_2CO_3 \longrightarrow 2CuO + H_2O + CO_2$$

Оксид меди легко восстанавливается водородом:

$$CuO + H_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} Cu + H_2O$$

Оксид Cu_2O готовят, добавляя к раствору $CuSO_4$ щелочь и восстановитель — глюкозу, гидразин или гидроксиламин (при нагревании). Сначала выпадает желтый осадок высокодисперсного Cu_2O, который довольно быстро превращается в красный Cu_2O, состоящий из более крупных частиц.

Cu_2O и CuO не взаимодействуют с водой. С кислотами реагируют с образованием солей Cu^+ и Cu^{+2}. Легко растворяются в водном растворе NH_3:

$$Cu_2O + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{бесцветный}}{2[Cu(NH_3)_2]OH}$$

$$CuO + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow \underset{\text{темно-синий}}{[Cu(NH_3)_4](OH)_2}$$

Вторая реакция используется в одном из методов очистки газов от примеси кислорода. Газ пропускают через сосуд с медными стружками, залитыми раствором NH_3. Кислород окисляет медь,

образовавшийся CuO сразу растворяется и поверхность меди остается чистой, способной далее реагировать с O_2.

При сплавлении CuO со щелочами образуются темно-синие купраты $M_2^+CuO_2$.

При действии щелочей на растворы солей Cu^{+2} осаждается синий гидроксид $Cu(OH)_2$. Это слабое основание, обладающее в небольшой степени амфотерными свойствами — оно растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием ярко-синих растворов гидроксокупратов $M_2^+[Cu(OH)_4]$. Гидроксид меди(II) легко разлагается при нагревании:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

Этот процесс происходит и при кипячении раствора с осадком $Cu(OH)_2$.

Для получения белого мало растворимого в воде хлорида меди(I) CuCl нагревают смесь $CuCl_2$, концентрированной HCl и порошкообразной меди:

$$Cu + CuCl_2 + 2HCl \longrightarrow 2H[CuCl_2]$$

Малоустойчивый комплекс $H[CuCl_2]$ при сильном разбавлении водой раствора диссоциирует на HCl и CuCl, который выпадает в осадок. С хлоридами щелочных металлов CuCl образует хлорокупраты(I), например $K[CuCl_2]$, с аммиаком — бесцветные аммиакаты, в частности $[Cu(NH_3)_3]Cl$.

При добавлении к раствору $CuSO_4$ иодида калия выделяются иод и белый осадок иодида меди(I):

$$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI\downarrow + I_2 + 2K_2SO_4$$

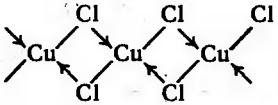
Такая реакция обусловлена неустойчивостью CuI_2, который сразу разлагается на CuI и I_2. Аналогично нестоек $Cu(CN)_2$, при действии цианидов на растворы солей Cu^{+2} образуется CuCN (осадок) и дициан C_2N_2. Осадок CuI растворяется при действии $Na_2S_2O_3$:

$$CuI + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Cu(S_2O_3)_2] + NaI$$

Не все соли Cu^+ устойчивы в водном растворе. Так, получаемый действием 100%-ной H_2SO_4 на Cu_2O бесцветный Cu_2SO_4 при внесении в воду сразу диспропорционирует на Cu^0 и $CuSO_4$. Однако этого не происходит с $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ — комплексообразование обычно стабилизирует неустойчивую степень окисления.

Хорошо растворимый в воде хлорид меди(II) $CuCl_2$ получают действием HCl на CuO, $Cu(OH)_2$ или $Cu_2(OH)_2CO_3$. При упаривании раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Безводную соль (темно-коричневого цвета) получают нагреванием кристаллогидрата в токе HCl (обезвоживание на воздухе дает продукт, загрязненный в результате гидролиза основными солями). С хлоридами щелочных металлов $CuCl_2$ образу-

ет хлорокупраты(II), например $K_2[CuCl_4]$. $CuCl_2$ — неорганический полимер. В его паре находятся цепные молекулы



В кристаллической решетке эти цепи расположены друг над другом так, что каждый атом Cu окружает 6 атомов Cl, образующих искаженный октаэдр.

Известно много других солей Cu^{+2}. На практике часто применяется синий $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос. В кристаллической решетке этого соединения ион Cu^{2+} окружен 4 молекулами H_2O, центры которых образуют квадрат; одна молекула H_2O является мостиковой, связана водородными связями с ионом SO_4^{2-} и одной из молекул H_2O, находящихся около иона Cu^{2+}. При нагревании медный купорос обезвоживается. Безводный $CuSO_4$ бесцветен. Нитрат меди(II) образует кристаллогидрат $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ синего цвета. Нагреванием этого соединения нельзя получить безводный нитрат, так как происходит разложение:

$$2Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2$$

Безводный нитрат меди(II) (сине-зеленая окраска) получают взаимодействием меди с жидким N_2O_4 (см. разд. 6.6).

При действии на растворы, содержащие Cu^{2+}, карбонатов щелочных металлов образуется основной карбонат меди (зеленовато-голубой осадок):

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2$$

Ионы S^{2-} дают с Cu^{2+} черный осадок сульфида меди(II) CuS. Черный сульфид меди(I) Cu_2S получают взаимодействием меди с серой при нагревании. Это нестехиометрическое соединение, приведенная формула приблизительно отражает его состав.

Известно много комплексов, содержащих Cu^{+2}. Так, при действии избытка NH_3 на растворы, содержащие ионы Cu^{2+}, образуются ионы $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Темно-синие кристаллы $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ выделяются при добавлении к раствору из $CuSO_4$ (р) и NH_3 этилового спирта, в котором данный комплекс мало растворим.

При действии щелочей на растворы, содержащие Ag^+, выпадает бурый осадок оксида Ag_2O:

$$2AgNO_3 + 2KOH \longrightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Образование оксида обусловлено тем, что гидроксид серебра AgOH существует только в очень разбавленном растворе, при выделении он разлагается на Ag_2O и H_2O. Оксид Ag_2O немного растворим в воде (0,01 г/л при 20 °C); раствор имеет щелочную реакцию, так как AgOH — сильное основание. Поэтому соли Ag^+

не подвергаются гидролизу. Оксид серебра разлагается при 300 °С на Ag и O_2.

Наиболее широко применяемым соединением серебра является $AgNO_3$, получаемый растворением металлического серебра в HNO_3.

Растворимость AgГ уменьшается при переходе от AgF к AgI. Фторид серебра хорошо растворим в воде, а AgCl (белый), AgBr (желтоватый), AgI (желтый) выпадают в осадок при взаимодействии Ag^+ с $Г^-$. AgCl растворяется в растворе NH_3 с образованием аммиаката:

$$AgCl + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Аналогичная реакция происходит с AgBr, но не идет с AgI, так как ПР этой соли очень мало ($8{,}5 \cdot 10^{-17}$).

Все галогениды серебра растворяются при действии $Na_2S_2O_3$:

$$AgГ + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaГ$$

Одним из наиболее прочных соединений серебра является сульфид Ag_2S (черный). Он образуется при взаимодействии Ag^+(р) и S^{2-}(р) и при действии на серебро H_2S и других сернистых соединений (в присутствии кислорода). Этим обусловлено постепенное почернение изделий из серебра.

Своеобразными свойствами обладает перхлорат $AgClO_4$. Эта соль хорошо растворима в воде и в органических жидкостях, причем в отличие от большинства солей растворяется также в неполярных растворителях, в частности бензоле.

Соединения серебра легко восстанавливаются до Ag^0. В определенных условиях серебро выделяется в виде блестящего осадка, прочно закрепляющегося на поверхности реакционного сосуда. На этом основано серебрение стекла. В качестве восстановителей берут различные органические соединения, в частности формальдегид:

$$2[Ag(NH_3)_2]Cl + CH_2O + H_2O \longrightarrow 2Ag\downarrow + HCOONH_4 + 2NH_4Cl + NH_3$$

При внесении гранул цинка в залитый водой осадок AgCl происходит вытеснение серебра из очень разбавленного раствора (вследствие малой растворимости AgCl). В этих условиях образуется высокодисперсный осадок Ag, называемый «молекулярным» серебром.

Известно довольно много соединений Ag^{+2}, но они не получили пока значительного применения. Темно-коричневый AgF_2 получается при дейетвии фтора на «молекулярное» серебро. Черный AgO получают окислением Ag с помощью O_3 или действием $K_2S_2O_8$ на Ag_2O в щелочной среде при 90 °С. Известен ряд комплексов Ag^{+2}.

Наиболее используемыми соединениями золота являются тетрахлорозолотая(III) кислота $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ (желтые игольчатые кристаллы), получаемая растворением Au в царской водке, и хлорид золота $AuCl_3$ (красные игольчатые кристаллы), образующийся

при действии хлора на золото. При растворении $AuCl_3$ в воде образуется гидроксотрихлорозолотая(III) кислота:

$$AuCl_3 + H_2O \longrightarrow H[Au(OH)Cl_3]$$

При действии щелочей на растворы $AuCl_3$ или $HAuCl_4$ осаждается бурый гидроксид золота(III). При его высушивании образуется AuO(OH), а при осторожном нагревании до 140—150 °С получается оксид Au_2O_3, который при нагревании выше 160 °С разлагается на Au и O_2. Гидроксид золота(III) — амфотерное соединение, при его взаимодействии со щелочами образуются гидроксоаураты, например желтый $K[Au(OH)_4] \cdot H_2O$; зеленый $Ba[Au(OH)_4]_2 \cdot 5H_2O$ мало растворим в воде. Известно много комплексов Au^{+3}.

Получен ряд соединений Au^+. Так, AuCl образуется при нагревании $AuCl_3$ до 185 °С, а AuI получается аналогично CuI при диспропорционировании иодида золота AuI_3, образующегося при взаимодействии Au^{3+} и I^- в водном растворе. Ионы Au^+ в водном растворе диспропорционируют на Au^0 и Au^{+3}, но Au^+ устойчиво в ряде комплексов, например $[Au(CN)_2]^-$.

Соединения золота являются окислителями и восстанавливаются легче, чем соединения серебра. Например, в водном растворе быстро проходит реакция с сульфатом железа:

$$HAuCl_4 + 3FeSO_4 \longrightarrow Au\downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3 + HCl$$

Эту реакцию используют в химическом анализе для отделения Au от других элементов.

Соединения Cu, Ag, Au ядовиты. Особенно токсичны соединения Cu.

6. Применение. Около 50% добываемой меди идет на изготовление проводов (другим материалом для проводов является алюминий, однако его электропроводность меньше, чем у меди, он менее прочен и трудно паяется). Широко используют различные сплавы меди. Наиболее применяемы латуни (сплавы, содержащие кроме меди 20—50% Zn, а также другие металлы), бронзы [сплавы меди с оловом (10—20%), бериллием, алюминием и другими металлами] и медноникелевые сплавы.

Медный купорос применяют как протраву при побелке. Ряд соединений меди используется для борьбы с сельскохозяйственными вредителями.

Главным потребителем серебра являются электротехника и радиоэлектроника (серебряные контакты, серебрение различных деталей, припои). Значительные количества серебра идут на изготовление фотобумаги и фотопленки, эмульсионный слой которых обычно содержит бромид серебра.

При воздействии света происходит разложение AgBr на металлическое серебро и атомный бром. Атомы брома реагируют с желатиной эмульсионного слоя, а Ag в виде мельчайших частиц остается в неразложенном AgBr. При проявлении пленку или бумагу обрабатывают растворами, содержащими восста-

новители (гидрохинон и др.), под действием которых AgBr восстанавливается до Ag^0, причем катализатором этого процесса служат частицы серебра, выделившиеся на ранее освещенных участках. Оставшийся после получения изображения невосстановленный AgBr удаляют с помощью раствора $Na_2S_2O_3$ (фиксаж):

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Образующийся комплекс переходит в раствор. Целесообразно регенерировать серебро из отработавшего фиксажа. Для этого в фиксаж вводят цинк, который вытесняет Ag.

В реактивной авиации и космической технике применяют серебряно-цинковые аккумуляторы. Они значительно превосходят свинцовые и железо-никелевые аккумуляторы по энергоемкости и развиваемой мощности (в расчете на единицу массы), но допускают гораздо меньше циклов заряд-разряд.

Серебро используется для изготовления зеркал оптических приборов. В настоящее время серебряные покрытия стараются заменять алюминиевыми (вакуумное распыление Al) или никелевыми (химическое никелирование, см. разд. 7.5.2).

Медь и серебро часто используют в качестве катализаторов в различных органических синтезах.

Значительное количество серебра идет на изготовление предметов домашнего обихода и украшений.

Золото является эквивалентом денег и бо́льшая часть его сосредоточена в хранилищах банков. Это ограничивает его использование. Главными техническими потребителями золота являются радиоэлектроника и производство ЭВМ (детали радиоламп, токоподводы в счетно-решающих элементах ЭВМ и др.). Значительное количество золота идет на изготовление зубных протезов, украшений и золочение.

Дополнение

$w = 0$

Элементные вещества. Cu — реш. гранецентрированная кубическая (кубическая плотнейшая упаковка, см. разд. 3.2), d(Cu—Cu) = 256 пм; Ag — реш. Cu, d(Ag—Ag) = 288 пм; Au — реш. Cu, d(Au—Au) = 288 пм.

CuH (к) — красно-коричневый, реш. вюртцита, разл. при 20 °С.

$w = +1$

Оксиды. Cu_2O — реш. см. рис. 3.141, d(Cu—O) = 184 пм, т. пл. 1236 °С, разл. при 1800 °С, ПР = 10^{-15}; $Au_2O \cdot xH_2O$ — темно-фиолетовый осадок.

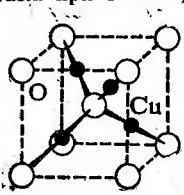
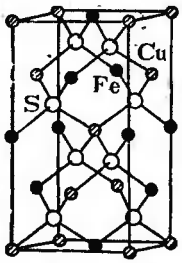


Рис. 3.141. Элементарная ячейка Cu_2O.

Купраты (I) MCuO (M = Li—Cs (к), образуются при сплавлении Cu_2O с M_2O, в реш. квадратные анионы $[Cu_4O_4]^{4-}$, d(Cu—O) = 209 пм. Аргентаты. В реш. квадратные анионы $[Ag_4O_4]^{4-}$; KAgO (к) — бесцветный; CsAgO (к) — желтый.



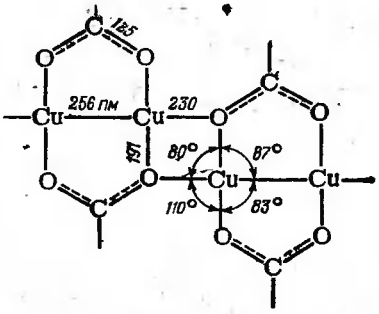


Рис. 3.142. Кристаллическая решетка $CuFeS_2$.

Рис. 3.143. Слой кристаллической решетки $CuCH_3COO$.

Аураты(I). $CsAuO$ (к) — желтый, в реш. аниоиы $[Au_4O_4]^{4-}$.

Галогениды. $CuCl$ — т. пл. 430 °С, т. кип. 1359 °С, ПР $= 10^{-7}$, d(Cu—Cl) = 234 пм; $CuBr$ — т. пл. 504° С, т. кип. 1345 °С, ПР $= 10^{-9}$, d(Cu—Br) = = 246 пм; CuI — т. пл. 605 °С, т. кип. 1336 °С, ПР $= 10^{-12}$, d(Cu—I) = 262 пм; CuI имеют реш. сфалерита.

AgF — т. пл. 435 °С, d(Ag—F) = 246 пм; $AgF \cdot nH_2O$ (к); $n = 1, 2, 4$, $AgCl$ — бесцветный, расплав оранжевый, d(Ag—Cl) = 277 пм, т. пл. 457 °С, т. кип. 1554 °С, ПР $= 10^{-10}$, расплавленный $AgCl$, затвердевая, образует полупрозрачную массу — «роговое серебро», с помощью которого можно соединять различные детали, например «припаивать» кварцевые «окошки» к стеклянной вакуумной аппаратуре; $AgBr$ — т. пл. 434 °С, т. кип. 700 °С (с разл.) d(Ag—Br) = 288 пм; AgI — т. пл. 560 °С (с разл.); d(Ag—I) = 280 пм. AgF, $AgCl$, $AgBr$ имеют реш. $NaCl$, AgI — реш. сфалерита, менее устойчива форма AgI с реш. вюртцита, при 137 °С AgI переходит в форму с кубической структурой и статистическим расположением ионов Ag^+, эта форма обладает высокой ионной проводимостью.

$AuCl$ (к) — светло-желтый; $AuBr$ (к) — желтый; AuI (к) — светло-желтый; в реш. AuI находятся цепи $\cdots$—Г—Au—Г—Au—$\cdots$, $\angle AuClAu = 94°$, $\angle AuIAu = = 72°$, d(Au—Au) = 308 пм.

Халькогениды. $Cu_{2-x}S$ — черный, ПР $= 10^{-50}$, полупроводник; Ag_2S — т. пл. 827 °С; ПР $= 10^{-50}$; Au_2S — коричневый порошок, при 240 °С разл. на Au и S; $Cu^{+}Fe^{+3}S_2$ (рис. 3.142) (халькопирит); Ag_2Se — черный, т. пл. 880 °С, Ag_2Te — темно-синий, т. пл. 959 °С.

Цианиды. $CuCN$ — т. пл. 473 °С, ПР $= 10^{-20}$, $AgCN$ — бесцветный, ПР $= = 10^{-14}$, в реш. имеются линейные цепи $\cdots$—Ag—CN—Ag—CN—$\cdots$, d(Ag—C) = = 198 пм, d(C—N) = 115 пм; $AuCN$ (к) — желтый, реш. аналогична $AgCN$.

Нитриды. Cu_3N (к) — зеленый, разл. при 300 °С; Ag_3N — серый, взрывчат.

Ацетилениды. Cu_2C_2 (к) — красно-коричневый. Ag_2C_2 (к) взрывчат.

Соли меди(I). Cu_2SO_4 (к) — серый; $Cu_2SO_3 \cdot H_2O$ (к) — мало р. в H_2O; $CuCH_3COO$ (к) — реш. содержит плоские цепи из 8-членных циклов (рис. 3.143), мало р. в H_2O; $CuSCN$ (к) — мало р. в H_2O.

Соли серебра(I). Хорошо растворимые в воде: $AgClO_4$ (к) разл. при 486 °С, образует аддукты с многими органическими растворителями, в реш. $AgClO_4 \cdot C_6H_6$ находятся цепи из ионов Ag^+ и молекул C_6H_6 (рис. 3.144); $AgNO_3$ (к) — т. пл. 212 °С, разл. при 444 °С; мало растворимые: Ag_2SO_4 (к) — т. пл. 660 °С, $AgNO_2$ разл. при 140 °С, $AgCH_3COO$; практически нерастворимые: Ag_2CrO_4 — красно-коричневый; $Ag_2Cr_2O_7$ — темно-красный; $AgPO_3$ — т. пл. 482 °С, $Ag_4P_2O_7$ — т. пл. 585 °С; Ag_3PO_4 — желтый, т. пл. 849 °С, ПР $= 10^{-19}$; Ag_3AsO_4 — коричневый; Ag_3AsO_3 — желтый; Ag_2CO_3 — светло-желтый, ПР $= 10^{-19}$; $AgSCN$ — ПР $= 10^{-12}$. AgN_3 — розовый, взрывчат.

Комплексы. $K[Cu(CN)_2]$ (к) — $K_н = 10^{-24}$; $Cs[Cu(SCN)_2]$ — $K_н = 10^{-11}$. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ — $K_н = 10^{-14}$; $K[Ag(NO_2)_2]$ — $K_н = 10^{-3}$; $H[AgCl_2]$ —

$K_н = 10^{-6}$; $M[AgCl_2]$; $M[AgBr_2]$ — $K_н = 8 \cdot 10^{-7}$; $K[AgI_2]$; $M[Ag(CN)_2]$ — $K_н = 10^{-21}$; $M[Ag(SCN)_2]$ — $K_н = 10^{-8}$; $M_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot H_2O$ (M = Na, Ba/2) (к) — анион содержит линейный фрагмент [S—Au—S], d(Au—S) = 227 пм.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. CuO — т. пл. 1335 °C (под давлением); AgO (к) — черный, имеет строение $Ag^+Ag^{+3}O_2$, разл. при 100 °C, полупроводник; $Cu(OH)_2$ — ПР = $1 \cdot 10^{-20}$.

Купраты(II). $Na_2[Cu(OH)_4]$ (к), $M^{+2}_2[Cu(OH)_6]$ (M^{+2} = Sr, Ba) — голубые, анион — вытянутый окт., d(Cu—O) = 195 пм (экваториальное) и 280 пм (аксиальное), разл. при 200 °C, превращаясь в $M^+_2CuO_2$.

Галогениды. CuF_2 — бесцветный, т. пл. 950 °C; $CuF_2 \cdot 2H_2O$ (к) — голубой; $CuCl_2$ — т. пл. 630 °C; $CuBr_2$ (к) — черный; $CuBr_2 \cdot 4H_2O$ (к) — зеленый; AgF_2 — реш. рутила, т. пл. 690 °C, сильный окислитель и фторирующий агент, при действии H_2O на AgF_2 образуются Ag_2O, O_3 и HF.

Соли меди(II). $Cu(ClO_4)_2$ (к) — желто-зеленый, разл. при 130 °C, возг. в вакууме; $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к) — синий; $CuSO_4$ (к) — разл. при 650 °C; $CuSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (к) (соли Туттона) — синие, реш. содержит ионы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, имеющие форму искаженного окт.; $Cu(NO_3)_2$ (к) — возг. в вакууме при 200 °C, в реш. находятся цепи искаженных окт. $[CuO_6]$, группа NO_3 тридентатна, в газовой фазе находятся плоские молекулы (рис. 3.145); $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 26 °C; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ — т. пл. 115 °C; $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (к) — синий, не р. в H_2O; $Cu(CH_3COO)_2$ (к) — зеленый; $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$ (к) — темно-зеленый; кластер (рис. 3.146), d(Cu—Cu) = 264 пм; $CuC_2O_4 \cdot H_2O$ (к) — голубой, не р. в H_2O; CuS (к) — разл. при 220 °C на Cu_2S и S, ПР = 10^{-38}.

$Ag_3(PO_4)_2$ (к) — бесцветный, хорошо р. в H_2O.

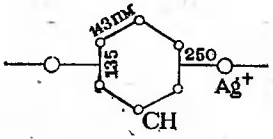
Комплексы. $K[CuF_3]$ (к) — бесцветный; $K_2[CuF_4]$ (к); $(NH_4)_2[CuF_4] \cdot 2H_2O$ (к) — голубой, $H[CuCl_3] \cdot 3H_2O$ (к) — красный; $M[CuCl_3]$ (к) — красные; $(NH_4)_2[CuCl_4]$ (к) — желто-коричневый; $Cs_2[CuCl_4]$ (к) — оранжевый; $M_2[CuCl_4(H_2O)_2]$ (M = K, Cs); $H[CuBr_3] \cdot 10H_2O$ (к) — черный; $M[CuBr_3]$ (к) — черные, $M_2[CuBr_4]$ (к) — красные; $[AgPy_4]X_2$ (X = NO_3, $S_2O_8/2$) (к) — оранжевые, в катионе содержится плоская квадратная группировка $[AgN_4]$, очень сильные окислители.

$w = +3$

Оксиды. Cu_2O_3 (к) — темно-красный, образуется при действии $K_2S_2O_8$ на $Cu(OH)_2$, при 400 °C разл. на CuO и O_2; Au_2O_3 — коричневый порошок; $Au_2O_3 \cdot 2H_2O$ — желто-коричневый осадок, ПР = 10^{-46}, $K_{a,1} = 10^{-12}$, $K_{a,2} = 10^{-14}$, $K_{a,3} = 10^{-16}$.

Купраты(III). $MCuO_2$ (M = Na—Cs) (к) — черные или синие, анион — лепты квадратов, d(Cu—O) = 184 пм, мало р. в H_2O; $Ba(CuO_2)_2$ (к) — красный, не р. в H_2O.

Галогениды. AuF_3 (к) — оранжевый, разл. при 500 °C; $AuCl_3$ — красный, т. пл. 288 °C (под давлением), разл. при 150 °C, хорошо р. в H_2O, раствор зеленый; $AuBr_3$ — коричневый порошок, разл. при 100 °C; AuI_3 (к) — темно-зеленый,



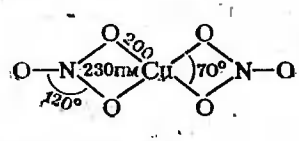


Рис. 3.144. Фрагмент структуры аддукта $AgClO_4 \cdot C_6H_6$.

Рис. 3.145. Строение молекулы $Cu(NO_3)_2$ (г).

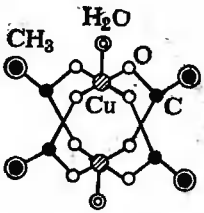


Рис. 3.146. Строение молекулы $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]_2$



Рис. 3.147. Строение димера $Au_2Г_6$

разл. при 20 °С, мало р. в H_2O. В реш. и газовой фазе находятся плоские димеры $Au_2Г_6$ (Г = Cl—I) (рис. 3.147), d(Au—Br) = 359 пм.

$Au_2(SeO_4)_3$ (к) — желтый; AuOCl (к) — красный, мало р. в H_2O; $Au(CN)_3 \cdot 3H_2O$ (к) — бесцветный, мало р. в H_2O; Au_2S_3 (к) — черный, сильно гидролизуется, при 200 °С разл. на Au и S; $NaAuS_2 \cdot 4H_2O$ (к) — бесцветный.

Комплексы. $K_3[CuF_6]$ (к) — светло-зеленый, окисляет H_2O. $M[AgF_4]$ (к) (M = K—Cs) — желтые, анион квадратный; $K_5H_2[Ag(IO_6)_2] \cdot 10H_2O$ (к) — коричневый; $Na_7H_2[Ag(TeO_6)_2] \cdot 14H_2O$ (к) — светло-желтый. $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (к) — светло-желтый; $Li[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ (к); $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ (к), $M[AuCl_4]$ — желтые, $CsAuCl_4$ мало р. в H_2O; $K[Au(CN)_4] \cdot H_2O$ (к) — бесцветный; $K[Au(SCN)_4]$ (к) — оранжевый; $K[AuI_4]$ (к) — черный.

$w = +4$

$Cs_2[CuF_6]$ (к) — оранжевый, реш. K_2PtCl_6, бурно окисляет H_2O.

8.9. ПОДГРУППА IIБ (ЦИНК, КАДМИЙ, РТУТЬ)

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для цинка и кадмия характерна степень окисления +2 ($ZnCl_2$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, ZnS; $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$, CdS); ртуть во многих соединениях проявляет степень окисления +1 [$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, Hg_2Cl_2] и +2 [$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $HgCl_2$, HgO, HgS].

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет Zn $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ %; Cd $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ %; Hg $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ %. Ртуть иногда встречается в свободном состоянии. Основные минералы этих металлов: сфалерит ZnS (цинковая обманка), гринокит CdS, киноварь HgS. Цинк и кадмий обычно содержатся в полиметаллических рудах и являются спутниками свинца и меди. Ртуть является редким элементом, однако ее соединения сконцентрированы в некоторых месторождениях в сравнительно больших количествах.

3. Получение. Для выделения цинка полученный после обогащения концентрат ZnS подвергают обжигу:

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

и образовавшийся ZnO восстанавливают углем:

$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$

Цинк выделяется в виде пара, большая часть которого конденсируется в канале, примыкающем к камере восстановления; жидкий цинк собирается в углублении канала. Небольшая часть пара проходит далее в расширенную часть канала, где при охлаждении пар превращается в мельчайший порошок цинка — цинковую пыль.

Бедные руды перерабатывают гидрометаллургическим методом. Руду, содержащую ZnS, обжигают и затем обрабатывают разбавленной H_2SO_4:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

Полученный раствор $ZnSO_4$ подвергают электролизу; на катоде выделяется металлический цинк. Аноды изготовляют из свинца, в процессе электролиза они не разрушаются. Катоды — алюминиевые; образовавшийся на них в результате электролиза слой цинка сравнительно легко снимается.

Благодаря низкой температуре кипения цинк можно очищать перегонкой.

Кадмий, сопутствующий цинку, обычно извлекают из образующихся при гидрометаллургическом получении цинка растворов $ZnSO_4$, содержащих примеси $CdSO_4$ и $CuSO_4$. К раствору добавляют цинковую пыль, цинк вытесняет Cd и Cu и образуется так называемый медно-кадмиевый кек. Обрабатывая его H_2SO_4, получают раствор $CdSO_4$, из которого выделяют Cd электролизом (аналогично получению Zn) или действием Zn.

Металлический кадмий очищают от примеси цинка переплавкой под слоем расплавленной щелочи, которая с цинком образует цинкат. Кадмий высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией.

Ртуть получают обжигом киновари:

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

В данном случае образуется металлическая ртуть, а не HgO, так как это соединение при нагревании разлагается.

От большинства примесей ртуть очищают промывкой 20%-ным раствором HNO_3. При этом примеси металлов (кроме Ag и Au) переходят в раствор. Ртуть высокой чистоты получают вакуумной дистилляцией или электролизом.

Мировое производство цинка составляет более млн. т в год, кадмия и ртути — порядка 10 тыс. т.

4. Свойства. Цинк, кадмий, ртуть — серебристо-белые с едва заметным голубоватым оттенком мягкие металлы. Hg — наиболее легкоплавкий и летучий металл. Некоторые свойства Zn, Cd и Hg указаны в табл. 3.14.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Zn $3d^{10}4s^2$; Cd $4d^{10}5s^2$; Hg $4f^{14}5d^{10}6s^2$. Благодаря более высокому заряду ядра

Таблица 3.14. Некоторые свойства цинка, кадмия, ртути

Металл	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Электродный потенциал, В
Zn	419,5	906	7,13	$\varphi^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}763$
Cd	321	767	8,65	$\varphi^\circ(Cd^{2+}/Cd) = -0{,}403$
Hg	−38,87	356,58	13,55	$\varphi^\circ(Hg^{2+}/Hg) = +0{,}850$

атомов элементов подгруппы IIБ по сравнению с предшествующими в периодах атомами Cu, Ag, Au связь *d*-электронов Zn, Cd, Hg с ядром прочнее, и эти элементы не проявляют степени окисления выше +2 (что соответствует участию в образовании связей двух внешних *s*-электронов).

Ртуть растворяет многие металлы, образующиеся растворы называют амальгамами. Часто при взаимодействии металлов с Hg получаются интерметаллиды, например золото дает Hg_3Au_2, $HgAu_3$, натрий образует с ртутью семь соединений, калий — пять, наиболее стойкий — KHg_2. При действии амальгамы натрия на концентрированные растворы солей аммония образуется амальгама аммония, содержащая растворенный в ртути NH_4^0. Эта амальгама может сохраняться некоторое время только при низких температурах, при комнатной температуре она быстро разлагается.

Цинк и кадмий устойчивы на воздухе благодаря покрывающей их оксидной пленке (пленка на поверхности Zn содержит также основной карбонат). Ртуть при комнатной температуре не взаимодействует с кислородом, при нагревании до ~300 °C она образует оксид HgO, который при более сильном нагревании разлагается на Hg и O_2.

Zn и Cd проявляют только одну степень окисления +2. Эти металлы и их соединения сходны. В соответствии с ростом радиуса иона $Cd(OH)_2$ более сильное основание, чем $Zn(OH)_2$.

Ртуть, наоборот, сильно отличается от Zn и Cd и по некоторым свойствам уникальна. Так, это единственный металл, образующий кластерный катион Hg_2^{2+} стойкий в водном растворе. Только для ртути известны амидные соединения, содержащие связь Hg—N, устойчивые в водной среде (другие металлы образуют подобные соединения лишь в неводных растворах). Ртуть образует два ряда соединений — соединения ртути(II), содержащие Hg^{+2}, и соединения ртути(I), имеющие Hg_2^{2+}. Последние получаются при действии металлической ртути на соединения Hg^{+2}.

Zn и Cd вытесняют водород из кислот, Hg растворяется только в кислотах — окислителях, причем если кислота берется в избытке, образуются соли Hg^{+2}, при недостатке — соли Hg_2^{+2}:

$$3Hg + 8HNO_3\ (разб.) \longrightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$6Hg + 8HNO_3\ (разб.) \longrightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Соединения ртути легко восстанавливаются. При восстановлении Hg^{+2} сначала образуется Hg_2^{2+}, а затем Hg^0:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + SnCl_4$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \longrightarrow 2Hg^0\downarrow + SnCl_4$$

Некоторые соединения Hg_2^{+2} неустойчивы и при образовании сразу превращаются в смесь соединений Hg^{+2} и высокодисперсной металлической ртути, например:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$$

Гидроксид ртути(II) неустойчив и разлагается на HgO и воду. HgO — неамфотерный основной оксид, однако его основные свойства выражены слабо, поэтому многие соли ртути подвергаются гидролизу, в результате которого образуются оксо-соли:

$$2Hg(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows HgO \cdot Hg(NO_3)_2 + 2HNO_3$$

В соединениях ртути велика доля ковалентной связи. Так, галогениды $HgCl_2$, Hg_2Cl_2 и другие легко возгоняются. $HgCl_2$, в отличие от большинства других солей металлов, является слабым электролитом, водные растворы этого соединения плохо проводят ток, его гидролиз незначителен. Слабыми электролитами являются и многие другие соли Hg^{2+}, а $Hg(CN)_2$ — неэлектролит.

Атомы Zn, Cd, Hg имеют завершенную *d*-оболочку (d^{10}), и эффекты поля лигандов в их соединениях не проявляются, так как увеличение энергии электронов, занимающих высокие *d*-орбитали, компенсирует уменьшение энергии электронов на низких *d*-орбиталях. Поэтому ионы $Э^{2+}$ бесцветны, для комплексов Zn, Cd, Hg характерно к. ч. 4 и тетраэдрическое расположение лигандов (хотя известны комплексы и с другими к. ч.). Образование комплексов для Zn, Cd, Hg несколько менее характерно, чем для Cu, Ag, Au.

Металлическая ртуть, а также соединения Hg очень ядовиты, причем при действии малых концентраций ртуть накапливается в организме, и тяжелые последствия могут проявиться не сразу. Давление насыщенного пара Hg при комнатной температуре составляет $\sim 0{,}1$ Па, поэтому возможно отравление парами ртути. Соединения Cd ядовиты почти так же, как и соединения Hg, менее ядовиты соединения Zn.

5. Соединения. С водородом Zn, Cd, Hg химически не взаимодействуют. Гидриды $ЭH_2$ получают по реакции иодидов этих металлов с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира:

$$2ЭI_2 + LiAlH_4 \longrightarrow 2ЭH_2 + LiI + AlI_3$$

ZnH_2, CdH_2 и HgH_2 — твердые малоустойчивые вещества, температуры их разложения равны соответственно 90, —20 и —125 °C.

Оксиды ZnO (белый), CdO (черный), HgO (красный) образуются при взаимодействии металлов с кислородом при нагревании (цинковая пыль горит ярким зеленовато-голубым пламенем), а также при прокаливании гидроксидов $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$, карбонатов, нитратов и ряда других солей кислородсодержащих кислот. При действии щелочей на растворы солей Hg^{+2} выделяется высокодисперсный желтый осадок HgO:

$$Hg(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow HgO + 2KNO_3 + H_2O$$

В аналогичных реакциях с солями Zn и Cd получаются белые $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$. Оксид HgO немного растворим в воде (0,05% при 20 °C).

$Zn(OH)_2$ — типичное амфотерное соединение; при взаимодействии со щелочами в растворах образует гидроксоцинкаты, напри-

мер $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$, при сплавлении со щелочами — цинкаты M_2ZnO_2. Вследствие того, что цинк стоит в ряду напряжений перед водородом и его гидроксид амфотерен, он вытесняет водород из растворов щелочей:

$$Zn + 2KOH + 2H_2O \longrightarrow K_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Амфотерные свойства гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$ выражены очень слабо, он лишь немного растворяется в сильно концентрированных растворах щелочей. Гидроксиды Zn^{+2} и Cd^{+2} растворяются в растворе NH_3 с образованием амминокомплексов:

$$Э(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \longrightarrow [Э(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Иначе реагирует с аммиаком HgO; в этом случае образуется желтое малорастворимое соединение, называемое основанием Миллона:

$$2HgO + NH_3 + H_2O \longrightarrow [Hg_2N]OH \cdot 2H_2O$$

Это соединение содержит ион $[Hg_2N]^+$, который можно рассматривать как ион NH_4^+, в котором четыре атома H заменены двумя атомами Hg. Молекулы воды расположены в пустотах кристаллической решетки $[Hg_2N]OH$. Основание Миллона реагирует с кислотами, причем однозарядные анионы обычно занимают место иона OH^- и одной молекулы H_2O, образующиеся соли имеют строение $[Hg_2N]X \cdot H_2O$ ($X = NO_3^-$, ClO_4^-, Cl^-, Br^-, I^- и др.). Соли основания Миллона получаются также при действии NH_3 на растворы $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ и других хорошо диссоциирующих солей Hg^{+2}.

Образование бурого осадка иодида основания Миллона является очень чувствительной реакцией обнаружения NH_3, для этого обычно используют реактив Несслера — щелочной раствор $K_2[HgI_4]$:

$$2K_2[HgI_4] + NH_3 + 3KOH \longrightarrow [Hg_2N]I \cdot H_2O + 7KI + 2H_2O$$

Галогениды $ZnГ_2$, $CdГ_2$, $HgГ_2$ получают прямым синтезом, а также с помощью различных других реакций, например при взаимодействии ЭО с НГ. Галогениды цинка (кроме ZnF_2) очень хорошо растворимы в H_2O (при 20 °C в 100 г H_2O растворяется 204 г $ZnCl_2$ и 478 г $ZnBr_2$). Сулема $HgCl_2$ хорошо растворима в H_2O, из раствора выделяется без кристаллизационной воды; каломель Hg_2Cl_2 практически нерастворима. Сулема и каломель легко возгоняются (на этом основана их очистка). Ярко-красный осадок малорастворимого HgI_2 образуется при введении иодида калия в раствор соли Hg^{+2}, при действии избытка KI образуется растворимый комплекс $K_2[HgI_4]$ желтого цвета. Аналогичные комплексы образуют с Hg^{+2} ионы CN^- и SNC^-. Галогениды ртути растворимы в органических растворителях, даже неполярных (C_6H_6 и др.).

Существующие в газовой фазе молекулы $ЭГ_2$ линейны вследствие *sp*-гибридизации валентных орбиталей атомов Zn, Cd, Hg.

Безводные галогениды цинка кристаллизуются из водных растворов ($ZnCl_2$ при $t > 28\,^\circ C$). Расплавленный $ZnCl_2$ легко растворяет оксиды многих металлов и поэтому применяется в качестве флюса при пайке металлов. При гидролизе $ZnCl_2$ образуется малорастворимый гидроксохлорид $Zn(OH)Cl$:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Zn(OH)Cl + HCl$$

При действии раствора NH_3 на $ZnГ_2$ и $CdГ_2$ образуются аммиакаты $[Э(NH_3)_4]Г_2$. Реакция идет иначе с $HgCl_2$, при наличии в растворе значительной концентрации NH_4Cl осаждается соединение, называемое «плавким белым преципитатом» (плавится с разложением при нагревании):

$$HgCl_2 + 2NH_3 \xrightarrow{NH_4Cl} [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

В отсутствие NH_4Cl образуется амидное соединение («неплавкий белый преципитат»):

$$HgCl_2 + 2NH_3 \longrightarrow [H_2NHg]Cl + NH_4Cl$$

Сульфиды ZnS, CdS, HgS получают прямым синтезом или действием H_2S на растворы солей. ZnS — белый, CdS в зависимости от условий получения имеет окраску от светло-желтой до ярко-оранжевой. При осаждении из растворов образуется черная форма HgS, при высокотемпературном синтезе — красная. Кристаллическая структура двух форм ZnS — вюртцита и сфалерита — рассмотрена в разд. 3.2. Сульфид ZnS растворяется в разбавленных кислотах с образованием соли металла и H_2S. На CdS разбавленные кислоты не действуют, он растворяется только в концентрированных растворах кислот. На HgS практически не действуют и концентрированные кислоты, не являющиеся окислителями. Это весьма устойчивое соединение растворяется при действии сильных окислителей, например при кипячении с царской водкой:

$$3HgS + 8HNO_3 + 6HCl \longrightarrow 3HgCl_2 + 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$$

С сульфидами щелочных металлов HgS образует желтые растворимые комплексы $M_2[HgS_2]$.

Своеобразная реакция происходит при нагревании роданида ртути (белое нерастворимое вещество):

$$2Hg(SCN)_2 \longrightarrow 2HgS + C_3N_4 + CS_2$$

При поджигании спрессованного осадка $Hg(SCN)_2$ образующийся сероуглерод CS_2 горит и выделяющаяся при этом теплота вызывает разложение следующих порций соли. Черный HgS и желтый нитрид углерода C_3N_4 выделяются в виде очень объемистой рыхлой массы причудливой формы. Данный опыт называется «фараоновы змеи».

Известно много других солей Zn, Cd, Hg. Образующиеся при растворении металлических Zn и Cd в H_2SO_4 сульфаты $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ часто применяют для получения

других соединений Zn и Cd. Для введения в реакции ионов Hg^{2+} и Hg_2^{2+} обычно используют хорошо растворимые нитраты $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ и $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

6. Применение. Цинк входит в состав ряда важных сплавов, в частности латуни. В большом масштабе проводят цинкование железа с целью защиты его от коррозии. Цинк — обычный материал для анодов химических источников тока. ZnS широко применяют в качестве люминофора, это соединение используют также как пигмент в лаках и красках.

Кадмий входит в состав некоторых сплавов, в частности подшипниковых. Небольшая добавка Cd к меди сильно увеличивает ее прочность, а электропроводность при этом изменяется мало. Кадмиевые покрытия металлов применяют для защиты от коррозии. Сульфид CdS и селенид CdSe (ярко-красный) — пигменты в лаках и красках. Кроме того, эти соединения и теллурид кадмия используют в полупроводниковых приборах.

Уникальные свойства ртути делают ее незаменимым металлом в ряде важных отраслей техники и в научных исследованиях.

Много ртути требуется при производстве щелочей и хлора (электролиз раствора NaCl с ртутным катодом).

В последние десятилетия стали широко применяться методы амальгамной металлургии, которая занимается выделением и очисткой металлов, а также получением сплавов с помощью амальгам. Этими методами в промышленных масштабах получают Cd, Tl, Ga, In, РЗЭ, Pb, Zn, Sb и другие металлы. Разработано много вариантов амальгамных процессов, отметим лишь некоторые.

Процесс извлечения металлов (Cd, In, Ag, Cu и др.) цементацией амальгамой цинка из растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке руд и в других процессах, может быть представлен схемой:

$$Zn^0\,(\text{в Hg}) + M^{n+}\,(\text{р}) \longrightarrow M^0\,(\text{в Hg}) + Zn^{2+}\,(\text{р})$$

При выделении Ag и Cu вместо амальгамы Zn часто используют амальгаму свинца, которая удобна тем, что Pb не вытесняет другие металлы. Выделяющийся металл отделяют от ртути фильтрованием (если он мало растворим в Hg), отгонкой Hg или электрохимическим методом (амальгама при этом является анодом).

Для получения особо чистых металлов, в частности In, применяют электролизеры с несколькими биполярными амальгамными электродами, размещенными в отдельных секциях (рис. 3.148). Переходя из секции в секцию (растворяясь в ртути и снова переходя в водный раствор в виде In^{3+}), индий все более освобождается от примесей (на рис. 3.148 показаны две секции, но их может быть больше). По окончании электролиза проводят вакуумную отгонку небольшой примеси Hg из очищенного металла, в результате получают 99,99999%-ный In.

Амальгамным методом получают сплавы тугоплавких металлов, которые трудно приготовить сплавлением компонентов. Для

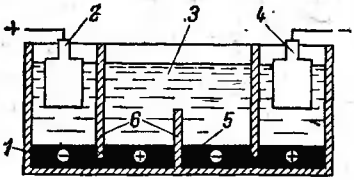


Рис. 3.148. Схема электролизера для очистки индия амальгамным методом:
1 — корпус электролизера из оргстекла; *2* — анод из индия, подвергаемого очистке; *3* — раствор $InCl_3$; *4* — катод из титана, на котором выделяется очищенный индий; *5* — амальгама индия; *6* — перегородки из оргстекла; знаки + и − показывают полярность электродов.

этого смешивают амальгамы соответствующих металлов и затем отгоняют Hg.

Амальгаму натрия часто применяют как восстановитель в синтезах многих органических и неорганических веществ.

Выделение металлов и реакции восстановления растворенных веществ на катоде, которым является капающая ртуть, лежат в основе полярографии — широко применяемого метода химического анализа (предложен Я. Гейровским в Чехословакии в 1922 г.). Ионизированный пар ртути используют в различных ионных приборах — люминесцентных лампах дневного света, ртутных кварцевых лампах и др. Ряд соединений ртути применяют в полупроводниковых приборах. Широко используются ртутные термометры.

Дополнение

Цинк, кадмий

$w = 0$

Металлы. Zn (к) и Cd (к) имеют искаженную реш. Mg, d(Zn—Zn) = = 266 пм, d(Cd—Cd) = 297 пм.

$w = +1$

$Cd_2[AlCl_4]_2$ (к) — желтый, р. в C_6H_6; при действии H_2O ион Cd_2^{2+} диспропорционирует на Cd^0 и Cd^{2+}.

$w = +2$

Оксиды и гидроксиды. ZnO — реш. вюртцита, d(Zn—O) = 195 пм, т. пл. 1969 °С (под давлением), возг. при 1725 °С (с разл.); $Zn(OH)_2$ — ПР = = 10^{-11}; CdO (к) — возг. при 700 °С (с разл. на Cd и O_2), реш. NaCl, d(Cd—O) = 235 пм; $Cd(OH)_2$ — ПР = 10^{-14}, реш. CdI_2.

Галогениды. ZnF_2 — т. пл. 875 °С, т. кип. 1502 °С, мало р. в H_2O; $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ (к); $ZnCl_2$ — т. пл. 326 °С (β-форма) и 315 °С (α-форма), т. кип. 733 °С; $ZnBr_2$ — т. пл. 394 °С; ZnI_2 — т. пл. 446 °С. В находящихся в газовой фазе молекулах ZnI_2 d(Zn—F) = 181 пм, d(Zn—Cl) = 205 пм, d(Zn—Br) = = 221 пм, d(Zn—I) = 238 пм.

CdF_2 — т. пл. 1100 °С, т. кип. 1758°, мало р. в H_2O; $CdF_2 \cdot 2H_2O$ (к); $CdCl_2$ — т. пл. 568 °С, т. кип. 980 °С; $CdCl_2 \cdot nH_2O$ (к), $n = 1$—4; $CdBr_2$ — т. пл. 567 °С, т. кип. 863 °С; $CdBr_2 \cdot nH_2O$ (к), $n = 2$ и 4; CdI_2 (рис. 3.149) — т. пл. 390 °С. В находящихся в газовой фазе молекулах CdI_2 d(Cd—F) = 197 пм, d(Cl—Cl) = 221 пм, d(Cd—Br) = 237 пм, d(Cd—I) = 255 пм.

Хорошо растворимые соли цинка. $Zn(ClO_4) \cdot 6H_2O$ (к); $ZnSO_4$ (к) — разл. при 740 °С; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (к); $ZnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (к); $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 36 °С; $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (к) — разл. при 100 °С.

Мало растворимые соли цинка. $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$ (к); $Zn_3(PO_4)_2$ — т. пл. 1060 °С; $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (к); $Zn_2P_2O_7$ — т. пл. 1017 °С; $Zn(PO_3)_2$ — т. пл. 872 °С; $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (к); $ZnCO_3$ (к) — разл. при 200 °С; $ZnCO_3 \cdot xZn(OH)_2 \cdot yH_2O$ — выпадает в осадок при действии карбонатов на растворы солей Zn^{+2}; $ZnГ_2 \cdot nZn(OH)_2$, Г = Cl—I, n = 1 и 4, образуются при гидролизе солей Zn^{+2}; $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (к) — ПР = 10^{-9}; α-ZnS — сфалерит, при 1020 °С переходит в β-ZnS — вюртпит, т. пл. 1900 °С (под давлением), возг. при 1185 °С; ZnS (ам) — ПР = 10^{-24}. ZnSe (к) — желтый, возг. при 2000 °С; ZnTe — красный, т. пл. 1239 °С, полупроводник.

Амид $Zn(NH_2)_2$ (ам) — при 200 °С разл. с образованием черного нитрида Zn_3N_2. Фосфид Zn_3P_2 — т. пл. 420 °С, т. кип. 1100 °С. Карбид ZnC_2 (к); указанные соединения при действии H_2O полностью гидролизуются.

Хорошо растворимые соли кадмия. $Cd(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (к); $CdSO_4$ — т. пл. 1000 °С; $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ (к) — реш. содержит окт. $[CdO_4(H_2O)_2]$; $Cd(NO_3)_2$ — т. пл. 350 °С; $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — т. пл. 59 °С; $Cd(CH_3COO)_2$ — т. пл. 256 °С; $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (к).

Мало растворимые соли кадмия. $Cd_3(PO_4)_2$ — т. пл. 1500 °С; $CdCO_3$ (к) — разл. при 300 °С; $CdCO_3 \cdot xCd(OH)_2$ — осадок, образующийся при действии карбонатов на растворы, содержащие Cd^{2+} (р); $Cd(CN)_2$ (к) — разл. при 2000 °С; CdS — α-форма имеет реш. вюртцита, β-форма — сфалерита, т. пл. 1475 °С (под давлением), полупроводник, ПР = 10^{-27}; CdSe — т. пл. 1240 °С (под давлением), реш. вюртцита, полупроводник; CdTe — коричневый, т. пл. 1050 °С, полупроводник.

Амид $Cd(NH_2)_2$ — при 120 °С разл. с образованием черного нитрида Cd_3N_2. Фосфиды Cd_3P_2 (к) — серый; CdP_2 (к) — оранжевый. Арсеиид Cd_3As_2 — серый, т. пл. 721 °С. Карбид CdC_2 (к).

Комплексы: $M_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ (к), анион — тетр., d(Zn—Cl) = 225 пм; $M_2[Zn(CN)_4]$ (к), аниои — тетр., d(Zn—C) = 202 пм, $K_н = 10^{-16}$; $K_2[Zn(NCS)_4] \cdot 3H_2O$, анион содержит тетр. группу $[ZnN_4]$. $Na[Cd(ON)_4]$ (к); $Ba[Cd(OH)_6]$ (к); $K_4[Cd(S_2O_3)_3]$ (к) — $K_н = 10^{-7}$; $M_2[Cd(C_2O_4)_2]$ (к); $M_2[CdCl_4]$ (к), в реш. находятся слои окт. с общими вершинами; $M_4[CdCl_6]$ (к) (M = NH_4, K—Cs), анион окт., d(Cd—Cl) = 253 пм; $M_2[Cd(CN)_4]$ (к) — $K_н = 10^{-18}$.

Кадматы. K_2CdO_2 (к) — в реш. находятся цепи тетр. $[CdO_{4/2}]$, d(Cd—O) = 223 пм; $BaCdO_2$ (к) — желтый.

Ртуть

$w = 0$

Hg (рис. 3.150) — к. ч. = 6, d(Hg—Hg) = 300 пм.

$w = +1$

Галогениды. Hg_2F_2 — желтый, т. пл. 570 °С, при действии H_2O образуются Hg^0, HgO и HF; Hg_2Cl_2 — т. пл. 400 °С (с разл.). ПР = 10^{-18}; Hg_2Br_2 (к) — возг. при 340 °С, ПР = 10^{-23}; в реш. $Hg_2Г_2$ содержатся линейные молекулы Г—Hg—Hg—Г, d(Hg—Hg) = 249—269 пм.

Хорошо растворимые соли ртути(I). $Hg_2(ClO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (к), $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ — т. пл. 70 °С (с разл.).

Малорастворимые соли ртути(I). Hg_2SO_4 (к) — ПР = 10^{-7}, медленно гидролизуется с образованием нерастворимого $Hg_2SO_4 \cdot Hg_2(OH)_2$. Hg_2CrO_4 (к) — красный; $Hg_2C_2O_4$ (к); $Hg(IO_3)_2$ (к) — желтый.

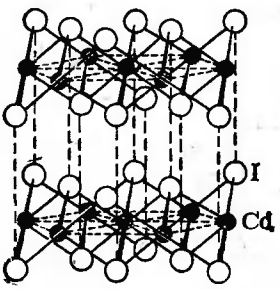


Рис. 3.149. Кристаллическая решетка CdI

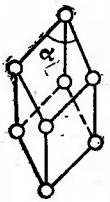


Рис. 3.150. Элементарная ячейка кристаллической решетки ртути; α=70°32'.

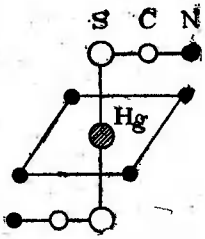


Рис. 3.151. Фрагмент структуры $Hg(SCN)_2$ (к).

$w = +2$

HgO (к) — при нагревании возг., разл. при 400 °С, в реш. находятся плоские зигзагообразные цепи —O—Hg—O—Hg—, d(Hg—O) = 203 пм, ∠OHgO = 179°, ∠HgOHg = 109°.

Галогениды. HgF_2 — т. пл. 645 °С, т. кип. 650 °С, d(Hg—F) = 243 пм; $HgF_2 \cdot 2H_2O$ (к); $HgCl_2$ — т. пл. 280 °С, т. кип. 304 °С, d(Hg—Cl) = 225 пм; $HgBr_2$ — т. пл. 238 °С, т. кип. 322 °С, d(Hg—Br) = 248 пм; HgI_2 (к) — ПР = 10^{-12}; при 131 °С красная тетрагональная форма HgI_2 превращается в желтую ромбическую с т. пл. 259 °С, т. кип. 354 °С, d(Hg—I) = 257 пм. В находящихся в газовой фазе молекулах $HgГ_2$ d(Hg—Cl) = 229, d(Hg—Br) = 241 пм. HgF_2 имеет реш. CaF_2, в реш. $HgГ_2$ [Г = Cl, Br, I (желтая форма HgI_2)] находятся линейные молекулы, в реш. HgI_2 (красная форма) — слои тетр. $[HgI_{4/2}]$.

Хорошо растворимые соли ртути(II). $Hg(ClO_4)_2$ (к); $HgSO_4$ (к) — при нагревании окраска из бесцветной становится желтой, а затем красной, при 500 °С разл. на Hg, SO_2 и O_2; $Hg(NO_3) \cdot H_2O$ (к); $Hg(CH_3COO)_2$ (к) — разл. при 180 °С; $Hg(CN)_2$ (к).

Малорастворимые соли ртути(II). $HgSO_3$ (к); $HgCrO_4$ (к) — красный; $Hg_3(PO_4)_2$ (к); $Hg(SCN)_2$ (к) — разл. при 165 °С, в реш. находятся искаженные окт. (рис. 3.151); HgS (к) — т. пл. 820 °С (под давлением), реш. сфалерита, d(Hg—S) = 253 пм; при 344 °С HgS превращается в красную форму (киноварь), которая возг. при 559 °С, реш. — искаженная структура NaCl, d(Hg—S) = 252 пм; HgSe — черный, т. пл. 799 °С; HgTe — черный, т. пл. 667 °С.

Комплексы. $M_2[HgCl_4]$ (к) — $K_н = 10^{-15}$; $M_2[HgBr_4]$ (к) — $K_н = 10^{-22}$; $M_2[HgI_4]$ (к) — желтые, $K_н = 10^{-30}$; $M_2[Hg(CN)_4]$ (к) — $K_н = 10^{-41}$; $M_2[Hg(SCN)_4]$ — $K_н = 10^{-22}$.

● ● ●

Глава 9

ХИМИЯ *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

9.1. ЛАНТАНОИДЫ

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для лантаноидов (их часто обозначают общим символом Ln) характерна одна степень окисления +3. В этой закономерности имеется два важных исключения: кроме Ce^{+3} часто встречаются Ce^{+4}, для Eu и Yb более характерна степень окисления +2 (хотя известно много веществ, содержащих Eu^{+3} и Yb^{+3}). Из соединений лантаноидов обычны оксиды, нитраты, сульфаты.

2. Природные ресурсы. Лантаноиды встречаются совместно с La и Y, природные источники которых рассмотрены в разд. 8.1. Некоторую аномалию проявляют Eu и Yb. Кроме того, что они

встречаются в природе вместе с другими ГЗЭ (в виде $Э^{+3}$), они сопутствуют (в виде $Э^{+2}$) Ca, Sr, Ba. Суммарное содержание РЗЭ в земной коре составляет 0,016%, на земле их примерно столько же, как и цинка. Наиболее распространены Ce ($4{,}5 \cdot 10^{-3}$%), Nd ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$%), Gd ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$%), наиболее редкие — Ho ($1{,}3 \cdot 10^{-7}$%), Tm ($8 \cdot 10^{-5}$%), Lu ($1 \cdot 10^{-4}$%); Pm в природе не встречается, его изотопы были получены искусственно с помощью ядерных реакций. В добываемой из природных источников смеси РЗЭ около 90% составляют La, Ce, Pr, Nd.

3. Получение. Как уже указывалось, основными источниками РЗЭ являются минералы монацит, фосфориты и апатиты. Выделению РЗЭ предшествует обогащение руды. Для попутного извлечения соединений РЗЭ из фосфатного сырья, идущего на получение удобрений, применяют различные методы, в том числе экстракцию.

Значительные трудности представляет разделение смеси соединений различных РЗЭ. Эти элементы всегда встречаются вместе, и их соединения очень похожи по свойствам. Раньше для разделения их применяли дробную кристаллизацию (основанную на различии в растворимости). Чтобы получить чистые препараты, приходилось проводить тысячи операций по выделению кристаллов. В настоящее время соединения РЗЭ разделяют, пропуская раствор солей РЗЭ через колонну, заполненную катионообменной смолой (в виде гранул). Данный метод основан на различной способности ионов РЗЭ к комплексообразованию, что связано с различием их ионных радиусов r_i, уменьшающихся при переходе от La к Lu вследствие лантаноидного сжатия. С уменьшением r_i возрастает прочность комплексов $Э^{+3}$ с H_2O, поэтому смола хуже адсорбирует находящие в водном растворе гидратированные ионы тяжелых лантаноидов. Степень разделения можно улучшить добавлением в раствор комплексообразователей. Для разделения РЗЭ используют также экстракцию.

Выделить церий из смеси РЗЭ легче; так как в отличие от других РЗЭ он устойчив в виде соединений Ce^{+4}, которые можно получить окислением соединений Ce^{+3} персульфатом. Нитрат Ce^{+4} выделяют из раствора, содержащего Ce^{+4} и Ln^{+3}, экстракцией раствором трибутилфосфата в керосине.

В свободном состоянии лантаноиды выделяют металлотермическим восстановлением LnF_3 или $LnCl_3$. В качестве восстановителя применяют Ca или Mg. Взаимодействие $ЭГ_3$ с кальцием происходит более интенсивно и полно, чем с магнием (при действии последнего образуется сплав Mg — Ln). Однако Mg более летуч, чем Ca, и его можно удалить путем сильного нагревания металла в вакууме. Для получения легких лантаноидов (La — Gd) проводят восстановление $LnCl_3$, для получения тяжелых — LnF_3 (так как $ЭCl_3$ этих элементов летучи). Восстановлением $LnCl_3$ с помощью Ca и Mg нельзя получить Sm, Eu, Yb, так как в этом случае образуется не металл, а низший галогенид $LnCl_2$. Эти металлы

можно получать по реакции:

$$Ln_2O_3 + 2La \xrightarrow{t} La_2O_3 + 2Ln$$

Лантаноиды получают также электролизом расплавов $ЭCl_3$ с добавками NaCl, KCl или $CaCl_2$. Так удобно получать только легкоплавкие Ln. Все Ln можно получать электролизом расплавов с жидким катодом из Zn или Cd. Из полученного сплава удаляют легко летучие Zn или Cd отгонкой в вакууме.

4. Свойства. Ln — серебристо-белые металлы, на воздухе быстро тускнеют, покрываясь пленкой $Э_2O_3$; Ce образует CeO_2. Некоторые свойства лантаноидов указаны в табл. 3.15. Стандартные электродные потенциалы лантаноидов лежат в интервале $-2{,}3 \div -2{,}5$ В; для сравнения напомним, что $\varphi^\circ(Mg^{2+}/Mg) = -2{,}36$ В. Поэтому Ln активно вытесняют водород из воды и растворов кислот.

Строение внешних электронных оболочек атомов большинства Ln $4f^n6s^2$. Таким образом, у большинства лантаноидов происходит «провал» имеющегося у La d-электрона на оболочку $4f$. Этого «провала» нет только у Gd (конфигурация $4f^75d^16s^2$) и у Lu (конфигурация $4f^{14}5d^16s^2$); формирование $4f$ оболочки заканчивается на Yb. Наличие конфигурации f^7 и f^{14} у пар элементов соответственно Eu, Gd и Yb, Lu обусловлено устойчивостью этих конфигураций, отвечающих укомплектованию $4f$-оболочки электронами наполовину и полностью.

РЗЭ иногда подразделяют на две подгруппы: цериевую (La — Eu) и иттриевую (Y, Gd — Lu). Эти группы характеризуют также терминами «легкие» и «тяжелые» лантаноиды. У элементов цериевой подгруппы более выражены металлические свойства.

В виде мелких частиц Ln пирофорны (из сплава Fe + 30% Ce изготовляют «кремни» зажигалок). Они активно взаимодействуют с кислородом, азотом и многими другими элементными веществами. Значения ΔG_f° оксидов и галогенидов Ln весьма велики, поэтому при сильном нагревании Ln вытесняют большинство металлов из их соединений с кислородом и галогенами.

В водных растворах устойчивы ионы Ln^{3+}, а для церия, европия и иттербия, кроме того, Ce^{4+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}. Ионы Ce^{4+} получают окис-

Таблица 3.15. Некоторые свойства лантаноидов

Элемент	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³	Элемент	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³
Ce	798	3467	6,68	Tb	1353	3041	8,23
Pr	935	3212	6,77	Dy	1407	2335	8,54
Nd	1024	3027	7,01	Ho	1460	2700	8,78
Pm	~1035	~3200	7,26	Er	1522	2510	9,05
Sm	1072	1800	7,54	Tm	1545	1727	9,31
Eu	826	1439	5,26	Yb	816	1193	6,97
Gd	1312	3000	7,90	Lu	1660	3315	9,84

лением Ce^{3+} сильными окислителями, Eu^{2+}, Yb^{2+} — восстановлением Eu^{3+}, Yb^{3+} цинком в кислом растворе. Степень окисления +2 у Eu самая устойчивая. Стабильность Ce^{4+} обусловлена тем, что этот ион имеет конфигурацию атома ксенона, а Eu^{2+} и Yb^{2+} соответственно $4f^7$ и $4f^{14}$. Соединения Ce^{+4} похожи на соединения Zr^{+4} (в водном растворе и те, и другие подвержены гидролизу); соли Eu^{2+} обычно изоморфны солям Sr^{2+} и Ba^{2+}.

Гидроксиды лантаноидов $Э(OH)_3$ практически неамфотерны, их основные свойства медленно уменьшаются при переходе от $Ce(OH)_3$ к $Lu(OH)_3$ (в связи с уменьшением r_i). Гидроксид $Ce(OH)_4$ значительно более слабое основание, чем $Ce(OH)_3$, и он слабо амфотерен; цераты получают сплавлением CeO_2 со щелочами:

$$CeO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t} Na_2CeO_3 + H_2O\ (г)$$

Гидроксиды $Eu(OH)_2$ и $Yb(OH)_2$ — сильные основания, они заметно растворимы в воде [$Eu(OH)_2$ — более сильное основание и лучше растворимо в H_2O, чем $Yb(OH)_2$].

5. Соединения. Лантаноиды взаимодействуют с водородом, образуя гидриды LnH_2 и фазы с бо́льшим содержанием водорода, по составу приближающиеся к LnH_3. Гидриды LnH_2 имеют структуру CaF_2 и они металлоподобны. С водой они реагируют (подобно Ln).

При нагревании Ln легко соединяются с азотом, давая солеподобные нитриды LnN, которые реагируют с H_2O с образованием $Ln(OH)_3$ и NH_3.

Получающиеся при высокой температуре карбиды LnC_2 и Ln_2C_3 также солеподобны. При взаимодействии LnC_2 с H_2O образуется C_2H_2 (с примесью H_2); Ln_2C_3 с водой дают смесь различных углеводородов, в том числе жидких.

Оксиды Ln_2O_3 удобно получать прокаливанием нитратов. Это основные оксиды, они реагируют с кислотами, образуя соли. Интенсивность взаимодействия уменьшается при переходе от Ce_2O_3 к Lu_2O_3:

$$Ce_2O_3\ (к) + 6H^+\ (р) = 2Ce^{3+}\ (р) + 3H_2O\ (ж); \quad \Delta G^\circ = -369\ кДж$$

$$Lu_2O_3\ (к) + 6H^+\ (р) = 2Lu^{3+}\ (р) + 3H_2O\ (ж); \quad \Delta G^\circ = -228\ кДж$$

Оксиды Ln_2O_3 тяжелых лантаноидов с водой практически не реагируют, Ln_2O_3 тугоплавки.

Ионы Ln^{3+} в водном растворе образуют гидратные комплексы $Ln(H_2O)_n$, $n \approx 8$. Гидратированные ионы окрашены: Ce^{3+} — бесцветный, Pr^{3+} — желто-зеленый, Nd^{3+} — красно-фиолетовый, Pm^{3+} — розовый, Sm^{3+} — желтый, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} — бесцветные, Dy^{3+}—бледно-желто-зеленый, Ho^{3+}—коричневато-желтый, Er^{3+} — розовый, Tm^{3+}— бледно-зеленый, Yb^{3+}, Er^{3+}— бесцветные. Ион Ce^{4+} (р) имеет ярко-желтую окраску.

Солн Ln^{3+} почти не гидролизуются поскольку $Ln(OH)_3$ довольно сильные основания. Хорошо растворимые соли (хлориды, нитраты, сульфаты) образуют различные кристаллогидраты. Мало растворимы фториды, карбонаты, фосфаты, оксалаты. Многие соли Ln^{3+} образуют с аналогичными солями щелочных металлов хорошо кристаллизующиеся двойные соли. Раньше их применяли для разделения РЗЭ кристаллизацией.

Из солей Ce^{+4} обычно используют ярко-желтый сульфат $Ce(SO_4)_2$, получаемый растворением CeO_2 в H_2SO_4. Из водного раствора при комнатной температуре выделяется кристаллогидрат $Ce(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Сульфат церия(IV) — сильный окислитель, $\varphi^\circ_{Ce^{3+}/Ce^{4+}} = 1{,}61$ В; в водном растворе он восстанавливается до Ce^{3+}. Эту реакцию используют в аналитической химии [цериметрия — титрование восстановителей раствором $Ce(SO_4)_2$].

6. Применение. Лантаноиды применяют как добавки к различным сплавам. Введение Се в сталь значительно улучшает ее свойства, так как Се связывает растворенную в стали серу и выводит ее в шлак. Из стали, содержащей 6% Се, изготовляют хирургические инструменты. Введение лантаноидов в магниевые сплавы повышает их прочность (из этих сплавов делают детали самолетов и ракет). Оксиды Ln_2O_3, CeO_2 используют как катализаторы и промоторы для катализаторов. Лантаноиды входят в состав многих лазерных материалов, в частности широко применяют лазеры из стекла, содержащего Nd. Пропитка солями Ln углей дуговых ламп для киносъемок сильно увеличивает яркость света.

Дополнение

$w = +2$

Оксиды. SmO, EuO, YbO — реш. NaCl, d(Sm—O) = 249 пм, d(Eu—O) = = 257 пм, d(Yb—O) = 243 пм; EuO — красный, т. пл. 1700 °С, медленно восстанавливает H_2O до H_2.

Сульфаты. $LnSO_4$ мало р. в H_2O; $SmSO_4$ — оранжевый, $EuSO_4$ — бесцветный, изоморфен $BaSO_4$, ПР = 10^{-10}; $YbSO_4$ — желто-зеленый; $LnSO_4$ медленно восстанавливают H_2O до H_2.

$w = +3$

Оксиды и гидроксиды. Ln_2O_3 ~ т. пл. 2000 °С, т. кип. ~4300 °С, цвет аналогичен окраске Ln^{3+} (р); $Ln(OH)_3$ — студенистые осадки, цвет соответствует окраске Ln^{3+} (р), $La(OH)_3$ — ПР = 10^{-19}, $Lu(OH)_3$ — ПР = 10^{-24}.

Галогениды. LnF_3 — т. пл. 1430—1320 °С, т. кип. 2330—2230 °С, мало р. в H_2O; $LnCl_3$ — т. пл. 862—591 °С; $LnBr_3$ — т. пл. 786—667 °С, т. кип. 1580—1410 °С; LnI_3 — т. пл. 761—1048 °С, т. кип. 1405—1210 °С, LnI_3 образуют различные кристаллогидраты.

$w = +4$

Оксиды. CeO_2 — белый, при нагревании становится желтым, реш. CaF_2, т. пл. 2700 °С (под давлением); PrO_2 (к) — темно-коричневый, разл. при 400 °С. $CeO_2 \cdot xH_2O$ — желто-коричневый студенистый осадок, ПР = 10^{-50}.

Фториды. CeF_4 (к) — бесцветный, мало р. в H_2O, разл. при 390 °С; PrF_4 (к) — бесцветный, разл. при 90 °С; TbF_4 (к) — желтый, разл. при 180 °С. LnF_4 реагируют с H_2O при нагревании с образованием LnF_3, HF и O_2.

Соли церия(IV). $Ce(SO_4)_2$ (к) желтый, разл. при 350 °С, р. и H_2O; $Ce(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (к) ($n = 12, 8, 4$) — оранжевые; $Ce(OH)(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (к) — красный; $Ce_2(CO_3)_3(OH)_2$ — красный осадок; $Ce(CH_3COO)_4$ (к) — красный.

Комплексы церия(IV). $K_4[Ce(SO_4)_4] \cdot 2H_2O$ (к) — оранжевый, мало р. в H_2O $M_2[Ce(NO_3)_6]$ (к) — красные; $Na_6[Ce(CO_3)_5] \cdot 12H_2O$ (к) — желтый, к. ч. Ce^{+4} равно 10, все CO_3^{2-} бидентатны.

9.2. АКТИНОИДЫ

Торий, протактиний и уран встречаются в природе (Pa в очень малых количествах). Остальные актиноиды были получены искусственно с помощью различных ядерных превращений *. Наибольший вклад в синтез заурановых элементов внесен двумя большими группами исследователей, работающими в г. Беркли (Калифорния, США) под руководством Г. Сиборга и в г. Дубне (СССР) под руководством акад. Г. Н. Флерова.

Из актиноидов значительное применение имеют лишь Th, U и Pu, хотя использование пока ограничено несколькими важными, но узкими областями. Поэтому кратко рассмотрим химию только этих элементов.

1. Характерные степени окисления и важнейшие соединения. Для тория и плутония характерна степень окисления +4 [ThO_2, $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, PuO_2, PuF_4]; для урана +4 (UO_2, UF_4) и +6 [UO_3, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $UO_2SO_4 \cdot 3{,}5H_2O$, UF_6, Na_2UO_4, K_2UO_4, $Na_2U_2O_7$, $K_2U_2O_3$]; важным соединением является также U_3O_8.

2. Природные ресурсы. Содержание в земной коре составляет: U $4 \cdot 10^{-4}$%, Th $8 \cdot 10^{-4}$%. Уран очень рассеянный элемент. В частности, он всегда содержится в гранитах в количестве около 0,004% (4 г на 1 т). Иногда встречаются месторождения соединений урана, обычно содержащие минералы уранинит $(UO_2)_k(UO_3)_l(PbO)_m$ и клевеит $(U, РЗЭ, ThO_2)_k(UO_3)_l(PbO)_m$. Основным минералом тория является монацит (см. разд. 8.1).

3. Получение. Извлечению урана из руды предшествует ее обогащение. Концентрат, содержащий оксиды урана, обрабатывают H_2SO_4 и MnO_2:

$$UO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow UO_2SO_4 + H_2O$$

$$UO_2 + MnO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow UO_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$$

Полученный сульфат уранила UO_2SO_4 извлекают из раствора экстракцией или с помощью ионообменных смол. В качестве экстрагента обычно применяют раствор трибутилфосфата в углеводородах (гидрированный керосин). Для выщелачивания руды используют также разбавленную HNO_3. В этом случае получают

* Некоторые заурановые элементы (в частности, Pu) образуются в ничтожных количествах в урановых рудах вследствие протекающих в природе ядерных процессов.

нитрат уранила $UO_2(NO_3)_2$. При термическом разложении $UO_2(NO_3)_2$ образуется смесь оксидов UO_2 и U_3O_8. Восстанавливая эту смесь водородом, получают чистый оксид UO_2, который используют непосредственно в ядерных реакторах или перерабатывают в металлический уран и другие соединения.

Металлический уран выделяют металлотермическим восстановлением UF_4 (последний получают действием HF на UO_2 при 500 °C). В качестве восстановителя применяют Ca или Mg:

$$UF_4 + 2Ca \longrightarrow 2CaF_2 + U$$

Процесс ведут в футерованных стальных сосудах. Реакция с Ca весьма экзотермична и в результате образуются расплавленный уран (внизу сосуда) и жидкий CaF_2. После охлаждения получают слиток металлического урана (массой 100 кг и более). Реакция с Mg идет труднее, выделяющейся теплоты недостаточно для расплавления U и MgF_2, поэтому или предварительно нагревают смесь до ~700 °C, или добавляют вещества, реагирующие с Mg с большим выделением теплоты, например $KClO_3$. Магний дешевле кальция и более летуч, его примесь к урану легче, чем примесь Ca, удаляется при нагревании полученного урана в вакууме.

Уран можно получать также электролизом расплава $K[UF_5] + CaCl_2 + NaCl$. Вместо $K[UF_5]$ можно использовать UF_4. Сейчас этот способ в промышленности не применяется.

Мировое производство урана и его соединений составляет порядка 100 тыс. т в год.

Аналогично получают металлический Th. При восстановлении ThF_4 кальцием металл выделяется в виде губчатой массы. Проводят также электролиз расплавов, содержащих ThF_4 или $K[ThF_5]$ и хлориды щелочных металлов. Процесс ведут при 750—800 °C. Глубокую очистку Th осуществляют иодидным методом (см. разд. 8.2). Плутоний образуется в ядерных реакторах из $^{238}_{92}U$ при захвате им нейтронов:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \qquad {}^{239}_{92}U \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow{\beta} {}^{239}_{94}Pu$$

Плутоний извлекают из отработавшего в реакторе урана.

4. Свойства. Th, U, Pu — серебристо-белые твердые металлы, на воздухе они быстро покрываются темной пленкой из оксидов и нитридов. Некоторые их физические свойства указаны в табл. 3.16. Данные элементы радиоактивны, периоды полураспада для $^{232}_{90}Th$, $^{238}_{92}U$ и $^{239}_{94}Pu$ составляют соответственно $1{,}39 \cdot 10^{10}$, $4{,}5 \cdot 10^9$ и 24 360 лет.

Строение внешних электронных оболочек атомов: Th $6d^27s^2$; U $5f^36d^17s^2$; Pu $5f^67s^2$. Таким образом, в атоме Pu происходит «провал» на $5f$-оболочку d-электрона.

Торий, являющийся аналогом Ce, проявляет степени окисления +2, +3 и +4 (две первые редки, последняя — характерна). Стабильность степени окисления +4 связана с тем, что ион Th^{4+} имеет электронную конфигурацию атома Rn. Как уже указано выше,

Таблица 3.16. Некоторые свойства тория, урана и плутония

Элемент	Т. пл., °С	Т. кип., °С	ρ, г/см³
Th	1750	—	11,72
U	1132	3820	19,05
Pu	639,5	3235	19,8

характерными степенями окисления урана являются +4 и +6, последняя представлена большим числом соединений (ион U^{+6} имеет электронную конфигурацию Rn). Плутоний проявляет степени окисления от +3 до +7, чаще приходится встречаться с соединениями Pu^{+4}.

Гидроксид $Th(OH)_4$ является довольно сильным основанием и неамфотерен (гидроксиды всех ранее рассмотренных $Э^{+4}$ были кислотными или амфотерными). Это обусловлено благородногазовым строением иона Th^{4+} и его большим радиусом. Поэтому соли четырехвалентного тория мало гидролизуются.

В водных растворах U^{+6} образует катион UO_2^{2+} — уранил-ион. Известны многие соли уранила, часто приходится иметь дело с хорошо растворимыми в воде нитратом $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и сульфатом $UO_2SO_4 \cdot 3{,}5H_2O$. Гидроксид уранила $UO_2(OH)_2$ амфотерен. Реагируя с кислотами, он образует соли уранила. При сплавлении $UO_2(OH)_2$ со щелочами образуются уранаты $M_2^+UO_4$, в водных растворах получаются диуранаты $M_2^+U_2O_7$.

5. Соединения. В высокодисперсном состоянии Th, U и Pu активно поглощают водород, образуя нестехиометрические металлоподобные соединения, состав которых приближается к $ЭH_3$. Термическое разложение UH_3 можно использовать для получения особо чистого водорода.

При нагревании в присутствии кислорода эти металлы образуют оксиды: бесцветный ThO_2, темно-коричневый UO_2, желто-коричневый PuO_2. Это тугоплавкие соединения, особенно ThO_2 (т. пл. 3220 °С). При более сильном нагревании уран образует темно-зеленый оксид U_3O_8. Формулу этого соединения можно записать $U_2^{+5}U^{+6}O_8$. Рассматриваемые металлы реагируют с кислотами, образуя соли $Э^{+4}$.

При действии на уран избытка F_2 образуется гексафторид UF_6 — бесцветное, легко возгоняющееся кристаллическое вещество (давление его пара достигает 101 кПа при 56,5 °С). Это единственное соединение урана, существующее в газообразном состоянии при низкой температуре, что имеет большое практическое значение, поскольку необходимое для получения атомной энергии разделение изотопов $^{235}_{92}U$ и $^{238}_{92}U$ осуществляют с помощью различных процессов, протекающих в газовой фазе. При растворении в воде UF_6 гидролизуется, образуя UO_2F_2 и HF. Тетрафторид UF_4 получают действием HF на UO_2. С хлором уран образует

темно-зеленый, легко растворяющийся в воде UCl_4. При избытке хлора получается UCl_5, легко диспропорциоиирующий на UCl_4 и UCl_6. При нагревании уран активно взаимодействует с азотом, серой и другими элементными веществами.

Соединения U^{+4} в подкисленных водных растворах легко окисляются с образованием ярко-желтых солей уранила. Гидроксид уранила при нагревании разлагается, образуя желтый оксид UO_3. При действии H_2O_2 на раствор нитрата уранила образуется желтый пероксид урана:

$$UO_2(NO_3)_2 + H_2O_2 + 2H_2O \longrightarrow UO_4 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HNO_3$$

Для реакций с участием $Th^{4+}(p)$ обычно используют нитрат $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ — бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы.

Соединения Th, U и Pu сильно ядовиты. Плутоний, кроме того, опасен из-за его интенсивного радиоактивного излучения.

6. Применение. ThO_2 — наиболее огнеупорный из устойчивых в присутствии воздуха материалов. Это соединение используют также в качестве катализатора. U и Pu являются ядерным горючим. В тепловыделяющие элементы (твэлы) атомных реакторов обычно помещают UO_2, реже — другие соединения или металлический уран.

Дополнение

Сравнительно долгоживущие изотопы зауранових элементов (в скобках — период полураспада): $^{237}_{93}Np$ ($2{,}44 \cdot 10^6$ лет); $^{244}_{94}Pu$ ($7{,}6 \cdot 10^7$ лет); $^{243}_{95}Am$ (7650 лет); $^{247}_{96}Cm$ ($1{,}64 \cdot 10^7$ лет); $^{247}_{97}Bk$ (7000 лет); $^{251}_{98}Cf$ (800 лет). $^{254}_{99}Es$ (480 дней); $^{257}_{100}Fm$ (79 дней); $^{258}_{101}Md$ (53 дня); $^{255}_{102}No$ (3 мин); $^{260}_{103}Lr$ (3 мин).

$w = +3$

Галогениды. UF_3 — фиолетовый, т. пл. 1495 °С, т. кип. 2300 °С; UCl_3 — зеленый, т. пл. 842 °С, т. кип. 1780 °С; UBr_3 — красный, т. пл. 752 °С; UI_3 — черный, т. пл. 680 °С, т. кип. 1750 °С.

$w = +4$

Оксиды и гидроксиды. UO_2 — т. пл. 2880 °С, реш. CaF_2, $d(U—O) = 237$ пм; $U(OH)_4$ — светло-зеленый осадок, $ПР = 10^{-52}$; ThO_2 — т. пл. 3220 °С, т. кип. 4400 °С, реш. CaF_2; $Tx(OH)_4$ — студенистый осадок, $ПР = 10^{-35}$.

Уранаты(IV) $M^{+2}UO_3$ (к) (M = Ca—Ba) — темно-коричневые.

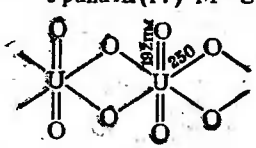


Рис. 3.152. Фрагмент структуры $MgUO_4$(к).

Галогениды. UF_4 — зеленый, т. пл. 1063 °С, т. кип. 1450 °С, $ПР = 10^{-22}$; $UF_4 \cdot 2{,}5H_2O$ (к); UCl_4 — зеленый, т. пл. 589 °С, т. кип. 792 °С; UBr_4 — коричневый, т. пл. 519 °С, т. кип. 766 °С;

UI_4 (к) — черный, разл. при 520 °С; ThF_4 — т. пл. 1100 °С, т. кип. 1680 °С, ПР = 10^{-26}; $ThCl_4$ — т. пл. 770 °С, т. кип. 922 °С; $ThBr_4$ — т. пл. 678 °С, т. кип. 880 °С; ThI_4 — желтый, т. пл. 566 °С, т. кип. 837 °С.

Соли урана(IV). $U(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ (к) ($n = 4$ и 8) — зеленый; $U(CH_3COO)_4$ (к) — зеленый.

Сэндвич $U(C_5H_5)_4$ (к) — красный, разл. при 250 °С. Соли тория(IV). $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ (к), $ThO(CO_3) \cdot 8H_2O$ (к), мало р. в H_2O; $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$, мало р. в H_2O.

$w = +5$

U_3O_8 — разл. при 1450 °С, в реш. $^1/_3$ атомов U находится в окт. окружении атомами O и $^2/_3$ атомов U — в пентагональнобипирамидальном окружении атомами O.

Галогениды. UF_5 — бесцветный, т. пл. 287 °С (α-форма), т. кип. 530 °С, мало р. в H_2O; UCl_5 — красно-коричневый, т. пл. 320 °С, UBr_5 (к) — темно-коричневый, при 80 °С разл. на UBr_4 и Br_2.

Уранаты(V). $LiUO_3$ (к) — фиолетовый; Li_3UO_4 (к) — желтый; Li_7UO_6 (к) — зеленый.

$w = +6$

Оксиды. UO_3 (к) — оранжевый; $UO_2(OH)_2$ (к) — желтый, ПР = 10^{-22}. Уранаты(VI) $nM_2O \cdot mUO_3$ (к) ($n = 1$—2; $m = 1$—6) — желтые, оранжевые или красные, мало р. в H_2O, в реш. $MgUO_4$ содержатся фрагменты, показанные на рис. 3.152. Пероксоуранаты (к), красные: $Na_4[UO_2(O_2)_3] \cdot 9H_2O$; $K_4UO_6 \cdot 6H_2O$; $Na_2U_2O_9 \cdot 7H_2O$.

Соли уранила (к), желтые: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 60 °С, $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — т. пл. 185 °С; UO_2CO_3 — разл. при 500 °С, мало р. в H_2O; $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; $UO_2(C_2O_4) \cdot 3H_2O$ — мало р. в H_2O; UO_2F_2; UO_2Cl_2 — т. пл. 578 °С; $UO_2Cl_2 \cdot 3H_2O$; UO_2Br_2.

Галогениды. UF_6 — т. пл. 64 °С (под давлением), возг. при 57 °С, молекула — искаженный окт., d(U—F) = 198 пм; UCl_6 — темно-зеленый, т. пл. 177 °С, реш. представляет собой искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов Cl, в окт. пустотах которой находятся атомы U, d(U—Cl) = 241—251 пм.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автопротолиз, ионное произведение 279
Аддукты 283 сл.
Азиды 403
Азот
  атом, строение 29, 43, 82, 394
  — характеристики 32 сл., 43
  галогениды 88 сл., 397 сл.
  молекула, строение 105
  — характеристики 58, 89, 106
  оксиды 72, 98, 107 сл., 169, 276, 403 сл., 406 сл.
  получение 393
  применение 411 сл.
  природные ресурсы 392 сл.
  свойства 96, 238, 394 сл.
Азотистая кислота 406 сл.
Азотистоводородная кислота 401 сл.
Азотистый ангидрид 406
Азотноватистая кислота 54, 433
Азотная кислота 72, 97 сл., 210, 282, 407, 409 сл.
Азотный ангидрид 407
Аквамарин 310
Активатор 223
Актиний 50, 496 сл.
Актиноиды 37, 496, 607—611
Акцептор 96
Алебастр 323
Аллотеллуровая кислота 461
Алмаз 148, 169, 334, 355 сл.
Альбит 296
Алюминаты 341
Алюминий
  атом, строение 338
  — характеристики 32 сл.
  борогидрид 349
  галогениды 170, 338 сл., 341, 343, 351, 471
  гидрид 339
  гидроксид 340
  карбид 342, 388
  комплексы 338 сл., 341

Алюминий
нитрат 351, 434
нитрид 341, 433
оксид 169, 340, 343
перхлорат 351
получение 336 сл.
применение 343
природные ресурсы 336
свойства 338 сл., 349
сульфат 342, 351
сульфид 341, 351
фосфид 434
Алюмогидрид 307
Алюмотермия 343
Алюмосиликаты 296, 309, 336, 374
Амальгама 595
Амблигонит 297
Амернций 50, 610
Амидосульфоновая кислота 460
Амидоугольиая кислота 361
Амиды 272, 274, 397, 432
Аммиак 171, 272, 280, 597
жидкий 271 сл.
комплексы 118, 400
молекула, строение 69, 84 сл., 88, 96
— характеристики 70, 72, 88
полученне 395, 432
свойства 396
Аммоний
амальгама 595
бихромат 543
галогеннды 171, 399
гидроксид 250, 253
гидросульфит 455
карбамат 361
нитрат 411
роданид 365, 390
тетраметаванадат 522
тнованадат 526
хромат 543
цианат 389
Аммонолиз 274, 287
Аммофосы 424
Амфнболы 373
Амфолит 254
Амфотерность 254
Анализ
рентгеноструктурный 142 сл.
рентгенофазовый 143
термический 288
физнко-химический 287 сл.
Аиатаз 502, 506
Ангидриды 438
Ангидрои 482
Анизотропия 137
Анортит 309
Антидетонаторы 229
Антимонаты 435
Антимоииды 432
Антимоиил, соли 429, 435
Апатит 412
Аргенаты 590
Аргенит 581
Аргон
атом, характеристики 32, 47
получение 486
применение 488 сл.
свойства 489
содержание в атмосфере 485
Арсенаты 435
Арсениды 432
Арсениты 428 сл., 435
Арсеиолит 435
Арсеиопирит 424
Арсин 72, 427
Асбест 324
Астат 50, 475
Атом(ы) 7
асимметрическне 55
возбужденное состояние 30
масса, определенне 8
многоэлектронные 27 сл.
нормальное состояние 29 сл.
радиус 8 сл., 46 сл.
сродство к электрону 32 сл.
строение 7 сл., 14 сл.
энергия ионизации 31
Атомная
масса 8
теплоемкость 36
Аурипигмент 425
Аустеиит 447 сл.
Аэрозоль 230

Бадделеит 502
Барит 310
Барий
амид 432
ацетат 326
бромат 485
висмутат 435
галогениды 316, 326
гидрид 314, 325
гидроксид 315 сл.
гидросульфид 325, 459
гипохлорит 484
карбид 318, 388
карбонат 319, 326
ксенат 488
купрат 592
надпероксид 325
нитрат 326, 434
оксалат 326
оксид 314, 325
перксеиат 488
пероксид 314 сл., 325
перхлорат 485
получение 311
применение 322

Барий
природные ресурсы 309 сл.
свойства 311 сл., 314 сл.
селенат 461
сульфат 169, 318, 324, 326, 452, 459
сульфиды 325, 459
титанат 324, 511
феррат 569
фосфат 325
хлорат 485
хлорит 484
хромат 326, 543
Белила свинцовые 386
Бензол «неорганический» 334
Бенитоит 373
Берилл 310, 373
Бериллий
атом, строение 82
— характеристики 32 сл., 43
борогидрид 349
галогениды 311, 316 сл., 320 сл., 325
гидрид 314, 325
гидроксид 315 сл., 320
карбиды 318, 388
карбонаты 318 сл., 326
комплексы 320
нитрат 326, 434
нитрид 433
оксалат 326
оксид 314, 322, 325
перхлорат 326
получение 310
применение 322
природные ресурсы 309 сл.
свойства 311 сл., 325
сульфат 326
сульфид 317
Бериллоз 322
Берклий 610
Берлинская лазурь 569
Бисмит 425
Бисмутинит 425
Бихроматы 536 сл., 543
Бишофит 309
Благородные газы
атомы, строение 486
— радиусы 47
получение 486
свойства 486 сл., 489
содержание в атмосфере 485 сл.
Боксит 336
Бор
атом, строение 82, 327
— характеристики 32 сл., 43
галогениды 88, 170, 333, 335, 350 сл., 472
карбид 335, 350
комплексы 329
Бор
нитрид 333 сл., 351, 433
оксид 159, 170, 350
получение 326 сл.
применение 335
природные ресурсы 326
свойства 327 сл., 349
сульфид 333, 351
фосфид 434
Боразин 334
Боразол 334
Боразон 334
Бораны 329
Бориды 335
Борирование 335
Борная кислота 88, 171, 234, 326, 331
Борный ангидрид 326, 330 сл.
Бороводороды 329, 349
Борогидриды 330, 349
Бром 170, 180
атом, строение 474
галогениды 484 сл.
получение 473
применение 483
природные ресурсы 473
свойства 484
Бром (III) 484
Броматы 478
Бромиды 476
Бромистоводородная кислота 282
Бромноватая кислота 478, 480 сл.
Бромноватистая кислота 478
Бронзы 322, 387, 539, 589
Брукит 502
Бура 326, 332

Валентинит 435
Валентность 53, 81 сл., 84 сл.
Валентный угол 58, 66, 68
Ванадаты 519, 521 сл., 525 сл.
Ванадинит 514
Ванадий
атом, строение 516
галогениды 518 сл., 523, 525 сл.
гидроксид 518, 525
бориды 525
карбиды 388, 525
карбонилы 525
комплексы 519, 525
нитриды 525
оксиды 516, 518, 521, 525 сл.
оксогалогениды 519, 524
получение 514 сл.
применение 524 сл.
природные ресурсы 514
свойства 515 сл.
сульфат 519, 525 сл.
сульфид 520, 525
фосфиды 525
сэндвичи 525

Ванадил, соединения 519 сл., 526
«Веселящий газ» 403
Вещество(а)
агрегатные состояния 134 сл.
аморфное 158 сл., 177, 180
амфипротонные 281
диамагнитное 120
нелетучее 240
простое 33
протофильные 281
Висмут
атом, строение 426
галогениды 170, 430
гидроксид 428, 435
нитрат 430, 435
нитрид 287
оксалат 435
оксиды 427 сл., 435
получение 425
применение 432
природные ресурсы 424 сл.
свойства 426 сл.
сульфат 435
сульфиды 430 сл., 435
фосфат 435
Висмут(III) 435
Висмутаты 430, 435
Висмутил, соли 429, 435
Висмутин 427
Висмутовая охра 425
Висмутовый блеск 425
Витерит 310
Вода 439 сл.
молекула, дипольный момент 72
— структура 66, 70, 84 сл., 88, 156
диссоциация 254 сл., 271
диэлектрическая проницаемость 156
жесткость 309
криоскопическая константа 242
тяжелая 465, 467
эбулиоскопическая константа 242
электролиз 435
Водород
атом, строение 14 сл., 20 сл.
характеристики 32 сл.
бромистый 58, 72, 171, 475 сл.
иодистый 58, 72, 475 сл.
молекула 58, 66, 99 сл., 103
— волновая функция 76 сл.
— кривая энергии 78
пероксид 72, 222, 253, 302, 315, 441, 443
полисульфиды 447
получение 462
применение 467
природные ресурсы 462
свойства 463
спектр 10 сл.
фосфорный 415
Водород
фтористый 58, 66, 72, 132, 171, 253, 275, 280, 469 сл.
хлористый 58, 66, 72 сл., 169, 171, 227, 475 сл.
цианистый 253
Водородный показатель 256 сл.
Водяной газ 358
Воздух 200, 392 сл.
Волластонит 309
Волновая функция 19, 21
антисимметричная 78
гибридная 86
симметричная 78
Волновое число 10
Вольфрам
атом, строение 496, 529
галогениды 535 сл.
гетерополисоединения 539 сл.
карбиды 388, 542
карбонил 542
комплексы 535
оксиды 530, 535, 537, 543
оксогалогениды 540
получение 528 сл.
применение 541
природные ресурсы 527
свойства 529 сл., 542
сульфиды 535
Вольфраматы 539
Вольфрамит 527
Вольфрамовая кислота 538 сл., 543
Восстановление 203
Высаливание 239
Выщелачивание 297
Вюртцит 149, 598, 601

Гадолиний 46, 50, 604
Галенит 379, 443
Галит 296
Галлаты 346
Галогенангидриды 333
Галогеноводороды 58, 475 сл.
Галогенораты 553
Галогенохроматы 537
Галлий
атом, строение 345
антимонид 351
арсенид 347, 351
галогениды 346, 351
гидриды 345, 349
гидроксид 346
нитрат 351
нитрид 433
оксид 345 сл., 350 сл.
перхлорат 351
получение 344
применение 349
природные ресурсы 344
свойства 344 сл.

Галлий
сульфат 351
сульфид 350 сл.
фосфид 351, 434
Гафний
атом, строение 504
борид 335, 511
галогениды 509, 513 сл.
гидриды 507
гидроксид 510
карбид 366 сл., 388, 513
комплексы 510
нитрид 511, 513
оксид 513
получение 502 сл.
применение 511 сл.
природные ресурсы 502
свойства 504, 513
Гафнил, соли 507, 514
Гексахлороловяниая кислота 385
Гексахлороплатиновая кислота 576
Гелий
атом, строение 82, 486, 32, 43
молекула, строение 103 сл.
получение 486
применение 489
свойства 486 сл., 489
содержание в атмосфере 485 сл.
спектр 10
Гематит 554
Генераторный газ 358
Германаты 384 сл.
Германиевая кислота 384
Германий
атом, строение 381
галогениды 385, 391 сл.
гидриды 383
гидроксид 384, 391
оксиды 381 сл., 384
получение 379 сл.
применение 387
природные ресурсы 379
свойства 381 сл., 391
сульфиды 386, 391
Германы 73, 383, 391
Германоводород 383
Гидразин 401 сл.
Гидратация 156
Гидраты 157
Гидридоренаты 551
Гидриды 466
Гидрокарбонаты 361
Гидроксиламин 398
Гидроксиламмония соли 398 сл.
Гидроксоаураты 589
Гидроксобериллаты 320
Гидроксогерманаты 384
Гидроксоиндаты 346
Гидроксокупраты 586
Гидроксоплюмбаты 384
Гидроксостаннаты 384
Гидроксотрихлорозолотая кислота 589
Гидроксохромиты 533
Гидроксоциниканаты 596 сл.
Гидролиз 265 сл.
Гидросульфаты 452
Гидросульфиды 445, 459
Гидросульфиты 448 сл.
Гидротеллураты 462
Гидрофосфаты 419
Гипобромиты 478
Гипованадаты 519
Гипоиодиды 478, 484
Гипонитриты 433
Гипофосфаты 434
Гипофосфиты 417, 434
Гипохлориты 478 сл., 483
Гипс 309, 323, 443
Гипсобетон 323
Глет 391
Глинозем 336
Гольмий 46, 50, 604
Гранат 571
Гранит 368
Графит 169 сл., 353 сл.
фторид 354 сл.
Гремучая
кислота 364
смесь 175
Гремучий газ 463
Гринокит 593
Гуанидин 361, 390

Дебаеграмма 143, 155
Дейтерий 464 сл., 467
Декабораны 349
Декаванадаты 522
Деитатность 117
Диаграмма
контурная 24
полярная 23
состояния 288 сл., 291 сл.
Диборан 109, 329 сл., 349
Дигафиил, соли 507, 510 сл., 514
Дигидрофосфаты 419
Диортосиликаты 373
Диполь 71
Дипольный момент 71 сл.
Диспрозий 46, 50, 604
Дитионаты 459
Дитионистая кислота 449
Диураниаты 609
Дифосфин 415
Дифосфорная кислота 419
Дифторамин 433
Дифтордиазин 433
Дифторофосфорная кислота 286
Дифторсилан 390
Дихлордиамминплатина 118
Дихлорсилан 390

Дициан 363
Дицирконил, соли 507, 510 сл., 514
Диэлектрическая проницаемость 71
Доломит 309
Донор 96
Дюраль 343
Дюралюминий 343

Европий 602, 604 сл.

Жавелевая вода 479
Железная окалина 567 сл.
Железняк 527, 554 сл.
Железо
атом, строение 559
галогениды 171, 492, 564, 566 сл., 571 сл.
гидроксид 560, 564, 567, 571 сл.
карбид 398
карбонат 565
карбонил 561 сл., 570
комплексы 562 сл., 565, 568, 570 сл.
нитрат 434
нитриды 433, 559
оксалат 571
оксиды 169, 565, 567, 570
пентадиенил 566
перхлорат 571 сл.
получение 555 сл.
применение 569 сл.
природные ресурсы 554
свойства 556 сл.
сульфат 563, 572
сульфид 565
тетранитрил 406
тетранитрозил 562
фосфиды 434
Железо(II) 562 сл., 571
Железо(III) 566 сл., 572
Жемчуг 309

Закон
Генри 237
Гесса 164 сл.
действия масс 214 сл., 250
периодический Менделеева 33 сл.
постоянства двугранных углов 137
распределения 234
— скоростей 218
Рауля второй 243
— первый 241
разбавления 249
сохранения энергии 161
целых чисел 137 сл.
Эйнштейна для фотоэффекта 17
Заряд эффективный 72 сл.
Золото
атом, строение 584
галогениды 473, 583, 588 сл., 591 сл.
гидроксид 589
Золото
извлечение 583
комплексы 584, 592 сл.
оксиды 189 сл., 590, 592
применение 590
природные ресурсы 581
свойства 410, 583 сл., 590
селенат 593
сульфид 591, 593
сусальное 386
цианид 591, 593
Золото(I) 589, 591
Золото(III) 588 сл., 592
Зонная плавка 379 сл.

Известковое молоко 304
Известковый раствор 323
Известняк 309
Известь
белильная 479
гашеная 324
хлорная 324
Изомерия 54 сл., 118 сл.
Изоморфизм 141
Изополивольфраматы 539
Изополимолибдаты 539
Изотоп 7 сл.
Изотропность 158
Изоциановая кислота 364
Изумруд 310
Ильменит 502
Имиды 397
Индаты 346
Индий
антимонид 347, 351
арсенид 351
атом, строение 345
галогениды 346, 350 сл.
гидриды 345, 349
гидроксид 346
нитрат 351
нитрид 433
оксид 345, 350, 351
перхлорат 351
получение 344, 599 сл.
применение 349
природные ресурсы 344
свойства 344 сл., 349
сульфат 351
сульфид 350, 351
фосфид 351, 434
Индий(I) 347, 350
Индикаторы 256
Инфузорная земля 368
Иод 112, 158, 180
атом, строение 474
галогениды 73, 286, 484
оксофториды 485
получение 473
применение 483

Иод
природные ресурсы 473
свойства 170, 474, 484
Иод(III) 474, 484
Иодаты 478
Иодидная очистка 503 сл.
Иодиды 476
Иодил, соли 474, 485
Иодная кислота 478, 482
Иодноватая кислота 478, 480 сл
Иодноватистая кислота 478 сл
Иодноватый ангидрид 478
Иодометрия 450
Ион(ы) 7, 52
ассоциация 251
изоэлектронные 48
комплексные 117, 259 сл.
Иоиизация 247, 249 сл., 252
Иридий
атом, строение 574
галогениды 579 сл.
гидроксид 580
карбоиилгалогениды 579
карбонилы 578
комплексы 580
оксиды 579, 580
свойства 574 сл., 578
сульфат 580
Иттербий
гидроксид 605
оксид 606
свойства 604
сульфат 235, 606
Иттрий 158
атом, строение 497 сл.
гидриды 499
комплексы 498 сл.
оксид 499, 501
получение 497
применение 500 сл.
природные ресурсы 497
свойства 497 сл.
трихлорид 235 сл.

Кадмий
амид 601
арсеиид 601
атом, строение 594
ацетат 601
галогениды 492, 597, 600
гидрид 596
гидроксид 596 сл., 600
карбонат 601
комплексы 597 сл., 601
нитрат 601
оксид 169, 596, 600
получение 594, 599
природные ресурсы 593
свойства 155, 594 сл., 600
селеиид 601
Кадмий
сульфат 601
сульфид 598 сл.
теллурид 599, 601
фосфат 601
фосфиды 601
цианид 601
Кали едкое 303
Калий
амид 271
аргенат 590
бифторид 470
бихромат 73, 538, 541, 543
борогидрид 349
бромат 485
висмутат 435
галогеииды 66, 235, 308, 399
гексацианотехнат 553
гексацианоферраты 554, 565, 568
гидрид 308
гидрндореиат 551
гидроксид 308
гидроселенат 461
гидросульфат 460
гипобромит 484
дибораиат 110
карбоиат 319, 389
кобальтат 572
минералы 296
надпероксид 302, 307 сл.
иитрат 433
озонид 308
оксид 302
перманганат 208 сл., 549
пернодат 485
пероксид 308
перхлорат 481 сл., 485
полииодиды 484
получение 298
применение 307
ренаты 552 сл., 554
роданид 390
рутенат 581
свойства 32, 43, 112, 158, 171, 299, 308
сульфат 459
сульфиды 458 сл.
тетрацианопалладат 579
феррат 572
фосфид 434
фосфит 434
хлорат 73, 485, 543
цианат 389
цианотитанат 513
Калифорний 610
Каломель 597
Калориметр 164
Кальций
атом, энергия ионизации 32

Кальций
ацетат 326
галогениды 171, 316, 324, 326
гидрид 314, 325, 466 сл.
гидрокарбонат 319
гидроксид 316 сл.
гидросульфид 325, 459
гидросульфит 455
карбид 234, 318, 367, 388
карбонат 319, 326, 361
нитрат 326, 434
оксалат 326
оксид 314, 325, 498
получение 311
применение 323
природные ресурсы 309
свойства 112, 158, 311 сл.
сульфат 73, 169, 318, 326, 452, 459
сульфид 325
фосфат 326
фосфид 434
хлорат 485
хлорит 484
цианид 432
Каолинит 336
Карбамид 361, 389
Карбаминовая кислота 361
Карбиды 365 сл., 388
Карбин 356 сл.
Карбонаты 270, 360
Карбонилы 359 сл., 496
Карбораны 349 сл.
Карборунд 367, 375
Карналлит 296, 309, 321
Кислота Каро 453
Касситерит 140, 379
Катализ 222 сл.
Каучук «неорганический» 422
Квантовая
механика 18
химия 74
ячейка 29
Квантовое число 21, 24 сл.
главное 26
магнитное 26
орбитальное 26
спиновое 27
Кварц 138, 368, 371 сл., 377
Квасцы 141, 336, 342, 452, 513, 534, 541 сл., 554, 567
Керамика 323
Кизельгур 368
Киноварь 593
Кислород
атом, строение 43, 82
— характеристики 32 сл., 43
жидкий 393
получение 315, 436
применение 442 сл.
природные ресурсы 436
Кислород
свойства 112, 436 сл.
фторид 471
Кислота
диссоциация 252 сл.
Льюиса 284
сила 253, 278
по теории протонной 276
— сольвосистем 273
— электронной 283 сл.
Кластеры 494
Клатраты 150
Клаудетит 435
Клевеит 607
Кобальт
атом, строение 559
ацетат 571
галогениды 492, 563 сл., 571
гидроксид 564, 567, 571 сл.
карбонаты 565
карбиды 570
карбонилы 561 сл., 570
комплексы 561 сл., 565, 568 сл., 571 сл.
нитрат 434, 563 сл., 571
нитриды 559
нитрозилы 570
оксиды 565, 567
перхлорат 571
получение 556
природные ресурсы 554 сл.
свойства 556 сл., 570
сульфат 563
сульфид 565
сэндвичи 571
Кобальт(II) 562 сл., 571
Кобальт(III) 567 сл., 572
Кобальтаты 572
Кобальтин 555
Кобальтовый блеск 555
Ковеллин 581
Кокс 355
Колчедан 555, 570
Колумбит 514
Комплекс(ы) 116 сл.
аква- 118
активированный 220 сл.
аммиакаты 118
ацидо- 118
гидратные 126, 158
изомерия 118 сл.
с молекулярным азотом 433
полиядерные 269
разрушение 264 сл.
смешанного типа 118
химические связи 116 сл., 119 сл.
π-Комплексы 130
Комплексообразователь 116
Комплексоны 401
Композиты 366

Конверсия метана 462
Константа
автопротолиза 279 сл.
гидролиза 268
ионизации 249 сл., 252
криоскопическая 242
нестойкости комплекса 259 сл.
основности 278
скорости реакции 215
устойчивости комплекса 259
химического равновесия 195 сл., 199
эбулиоскопическая 242
Контрполярнзация 114 сл.
Концентрация раствора 230 сл.
Координнационная
емкость 117
сфера 116
Координационное число 51, 116
Корунд 336, 340
Коэффицнент
активности 252
нзотонический 246 сл.
распределения 234
Кремневодороды 370
Кремиевые кислоты 372 сл.
Кремиий
амид 287
атом, строение 369
— характеристнки 32 сл.
галогениды 64, 374 сл., 390 сл.
карбид 367, 375
нитрнд 375, 391, 433
оксиды 371
получение 368
применение 376 сл.
прнродные ресурсы 368
свойства 368 сл., 390
сульфиды 375, 391
Крнвая
нагревания 288 сл.
охлаждения 288 сл.
Криогидрат 291
Криолит 336, 341, 472
Криптон 47, 468, 485, 488 сл.
Криптоновая кислота 488
Кристалл 137
дефекты 151 сл.
сингония 140
элементы снмметрии 139 сл.
Кристаллнческая решетка 138, 141
дефекты 151 сл.
типы 144 сл.
энергия 152 сл.
Кристаллические структуры 145 сл.
Кристаллогндраты 158
Кристаллография геометрическая 137
Кристаллосольваты 157
Ксенаты 488, 490
Ксенон
атом, радиус 47
гидроксид 490
оксиды 488, 490
оксофториды 488, 490
прнмеиение 489
свойства 489
содержание в атмосфере 485
фториды 108, 169, 468 сл.
фтороплатинат 487, 490
хлорид 490
Ксеноновая кислота 488
Кубонит 334
Купоросы 452, 554, 587
Купраты 586, 592
Кюрий 610

Лаитан
атом, строение 497 сл.
гидриды 499
гидроксид 498
карбнд 500
комплексы 498 сл.
оксид 498 сл.
получение 497
применение 500 сл.
прнродиые ресурсы 497
свойства 158, 497 сл.
Лантанондное сжатие 49
Лантаноиды 496, 602—607
Латунь 589
Лейкосапфир 343
Леподолит 297
Лед 133 сл., 149, 156
«сухой» 367
Лиат 279
Лиганд 116 сл., 127 сл
Ликвидуса лнния 291
Лимонит 554
Лионнй-ион 278 ел.
Литий
алюмогидрид 339
амид 271
атом, строение 82
характеристики 32 сл., 43
ацетиленид 306
борогидрнд 349
галогениды 169, 308
гидрид 308, 467
гидроксид 303, 306, 308, 316
гидросульфид 304, 459
гипохлорнт 484
нитрат 434
нитрид 304, 433
оксид 302, 308
пероксид 308
перхлорат 73, 485
получение 297
примеяение 307
природные ресурсы 296 сл.

Лнтий
свойства 112, 158, 171, 299, 306, 308, 321
снлициды 306
сульфид 458
уранаты 611
фосфид 434
Лоуренсий 610
Лютеций 46, 49 сл., 604

Магнезиальная смесь 421
Магнезит 309
Магний
атом, характеристнки 32 сл.
ацетат 326
галогениды 316, 326
гндрнд 314, 325
гидроксид 264, 315 сл.
карбиды 318
карбонаты 318 сл.
иитрат 326, 434
нитрнд 317 сл., 433
оксалат 326
оксид 314, 317, 322, 325
пероксид 314, 325
перхлорат 326, 482
получение 310 сл.
применение 322 сл.
природные ресурсы 309
свойства 112, 158, 171, 311 сл., 314 сл., 325
сплавы 322
сульфат 321, 326, 459
сульфид 317, 325
уранат 610
фосфат 326
фосфид 434
Магнетит 554
Малахит 581
Манганаты 549, 553
Маиганин 550
Марганец
атом, строение 545
галогеииды 548, 552 сл.
гидроксиды 547
карбиды 338, 552
карбонат 548
карбонилы 551
комплексы 546, 552
нитрат 548
нитриды 552
оксиды 491, 545 сл., 552 сл.
получение 544
прнменение 550
природные ресурсы 544
свойства 545 сл., 551
сульфат 548, 552
сульфид 552
сэндвичи 552
фосфиды 552
Марганцевые кислоты 544, 548
Массовое число 7
Массикот 391
Матерналы
композиционные 366
углеграфитовые 366
ферромагнитные 120
Медный блеск 581
Медь
арсенит 435
атом, строенне, 584
ацетат 591 сл.
ацетнленид 591
галогениды 492, 584, 586, 591 сл.
гидрид 585, 590
гндроксид 586, 592
карбонат основной 587
комплексы 584 сл., 587
оксалат 592
оксиды 585, 590, 592
нитрат 434, 587, 592
нитрид 591
перхлорат 592
получение 581 сл.
применение 589
природные ресурсы 581
роданид 591
свойства 171, 206, 583 сл., 590
сульфат 146, 169, 453, 591 сл.
сульфид 587, 591 сл.
сульфит 591
фосфат 592
цианид 591
Медь(I) 586, 591
Медь(II) 587, 592
Межъядериое расстояние 57, 66
μ-Мезон 7
Мельхиор 569
Менделевий 610
Метаалюминаты 341
Метаантимониты 428
Метаарсениты 428
Метабораты 331 сл.
Метаборные кислоты 331
Метаванадаты 521
Металлокерамика 323
Металл(ы)
атомный радиус 46
платиновые см. Платиновые металлы
структура 146
щелочноземельные 311, 315, 445, 466
щелочные см. Щелочные металлы
Метатитанаты 509
Метатитановая кислота 509
Метафосфаты 420
Метафосфорная кислота 419
Метахромиты 533
Метацирконаты 509 сл.

Метод
алюмотермический 311
валентных связей (ВС) 83 сл., 103
Гиллепсн 68 сл.
Дебая — Шеррера 143
«закалки равновесия» 197
молекулярных орбиталей (МО) 99 сл., 107, 121, 127
МО ЛКАО 100
наложения валентных схем 94
Рашига 398, 401
Мирабилит 296, 443
Мишметалл 497
Молекула 8, 52
активная 218
дипольный момент 71 сл.
диссоциация 65
ионная 110 сл.
конфигурация 57, 68 сл.
кривая распределения по скоростям 218 сл.
— — по энергии 219 сл.
— энергии 75
момент инерции 65
неполярная 69
полярная 70 сл.
спектр 10, 64 сл.
энергия 75
Молекулярная масса 8, 244 сл
Молекулярные снта 374
Молибдаты 534, 539
Молибден
атом, строение 529
галогениды 532, 534 сл.
гетерополисоединнения 539 сл.
гидроксид 533
карбиды 388, 542
карбонил 542
комплексы 535, 543
оксиды 530, 534 сл., 543
оксогалогениды 534, 540
получение 528
применение 541
природные ресурсы 527
свойства 529 сл., 542
сульфиды 535, 541, 543
Молибденит 527, 544
Молибденовая кислота 538 сл., 543
Моль 8
Монацит 607
Монацитовый песок 497
Моногидрат 451
Моносилан 370
Монопероксониобиевая кислота 523
Монопероксотанталовая кислота 523
Мочевина 361, 367
Мрамор 309
Муллит 378
Мышьяк
атом, строение 426
Мышьяк
галогениды 169 сл., 430
оксид 170, 427
получение 425
применение 432
природные ресурсы 424 сл.
свойства 426 сл.
сульфиды 430 сл., 435
Мышьяковая кислота 429, 435
Мышьяковистая кислота 427 сл.
Мышьяковый ангидрид 427, 429

Надкислота 442
Надпероксиды 302, 438
Надсерная кислота 441, 453 сл.
Натр едкий 303
Натрий
амид 271, 432
арсенат 435
бихромат 543
борогидрид 349
бромат 485
висмутат 430, 435
галогениды 72, 145, 147 сл., 169, 171, 234, 298, 307 сл.
гидрид 308
гидроксид 171, 298, 303 сл., 308
гидросульфат 460
гидросульфид 459
гидросульфит 455
гипобромит 484
гипонитрат 433
гипонитрит 433
гипофосфат 418
гипохлорит 484
дитионит 449, 455
иодат 485
карбонат 305 сл., 361, 389
кристаллическая решетка 146
манганат 553
метафосфаты 434
нитрат 145, 434
нитропруссид 571
оксид 302, 308
ортофосфаты 435
пернодат 140, 485
перксенат 488
пероксид 307 сл.
пероксоуранаты 611
перхлорат 485
пирофосфаты 434
платинат 579
полисульфиды 459
полителлуриты 461
получение 298
применение 306 сл.
природные ресурсы 296
ренат 553
роданид 390
свойства 299, 308

Натрий
селенат 461
селеносульфат 460
силикат 373, 378
сульфат 171, 239, 453, 459
сульфид 458
тетраборат 326, 332
тетратионат 450
тиоселенат 460
тиосульфат 449 сл., 455
фосфид 434
фосфит 434
хлорат 485
хлорит 480, 484
хромат 543
цианат 389
цианид 389
Нейтрон 7, 17, 144
Неодим 50, 485, 604
Неон
атом, строение 82, 32 сл., 43, 47
применение 489
свойства 489
Нептуний 46, 50, 610
Нефелин 140, 336
Неэлектролиты 117
Никелаты 572
Никелин 555, 570
Никель
арсенид 570 сл.
атом, строение 559
галогениды 492, 564, 571
гидроксиды 560 сл., 564, 567, 571
диметилглиоксимат 566
карбонаты 565
карбонил 561 сл.
комплексы 562 сл., 565, 571
нитрат 434, 564, 571
нитриды 559
нитрозилы 570
оксид 565
перхлорат 571
получение 556
применение 569
природные ресурсы 554 сл.
Ренея 569
свойства 556 сл., 570
сульфат 563, 571
сульфид 565
сэндвичи 571
цианид 571
Никель(II) 562 сл., 571
Никель (III) 567 сл.
Ниобаты 522, 527
Ниобиевая кислота 522
Ниобий
атом, строение 516
галогениды 520, 523, 526 сл.
карбид 366, 367, 388, 525
комплексы 524
Ниобий
нитрид 433
оксиды 518 сл., 521, 526 сл.
получение 515
применение 524 сл.
природные ресурсы 514
свойства 515 сл.
сульфид 520
Нитрамид 54, 434
Нитраты 410 сл., 434
Нитриды 397, 433
Нитриты 408 сл.
Нитрозила соли 405, 433
Нитрозиламид 287
Нитрозилсерная кислота 408, 433
Нитрозония соли 433
Нитрония соли 287, 405 сл., 433 сл.
Нитрофоска 424
Нихром 569
Нобелий 610

Озон 66, 72, 108, 169, 436 сл., 443, 552
Озониды 438
Окисление 203
Окислительное число 44
Оксиды 438 сл.
Оксопентахлорохроматы 536
Оксотетрафторохроматы 536
Оксофтороосматы 581
Оксохлоровольфраматы 536
Октациановольфраматы 536
Олеум 451
Оливин 309, 373
Олово
атом, строение 381
галогениды 385, 391 сл., 506
гидрид 383
нитрат 434
оксиды 383 сл., 391 сл.
получение 380 сл.
применение 387
природные ресурсы 379
свойства 155, 170, 381 сл., 391
сульфиды 386, 391
Оловянная кислота 384
«Оловянная чума» 381
Оловянный камень 379
Орбита 22
Орбиталь 122 сл.
гибридизация 87 сл.
гибридная 85
групповая для лигандов 127
молекулярная 102 сл., 127 сл.
разрыхляющая 101
связывающая 101
Ортоборная кислота 331
Ортоводород 465
Ортоклаз 296, 374
Ортомышьяковистая кислота 428
Ортофосфористая кислота 417

Ортофосфориая кислота 252, 418
Ортосиликаты 373
Ортотнтаиаты 509
Ортотитановая кислота 509
Ортоцирконаты 510
Осмий
атом, строенне 574
галогениды 492, 579 сл.
гидроксид 580
карбоннлы 578 сл.
комплексы 579 сл.
оксиды 577, 579 сл.
оксофториды 581
свойства 574 сл., 578
сэндвнчи 579
Осмос 244 сл.
Основание
диссоциацня 253 сл.
Льюиса 284, 399
Миллона 597
сила 278 сл.
по теории протоняой 276
— сольвосистем 273
— электронной 283
Осушители 439 сл.

Палладий
атом, строение 574
галогениды 575 сл., 580
гидроксид 579
комплексы 579 сл.
нитрат 579 сл.
оксид 579 сл.
свойства 574 сл., 578
сульфат 579
сульфид 579
Параводород 465
Парацнан 363
Патроиит 514
Пентабораны 349
Пергидроль 441
Периодаты 478, 482
Периодическая система элементов 33, 36 сл.
Перксенаты 488, 490
Перманганатометрия 549
Перманганаты 549
Перовскит 513
Пероксиды 45, 302, 315, 438, 442
Пероксодисерная кислота 442, 453 сл.
Пероксодиугольнаи кислота 361
Пероксованадаты 523
Пероксовольфраматы 540
Пероксокарбонаты 361, 389
Пероксокислота 442
Пероксомоноугольная кислота 361
Пероксомонофосфорная кислота 442
Пероксониобаты 523
Пероксосерная кислота 453 сл.
Пероксотанталаты 523
Пероксоуранаты 611
Пероксохроматы 536, 544
Перосматы 577
Перренаты 550
Пертехнаты 550
Перхлораты 478, 482 сл.
Перхлорнлфторид 54
Пирит 443, 447, 554, 565
Пированадаты 522
Пирографит 354
Пироксены 363
Пиролнз 354
Пнролюзит 544
Пиросерная кислота 453
Пиросульфаты 453
Пнрофосфаты 424
Пирофосфористая кислота 417, 434
Пирофосфорная кислота 419
Плавиковая кислота 470
Плавиковый шпат 468
Плавление 169, 178, 291 сл.
Платина
атом, строение 574
галогениды 579 сл.
гидроксид 579
карбонилы 578
комплексы 576 сл., 579
оксиды 579 сл.
перхлорат 579
получеийе 573
примеиение 577 сл.
самородная 573
свойства 574 сл., 578
сульфнды 579 сл.
цианид 579
Платиновая черь 574
Платиновые металлы
комплексы 575
получение 573
применеиие 577 сл.
природиые ресурсы 572 сл.
свойства 410, 573 сл.
Плутоиий
атом, строеиие 608
получение 608
применение 610
свойства 50, 608 сл., 610
Плюмбаты 385
Позитрон 7
Позитроиий 7
Полевой шпат 296, 309
Полиалюминаты 341
Поливорные кислоты 326
Полигалогеииды 484 сл.
Поликумулен 356 сл.
Полиморфизм 141
Полиморфиое превращение 114, 170
Полиселеииды 457
Полиселеновые кислоты 461
Поликсилоксаиы 391

Полисульфиды 447, 459
Полителлуриды 457
Полителлуриты 461
Политионовые кислоты 450
Полифосфаты 420, 424
Полифосфорные кислоты 418 сл.
Полихроматы 536 сл.
Поллуцит 297
Полоний
  атом, строение 456
  галогениды 460 сл.
  оксид 457, 461
  оксогидроксид 461
  природные ресурсы 455
  свойства 50, 456 сл.
  сульфат 461
  сульфид 460 сл.
  сульфит 461
Полониты 461
Полупроводники «алмазоподобные» 347, 351
Поляризация 111, 118 сл.
Портландцемент 328
Постоянная
  Планка 12
  Ридберга 11, 15
  силовая 65
  экранирования 36
Потенциал(ы)
  изобарно-изотермический 183
  изобарный 183
  окислительно-восстановительные 192
  электродные стандартные 192
Празеодим 46, 50, 604, 606 сл.
Правило
  Бертолле 263
  Вант-Гоффа 217
  Пти и Дюлонга 35
  Клечковского 40
  Семенченко 236
  Хунда 29, 125
Преципитат 424, 598
Принцип
  Бертло 188
  Вант-Гоффа 244
  Ле Шателье 198
  Паулн 28, 78
  подвижного равновесия 198
Произведение растворимости 257 сл.
Прометий 50, 604
Промотор 223
Протактиний 46, 50, 514 сл.
Протий 464
Протон 7
Процесс(ы)
  высокотемпературные 200
  изменение энергии Гиббса, определение 190 сл.
  изобарный 162 сл.
  изохорный 163
Процесс(ы)
  каталитические 223 сл.
  направление 182 сл., 210 сл.
  необратимый 174
  обратимый 174 сл.
  окислительно-восстановительные 202 сл.
  тепловый эффект 162 сл.
  фактор энтальпийный 181, 185 сл.
  — энтропийный 181, 185 сл.
  экзотермический 162
  эндотермический 162
Псевдогалогены 483
Пьезоэлектрики 324

Равновесие 174 сл.
  ионное 248 сл.
  химическое 198 сл.
Радикалы 52, 99
Радий 50, 308 сл., 311 сл., 318
Радиус
  атомный 46 сл.
  ионный 46 сл., 50
  ковалентный 47
Радон 486, 489
Раствор(ы) 229
  буферные 257
  газообразные 230
  жидкие 230
  идеальные 232
  изотонические 246
  истинные 230
  кристаллизация 289 сл.
  насыщенные 233
  ненасыщенные 233
  неэлектролитов 239 сл.
  пересыщенные 233
  разбавленные 233, 239 сл.
  твердые 141, 177, 230, 292 сл.
  температура кипения 241 сл.
  — отвердевания 242 сл.
  электролитов 245 сл., 249 сл.
Растворимость 233 сл.
  газов 236 сл.
  жидкостей 237 сл.
  солей 235 сл.
  твердых веществ 238
  электролитов 239
Растворитель(и) 280 сл.
  апротонные 278
  диссоциация собственная 279
  дифференцирующие 283
  нивелирующие 282
  протолитические 278
«Рвотный камень» 435
Реактив Несслера 597
Реальгар 424, 435
Ренаты 553
Ренниевая кислота 549 сл.

Рений
атом, строение 545
галогениды 552 сл.
гидроксид 553
карбонилы 551
оксиды 545, 547, 572 сл.
оксогалогениды 553 сл.
получение 545
применение 551
природные ресурсы 544
свойства 545 сл., 551
сульфиды 550, 553
фосфиды 552
Рентгеновское излучение 30
Роданиды 365, 390
Роданистоводородная кислота 365
Роданистый водород 365
Родий
атом, строение 574
галогеннды 579 сл.
гидроксиды 579
карбонил 578
комплексы 579
оксиды 579 сл.
свойства 574, 578
сульфат 580
Ртуть
атом, строение 594
ацетат 602
галогениды 141, 596 сл., 601 сл.
гндрид 596
гндроксид 596
гремучая 364
комплексы 597 сл., 602
нитрат 601
нитрид 287
оксид 596, 602
получение 594
применение 599
природные ресурсы 593
роданид 598, 602
свойства 155, 234, 594 сл., 601
селенид 602
спектр 10
сульфат 601 сл.
сульфид 598, 602
теллурид 602
Ртуть(I) 595, 601
Ртуть(II) 595, 602
Рубидий
амид 271
галогениды 308, 484
гидрид 308
гидроксид 308, 347
надпероксид 308
нитрат 434
озонид 308
оксид 302, 308
пероксид 308
перхлорат 482
Рубидий
получение 298 сл.
природные 296
свойства 43, 112, 299 сл., 308
фосфид 434
Рубин 336, 343
Рутений
атом, строение 574
галогениды 492, 579 сл
гидроксиды 579
оксид 580
карбонилы 578 сл.
комплексы 579 сл.
оксиды 581
свойства 574 сл., 578
сэндвичи 579
Рутил 150, 502, 513

Сажа 355
Самарий 50, 604 сл.
Сапфир 336, 343
Свет, природа и свойства 16
квант 12, 30
Свинец
азид 411
атом, строение 381
арсенит 435
галогениды 385 сл., 391 сл.
гидрид 383
гидроксид 384
карбонат основной 386
оксид 381, 383 сл., 387, 391 сл.
получение 380
применение 387
природные ресурсы 379
селенид 392
свойства 155, 178, 381 сл., 391
сульфат 392, 452
сульфид 386, 391
теллурид 392
хромат 392
фосфат 392
хлорит 484
цианид 392
Свинцовая кислота 384
Свинцовый блеск 379
Сегнетоэлектрики 324
Селен
атом, строение 456
галогениды 460 сл.
оксиды 457 сл., 461
оксофторид 461
получение 455 сл.
применение 458
природные ресурсы 455
свойства 112, 456 сл.
сульфиды 460
Селенаты 458
Селениды 458
Селенилагалогениды 458, 461

Селеннстая кнслота 457, 461
Селениты 457, 461
Селеновая кислота 170, 458, 461
Селеноводород 457
Селенополнтионаты 460
Селеноуглерод 390
Сенармонтит 435
Сера
азотнстая 459
атом, строение 445
— характеристики 32 сл.
галогениды 454, 459
оксиды 64, 66, 169 сл., 447 сл., 450
оксотетрафторид 460
получение 443
применение 454 сл.
природные ресурсы 443
свойства 112, 140, 443 сл.
фтороннтрнды 459
Серебро
арсенат 429, 435, 591
арсенит 429, 591
атом, строенне 584
ацетат 591
ацетнленид 591
бихромат 591
висмутат 435
галогениды 169, 584, 588, 591 сл.
гидрооксид 587
гипоннтрит 433
извлечение 583
иодат 485
карбонат 169, 361, 591
комплексы 591 сл.
«молекулярное» 588
нитрат 588, 591
нитрнд 591
оксиды 587 сл., 592
пернодат 485
перхлорат 485, 588, 591
применение 589 сл.
природные ресурсы 581
роданид 390, 591
свойства 170 сл., 583 сл., 590
селенид 591
селениты 461
сульфат 591
сульфнд 588, 591
теллурид 591
фосфаты 591 сл.
хлорат 485
хлорнт 484
Серебро(II) 588, 592
Серебряный блеск 581
Серная кнслота 98, 280, 282, 451 сл., 455
Сернистая кислота 253, 448
Серный цвет 443
Сероводород 72, 169, 253, 445 сл.
Сероуглерод 63, 361 сл., 367
Сндернт 565, 571
Силаны 370 сл., 390
Снлнкагель 373
Снликаты 309, 372 сл.
Силиконы 376
Снликохлороформ 391
Силнцнды 376
Сильвнн 296
Снльвннит 296
Силы взаимодействия 135 сл.
Сингоння 140
Синнльная кнслота 364
Снталлы 377
Скандий
атом, строенне 497 сл.
ацетилацетонат 501
галогениды 501
гидрнды 499
гидроксиды 498 сл., 501
комплексы 498 сл.
окснд 499, 501
получение 497
применение 500 сл.
прнродные ресурсы 497
свойства 158, 497 сл., 501
сульфнд 501
Слюда литиевая 297
Смальта 563
Смесь
азеотропная 409
изоморфная 293
эвтектическая 289
Сода 305
Солидуса линия 291
Соль(н)
Вокелена 576
гндролиз 265 сл., 269 сл.
двойная 306
днссоциация 254
Жерара 580
каменная 140, 296
кислые 254
кровяная желтая 565
— красная 568
лутео- 55, 568
Магнуса 597
Мора 554, 564
основные 254
Пейроне 577
Руссена 570
сегнетовая 324
средние 254
Туттона 525, 552, 592
Цейзе 130
Сольватацня 156, 232
Сольволиз 274
Состояние(я)
аморфное 158 сл.
агрегатные 134 сл.

Состояние(я)
конденсированное 135
кристаллическое 137 сл.
метастабильное 175
плазменное 135
равновесное 174 сл.
стандартное 166, 175, 179
стеклообразное 159
Спектры 9 сл., 64 сл., 124
Спектральный терм 12 сл.
Спектрограф 9 сл.
Спектрохимический ряд 125
Спин 27, 78
Сплав
Вуда 432
Гейслера 550
Сподумен 297, 373
Сродство
к протону 280 сл.
к электрону 32
Сталь 376, 550, 555, 558 сл.
Станнан 391
Станнаты 385
Стекло 159, 371, 373, 377
Стеклографит 354
Стереохимия 55
Стибин 427
Стронцианит 310
Стронций
ацетат 326
галогениды 316, 326
гидрид 314, 325
гидроксид 315 сл.
карбид 318
карбонат 319, 324, 326
нитрат 326
оксалат 326
оксид 314, 324 сл.
пероксид 325
получение 311
природные ресурсы 309 сл.
свойства 158, 311 сл., 325
сульфат 169, 318, 326, 452
фосфат 326
хромат 326
Сулема 597
Сульфамид 287, 460
Сульфанура галогениды 460
Сульфаны 447
Сульфаты 452 сл., 459
Сульфиды 446 сл., 458
Сульфиты 448
Сульфурила галогениды 454, 460
Суперфосфат 423 сл.
Сурик 379, 383, 387
Сурьма
атом, строение 426
галогениды 275 сл., 430
гидроксид 428
оксиды 427 сл., 435
Сурьма
получение 425 сл.
применение 432
природные ресурсы 424 сл.
свойства 50, 158, 426 сл.
сульфиды 430 сл., 435
Сурьмяный блеск 425
Суспензия 230
Сфалерит 148, 443, 593, 598, 601
Сэндвичи 131, 566

Таллий
атом, строение 345
ацетат 350
бихромат 350
галогениды 346 сл., 350 сл.
гидриды 349
гидроксид 346 сл., 350
карбонат 350
нитрат 350
нитрид 287
нитрит 350
оксиды 345 сл., 350 сл.
перхлорат 350
получение 344
природные ресурсы 344
свойства 170, 344 сл., 349
сульфид 350 сл.
фосфаты 350
хромат 350
Таллий(I) 347, 350
Таллий(III) 346 сл., 351
Тальк 309, 324
Тантал
атом, строение 516
борид 335
галогениды 520, 523, 526 сл.
гидроксид 526
карбид 366 сл., 388, 525
комплексы 524
оксиды 518 сл., 521, 527
оксобромид 524
получение 515
применение 524
природные ресурсы 514
свойства 515 сл.
сульфид 520
Танталаты 522, 527
Танталит 514
Танталовая кислота 522
Теллур
атом, строение 456
галогениды 458, 460 сл.
оксиды 457 сл., 461
получение 455 сл.
природные ресурсы 455
свойства 112, 170, 456 сл.
сульфид 460
Теллураты 458, 462
Теллуриды 458

Теллуристая кислота 457, 461
Теллуриты 457
Теллуровая кислота 458, 462
Теллуроводород 457
Температура
кипения раствора 241 сл.
отвердевания раствора 242 сл.
растворения критическая 235
Теория
Бора 14 сл.
Бора — Зоммерфельда 15 сл.
кислот и оснований 270 сл., 283 сл.
координационная 117
кристаллического поля 121 сл., 127
поля лигандов 121
растворов Менделеева 156 сл.
резонанса 94
Теплота
гидратации 157 сл.
нейтрализации 170
образования 165 сл., 168 сл., 172 сл.
парообразования 168 сл.
плавления 169
растворения 171 сл., 232
сгорания 165 сл., 168, 172 сл.
Тербий 46, 50, 604, 607
Терм, основной 31
Термит 175
Термохимия 162
Тетраборан 329 сл., 349
Тетрабораты 331 сл.
Тетраванадаты 519
Тетраванадиевая кислота 519
Тетраметафосфорная кислота 420
Тетрафосфорная кислота 420
Тетрафториодная кислота 485
Тетрахлорозолотая кислота 588
Тетрахроматы 538, 543
Тетрацианоплатиновая кислота 577
Тефлон 472
Технециевая кислота 549
Технеций
атом, строение 545
галогениды 553
карбид 552
карбонилы 551
оксиды 547, 553
оксогалогениды 553 сл.
получение 545
свойства 545 сл., 551
сульфиды 550, 552
сэндвичи 552
Тиокарбонаты 362
Тиомочевина 390
Тионила галогениды 454, 459
Тиосерная кислота 449
Тностаннаты 386
Тиоугольная кислота 362, 390
Тиохромиты 534
Титан
атом, строение 504
борид 511
галогениды 505 сл., 508 сл., 513 сл.
гидриды 507
гидроксиды 507 сл.
карбид 388, 511 сл.
комплексы 505, 510
нитрат 434, 514
нитрид 169, 433, 511 сл.
оксиды 493 сл., 502, 506 сл., 512 сл.
перхлорат 514
получение 502
применение 511 сл.
природные ресурсы 502
свойства 504, 513
сульфат 513 сл.
сульфид 508, 511
сэндвичи 513 сл.
фосфиды 434
Титанил, соли 507, 511, 514
Титановые кислоты 509
Титаномагнетит 502
Торий
атом, строение 608
галогениды 485, 611
гидроксид 609 сл.
карбид 388
нитрат 610
оксид 609 сл.
получение 610
свойства 608 сл.
содержание в земной коре 607
Тортвейтит 373, 497, 502
Тремолит 373
Триборин-триимид 334
Триметафосфорная кислота 420
Триметилбор 88
Трисилиламин 369 сл.
Трисилоксан 391
Тритий 307, 464 сл.
Трифенилметан 52
Трифосфонитрилхлорид 422 сл.
Трифторсилан 391
Трихлорсилан 391
Трихроматы 538, 543
Тулий 46, 50, 604
Турнбуллева синь 568

Угарный газ 357
Углерод
атом, строение 82, 86 сл., 352
— характеристики 32 сл., 43
высокодисперсный 355
галогениды 63 сл., 362 сл., 367
диаграмма состояния 355 сл.
диоксид 64, 66, 92, 106, 169, 171, 238, 360, 367, 389
оксид 95 сл., 127, 169, 177, 357 сл., 478, 576

Углерод
оксохлорид 359
применение 366
природные ресурсы 352
свойства 352 сл., 357 сл.
сульфооксид 359, 390
Углеродная единица 8
Уголь активный 355, 366
Угольная кислота 253, 360
Уравнение
Аррениуса 218
Брегга — Вульфа 142
Вант-Гоффа 198
кинетическое 215
Ланжевена — Дебая 71
Мозели 35 сл.
Нернста 198
Планка 12
термохимическое 163
Шредингера 18 сл., 21, 74 сл.
Уран
атом, строение 496, 608
галогениды 609 сл.
гидроксид 610
карбид 388
оксиды 609 сл.
получение 607
применение 610
свойства 608 сл.
содержание в земной коре 607
фосфиды 434
Уранаты 609 сл.
Уранила соединения 412, 609 сл.
Уранинит 607

Фаза 164
Фазовые переходы 164, 169 сл., 178
Файалит 571
Ферраты 569, 572
Ферриты 567
Ферротитан 412, 511
Ферроцен 130, 566
Фермий 610
Фианиты 512 сл.
Флинтглас 377
Флуорит 150, 468
Фосген 359
Фосфаты 419
Фосфиды 423, 434
Фосфин 72, 415
Фосфиты 417, 434
Фосфонитрилхлорид 422
Фосфония соли 415, 434
Фосфор
атом, строение 414
— характеристики 32 сл.
галогениды 64, 421 сл.
кислоты 416 сл.
оксохлорид 421 сл.
получение 412
Фосфор
применение 423 сл.
природные ресурсы 412
свойства 412 сл.
сульфиды 423
Фосфористая кислота 434
Фосфористофосфорная кислота 418
Фосфористый ангидрид 415 сл.
Фосфорит 412
Фосфорная кислота 98, 418
Фосфорноватая кислота 417 сл., 434
Фосфорноватистая кислота 416 сл., 434
Фосфорный ангидрид 415 сл., 423
Фотон 16
Фотохимические реакции 220
Фотоэффект 16 сл.
Франций 50, 296, 300
Фреоны 363
Фтор
атом, строение 82, 468
— характеристики 32 сл., 43
оксид 72
получение 468
применение 472
природные ресурсы 468
свойства 468 сл.
Фторалюминаты 341
Фторапатит 468, 472
Фторборная кислота 333
Фториды 470 сл.
комплексные 286 сл.
Фтористоводородная кислота 133, 470, 472
Фторноватистая кислота 484
Фторобернлаты 321
Фторокремневая кислота 375, 378
Фторомолибдаты 536
Фтороникелаты 572
Фторонататы 553
Фторосиликаты 375
Фтороскандаты 499
Фторофосфорные кислоты 286, 435
Фторсульфоновая кислота 460

Халькогениды 513
Халькозин 581
Халькопирит 581, 591
Хелаты 400 сл.
Химическая
кинетика 213
термодинамика 161
Химическая связь 57 сл.
«банановая» 110
водородная 131 сл.
донорно-акцепторная 95
двойная 89
длина 57, 60
ионная 68, 110 сл.
в комплексах 119 сл., 161 сл.

Химическая связь
ковалентная 68, 74 сл.
одинарная 89 сл.
полярная 115 сл.
тройная 89
энергия 59 сл.
δ-связь 89 сл.
π-связь 89 сл.
σ-связь 90
Химические реакции
гетерогенные 213
гидролиз 265 сл.
гомогенные 213
дисмутации 208
диспропорционирования 208
изменение энергии Гиббса 190 сл., 197 сл.
— энтропии 178 сл., 186 сл.
коммутации 208
Марша 427
молекулярность 216 сл.
нейтралнзации 262
одностадийные 214
окислительно-восстановительные 202 сл., 207 сл.
обменные 261 сл.
параллельные 216
порядок 216 сл.
последовательные 216
скорость 213 сл.
сложные 214
сопряженные 216
тепловой эффект 165, 168
транспортные 338
цепные 227 сл.
элементарные 214
энергия активации 222
Химическне соединения
амфотерные 254
комплексные см. Комплексы
кремнийорганическне 376, 378
межгалогенные 482 сл.
нестехиометрические 152
Химический(е) элемент(ы) 7
переходные 37
редкоземельные 497, 603
d-элемеиты 41, 126 сл., 491 сл.
f-элемеиты 41, 602 сл.
p-элементы 41, 466 сл.
s-элементы 41, 466 сл., 496
Хлор
атом, строение 64, 474
— характеристики 32 сл.
галогениды 484 сл.
оксиды 477
оксофториды 485
получение 473
применение 483
природные ресурсы 473
свойства 473 сл., 484
Хлорамин 433
Хлораты 478
Хлориды 173, 476
Хлорилоксофторид 54
Хлористая кислота 478, 480
Хлористоводородная кислота 282
Хлориты 478, 480, 484
Хлорная кислота 282, 478, 481
Хлорноватая кислота 478, 480 сл.
Хлорноватистая кислота 478 сл.
Хлорноватистый ангидрид 476 сл.
Хлорный ангидрид 477
Хлорсерная кислота 451
Хлорсульфоновая кислота 451
Хром
атом, строение 529
ацетат 531 сл., 543
борнды 335
галогеиинды 73, 531, 533, 535, 542 сл.
гидроксиды 530 сл., 533, 542
карбиды 388, 542
карбонил 542
комплексы 119, 125, 531 сл., 542 сл.
нитрат 543
нитрид 433, 542
нитрозил 542
оксиды 530 сл., 542 сл.
оксофторид 544
пероксид 540, 544
перхлорат 542
получение 527 сл.
применение 541
природные ресурсы 527
свойства 529 сл., 542
сульфат 542
сульфид 534, 543
сульфит 542
сэндвичи 542
фосфиды 434
Хроматы 534, 536 сл., 543
Хромилгалогениды 537 сл., 540, 543
Хромовый ангидрид 536 сл.
Хрусталь 377

Царская водка 332, 410
Цезий
амид 271
аргенат 590
галогениды 66, 72, 146 сл., 169, 308 484
гидрид 308
гидроксид 303, 308
надпероксид 308
нитрат 434
озонид 308
оксид 302, 308
пероксид 308
перхлорат 482
полисульфиды 459

Цезий
получение 298 сл.
применение 307
природные ресурсы 296
свойства 43, 112, 158, 299 сл., 308
Целестин 310
Цемент 323
Цеолиты 374, 378, 440
Церий
галогениды 607
гидроксид 605
оксид 606
сульфат 606
свойства 46, 49 сл., 604
Цианамид 389 сл.
Цианаты 389
Цианиды 364, 367
Циановая кислота 364
Цинк
амид 601
атом, строение 594
ацетат 600
галогениды 73, 492, 597 сл., 600
гидрид 596
гидроксид 253, 596 сл., 600
карбид 601
нитрат 600
комплексы 597 сл., 601
оксид 196, 596, 600
получение 593 сл.
применение 599
природные ресурсы 593
свойства 594 сл., 600
селенид 601
сульфат 169, 600
сульфид 149, 458, 598 сл.
теллурид 601
фосфат 601
фосфид 434, 601
Цинкаты 597
Цинковая обманка 593
Циркон 502
Циркониевая кислота 509 сл.
Цирконий
атом, строение 504
бориды 511
галогениды 508 сл., 513 сл.
гидриды 507
иодат 485
карбид 388, 511 сл.
комплексы 510
нитрид 433, 511, 513
оксид 509, 512
получение 502 сл.
применение 512
природные ресурсы 502
свойства 504, 513
сульфид 511
Цирконил, соли 507, 510 сл., 514
Число Авогадро 8
Чугун 376, 555 сл., 558

Шеелит 527
Шпинели 309, 341, 533

Щелочные металлы
амиды 271
атомы, строение 146, 300
ванадаты 525
галогениды 304, 308
гидриды 308, 466
гидроксиды 303, 308
гидросульфиды 445
ксенаты 488
купраты 590, 592
надпероксиды 302, 308
нитраты 411
нитриды 304
иитриты 409
озониды 308
оксалаты 389
оксиды 308
пероксиды 302, 308
полисульфиды 304, 447
применение 306 сл.
свойства 299 сл.
сульфиды 304
ферриты 567
Щелочь 303

Эвтектика 289
Эйнштейний 610
Эквивалент
восстановительный 207
окислительный 207
Экстракция 234
Электрод
водородный 192
стеклянный 257
Электролиты 239, 248, 250 сл.
Электролитическая диссоциация 246 сл. 251 сл., 259 сл., 279
Электрон(ы) 7, 13, 15, 22, 27 сл.
вырожденное состояние 27
дифракция 17
неподеленные пары 69
момент импульса орбитальный 26
— — собственный 27
спаренные 81
спин 27, 78
Электронная
оболочка 29, 39 сл.
плотность 19, 22
Электронное облако 22 сл.
Электронный
газ 145
слой 28, 39 сл.
Электронограмма 63
Электронограф 17, 62 сл.

Электронография 62 сл., 144
Электроотрицательность 66 сл., 115 сл.
Электропроводность 245 сл.
Элемент
гальванический 190, 192
топливный 192
химический см. Химический элемент
Эльбор 334
Эмульсия 230
Энергетический уровень 13, 28
расщепление 122, 124
Энергия
активации 219 сл.
атомизации 59
внутренняя 161
Гиббса 182 сл., 187, 189, 193 сл.
— образования соединений 184
ионизации 31, 35, 41 сл.
кристаллической решетки 152 сл.
химической связи 59 сл., 66
электрона 5, 12 сл., 28
Энтальпия 162 сл.
образования 166 сл.
Энтропия 176 сл., 185
сгорания 166
изменение в равновесном процессе 182
— при растворении 231 сл.
— в реакции 178 сл., 186 сл.
Эрбий 46, 50, 604
Этилендиаминтетрауксусная кислота, натриевая соль 401
Эффект
Зеемана 10
индукционный дополнительный 113
проникновения электронов к ядру 42
Тиндаля 230
хелатный 401
Штарка 10
Яды каталитические 223, 226
Ячейка элементарная 138

● ● ●

МИХАИЛ ХРИСТОФОРОВИЧ КАРАПЕТЬЯНЦ
СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ ДРАКИН

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редактор Л. Н. ЛАРИЧЕВА
Художник В. Г. ДУДАРЕВ
Художественный редактор Н. В. НОСОВ
Технический редактор В. М. СКИТИНА
Корректор Т. В. СМИРНОВА

ИБ № 978

Сдано в наб. 18.02.81. Под. к печ. 14.10.81. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 39,5+0,25 п. л. форзац. Усл. кр.-отт. 39,938. Уч.-изд. л. 44,58. Тираж 77 000 экз. Заказ № 1028. Цена 1 р. 60 к. Изд № 1795.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 13

Набор выполнен на автомате НА-240 с перфоленты, изготовленной системой «Онега».

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л—52, Измайловский проспект, 29.